

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE ADI TRATADA SUPERFICIALMENTE MEDIANTE LA APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS PVD DE BAJA TEMPERATURA

Diego A. Colombo¹⁻², María D. Echeverría¹⁻², Juan M. Massone²

¹ Grupo Tecnología Mecánica, ² División Metalurgia INTEMA
Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de Mar del Plata
J.B. Justo 4302, (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina
E-mail (autor de contacto): diegocolombo@fi.mdp.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se aplican recubrimientos PVD de TiN y CrN sobre ADI y se analiza la influencia del material del recubrimiento sobre las propiedades mecánicas del producto ADI recubierto. Se analiza también, el efecto del proceso de deposición sobre la microestructura de los sustratos. Los recubrimientos se aplican en un reactor industrial mediante la técnica de plateado iónico con arco catódico, utilizando parámetros de proceso específicamente seleccionados para este material. Se determinan fases presentes, orientación preferencial, topografía superficial, espesor de película, dureza, tensiones residuales, adherencia y coeficiente de fricción de las muestras recubiertas. Además, se determina la cantidad de austenita retenida presente en los sustratos antes y después de las deposiciones.

Los resultados obtenidos muestran que los recubrimientos de TiN y CrN aplicados sobre muestras de ADI a una temperatura de 300°C y con tiempos de deposición de hasta 180 min presentan muy buenas características en cuanto a espesor de película, dureza, tensiones residuales y adherencia, sin producir deterioro de la microestructura ausferrítica. Los procesos de deposición modifican la topografía superficial de las muestras, produciendo un aumento de la rugosidad media. Las muestras recubiertas con TiN presentan mayores durezas y tensiones residuales. Las muestras sin recubrir y recubiertas con TiN muestran coeficientes de fricción similares, mientras que las muestras recubiertas con CrN coeficientes significativamente inferiores. Los ensayos de deslizamiento no produjeron la fractura y/o delaminación de los recubrimientos en ningún caso.

Palabras clave: ADI, recubrimientos PVD, TiN, CrN, propiedades mecánicas, coeficiente de fricción.

INTRODUCCIÓN

La fundición de hierro con grafito esferoidal (FE) ha extendido su campo de aplicación en la producción de componentes mecánicos, desde su introducción en el mercado en la década de 1950, debido a los costos de producción relativamente bajos y a la amplia gama de propiedades mecánicas que es posible obtener a través de un adecuado ajuste microestructural, tanto en estado bruto de colada como por medio de tratamientos térmicos.

Uno de los tratamientos térmicos más desarrollados en los últimos años es el austemperado, con el que se obtienen las denominadas fundiciones esferoidales austemperadas (ADI). Estas han abierto caminos para la aplicación de las FE en nuevos y promisorios mercados, como en la producción de piezas de muy alta resistencia, debido a sus ventajosas características respecto a los aceros aleados, fundidos o forjados, como son su menor costo y peso, mayor flexibilidad en el diseño de piezas, buen comportamiento a la fatiga, y comparables resistencias a la tracción y al desgaste.

La microestructura de ADI esta formada por una mezcla fina de ferrita acicular y austenita metaestable, de alto carbono. La austenita, queda retenida a temperatura ambiente debido a que el crecimiento de la ferrita bainítica incrementa el contenido de carbono de la austenita adyacente, disminuyendo su temperatura de inicio de la transformación martensítica (Ms) por debajo de la temperatura ambiente. La austenita retenida puede disminuir su energía, transformándose en una mezcla de ferrita y carburos, si se le da suficiente temperatura y tiempo, deteriorándose de este modo las propiedades mecánicas del material.

Por otra parte, es ampliamente sabido que el comportamiento de piezas sometidas a desgaste, fatiga y/o corrosión depende fuertemente de las características de la superficie, principalmente dureza, rugosidad, coeficiente de fricción y tensiones residuales, todas mejorables mediante tratamientos superficiales. Los tratamientos superficiales se refieren tanto a la modificación de las capas superficiales de un material,

alterando su microestructura o composición química, como a la aplicación de un recubrimiento, generalmente de un material diferente al del material base (sustrato).

Un medio efectivo para mejorar las propiedades de superficie de piezas tratadas térmicamente consiste en la aplicación de recubrimientos duros en capas muy delgadas por deposición física en fase vapor (PVD). La baja temperatura del proceso PVD (250 a 500°C) y los relativamente cortos tiempos de exposición, respecto a otros tratamientos superficiales, propicia su empleo sobre piezas de ADI sin deteriorar su microestructura.

Los materiales que constituyen los recubrimientos duros tienen composición cerámica, entendiendo por composición cerámica las distintas fases de óxidos, nitruros o carburos de metales de transición y también de aluminio, boro y silicio. La finalidad principal de los recubrimientos duros es proporcionarle al material tratado mayor dureza y resistencia al desgaste. Sin embargo, también pueden aportar otras propiedades de gran importancia, para aplicaciones específicas, como disminuir el coeficiente de fricción, aumentar la resistencia a la corrosión, introducir propiedades ópticas en la superficie recubierta o producir colores o texturas con finalidad decorativa.

Los recubrimientos duros más ampliamente desarrollados y comercializados son el nitrato de titanio (TiN) y el nitrato de cromo (CrN). El TiN posee alta resistencia al desgaste y se utiliza principalmente en herramientas de corte, en insertos quirúrgicos dada su biocompatibilidad y como recubrimiento decorativo por su color dorado. El CrN posee buena resistencia al desgaste además de una elevada resistencia a la corrosión, y se utiliza principalmente en matrices de inyección de materiales no ferrosos y en matrices de estampado, conformado y embutido profundo de chapas.

Los antecedentes bibliográficos referidos a la aplicación de recubrimientos PVD sobre ADI son escasos. La totalidad de los estudios fueron realizados en equipos de laboratorio sobre sustratos de conteos nodulares convencionales (30 a 300 nod/mm²) y austemperados de 360°C. En esos trabajos se utilizaron temperaturas de deposición de hasta 300°C con tiempos menores a los 60 min, sin observar deterioro de la estructura de ADI y se encontró que la aplicación de los recubrimientos produce aumentos de la resistencia a la fatiga y a la corrosión y, fundamentalmente, importantes aumentos de la dureza [1-4]. En estudios más recientes se analizó el comportamiento a la erosión y a la abrasión de FE austemperada a 360°C encontrando que, sólo la realización de un niquelado electroquímico previo a la aplicación del recubrimiento PVD proporciona un mejor comportamiento frente al desgaste por erosión y una reducción del coeficiente de fricción respecto al ADI sin recubrir [5].

Hasta el momento, no existe información sobre la influencia de los parámetros del proceso PVD sobre la microestructura de los sustratos y las propiedades mecánicas del producto ADI recubierto, cuando se utilizan deposiciones a bajas temperaturas en equipos de escala industrial. Por lo tanto, el estudio de estos temas se considera de fundamental importancia para ampliar el campo de aplicación de ADI a componentes donde sus propiedades de superficie deban adecuarse a los requerimientos de comportamiento funcional.

En este trabajo se aplican recubrimientos PVD de TiN y CrN sobre ADI y se analiza la influencia del material del recubrimiento sobre las propiedades mecánicas del producto ADI recubierto. Se analiza también, el efecto del proceso de deposición sobre la microestructura de los sustratos. Los recubrimientos se aplican en un reactor industrial mediante la técnica de plateado iónico con arco catódico, utilizando parámetros de proceso específicamente seleccionados para este material. Se determinan fases presentes, orientación preferencial, topografía superficial, espesor de película, dureza, tensiones residuales, adherencia y coeficiente de fricción de las muestras recubiertas. Además, se determina la cantidad de austenita retenida presente en los sustratos antes y después de las deposiciones.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Material de partida

Se empleó FE producida en un horno de inducción de media frecuencia (3KHz) y 55kg de capacidad, perteneciente a la planta piloto de fundición de la División Metalurgia del INTEMA, siguiendo prácticas convencionales de fusión, nodulización, inoculación y colado en moldes de arena. La carga consistió en arrabio (31%), chatarra de acero (65%) y el resto carburante y FeSi en piedras.

El metal fue fundido y sobrecalentado hasta los 1550°C. La extracción y tratamiento del metal líquido se realizó en dos cucharas. En la primera cuchara se realizó la nodulización, utilizando FeSiMg (6% Mg). La inoculación se realizó durante el traspaso a la segunda cuchara, inoculando en el chorro con FeSi (75% Si).

Se colaron moldes con discos de 70 mm de diámetro y 10 mm de espesor usando un modelo de disposición horizontal diseñado específicamente para este estudio mediante simulación de flujo de fluidos y

solidificación mediante el software MagmaSoft. La composición química (% en peso) del material colado, medida por espectroscopía de emisión óptica con excitación por chispa, resultó: C: 3,35; Si: 2,87; Mn: 0,13; S: 0,015; P: 0,032; Mg: 0,043; Cu: 0,76; Ni: 0,57. CE: 4,30.

Preparación de los sustratos

Los discos fueron mecanizados por torneado para obtener probetas prismáticas de 65 mm de diámetro y 8 mm de espesor, aproximadamente.

Las probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico de austemperado para satisfacer un grado de ADI de alta resistencia mecánica. El ciclo térmico consistió en un austenizado a 910°C durante 120 min, en caja con carbonilla para evitar descarburación, austemperado en baño de sales a temperatura de 280°C durante 90 min y posterior enfriamiento al aire hasta temperatura ambiente.

Finalmente, las muestras tratadas fueron sometidas a un pulido manual con lija al agua de SiC hasta granulometría 220.

Proceso de recubrimiento PVD

Los recubrimientos de TiN y CrN se aplicaron en un reactor industrial mediante la técnica PVD de plateado iónico con arco catódico. Los sustratos fueron previamente desengrasados, limpiados en baño ultrasónico, enjuagados con alcohol isopropílico y secados con aire caliente. Dentro del reactor, se realizó una nueva limpieza de los sustratos mediante un bombardeo iónico. Los parámetros empleados en cada proceso se listan en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros del proceso PVD para TiN y CrN

Proceso	TiN	CrN
Distancia blanco-sustrato [mm]	200	200
Tensión de polarización [V]	-175	-175
Corriente de arco [A]	60	60
Presión de la cámara [Pa]	2	1,5
Temperatura del sustrato [°C]	300	300
Tiempo de deposición [min]	150	180

Caracterización de los sustratos y las muestras recubiertas

Se determinó el conteo nodular promedio de las muestras coladas mediante microscopía óptica y procesamiento digital de imágenes, tomando como valor umbral un diámetro de nódulo de 5 µm. Se determinó la dureza Brinell (187,5 kg) de las muestras tratadas térmicamente. Los valores de conteo nodular y dureza Brinell resultaron 497 nod/mm² y 417 HB, respectivamente.

Se determinaron fases presentes y tensiones residuales mediante difracción de rayos x (DRX). Se empleó radiación K α de Cu y el tubo de rayos x fue operado a una tensión de 40 kV y una corriente de 40 mA. Los diagramas de difracción para identificación de fases en sustratos y recubrimientos fueron registrados en un rango de 2 θ desde 30° hasta 150°, en pasos de 0,02° y con una velocidad de 1 seg/paso.

Se determinó la orientación cristalográfica preferencial de los recubrimientos mediante el cálculo del coeficiente de textura (CT), definido como:

$$CT = \frac{I_n(hkl) / I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_n(hkl) / I_0(hkl)},$$

donde $I_n(hkl)$ es la intensidad relativa medida de un determinado plano cristalográfico (hkl), $I_0(hkl)$ es la intensidad relativa del mismo plano para una muestra patrón y n es el número total de planos analizados. De acuerdo con este método, un valor del coeficiente de textura mayor a uno para un determinado plano cristalográfico indica que existe una orientación preferencial según ese plano.

Con el fin de analizar los efectos del proceso PVD sobre la microestructura de ADI, se realizó la caracterización metalográfica mediante microscopía óptica y se evaluó la cantidad de austenita retenida de las distintas matrices ausferríticas, antes y después de las deposiciones, mediante el procesamiento de los diagramas de DRX utilizando el software PowderCell.

Las tensiones residuales en las muestras recubiertas se determinaron mediante el método del $\sin^2\psi$, asumiendo un estado biaxial de tensiones. Los picos utilizados para realizar las mediciones fueron el TiN (422) y el CrN (422). Se barrieron rangos de 2θ desde 120° hasta 132° para TiN y desde 125° hasta 135° para CrN, en pasos de $0,05^\circ$ y con una velocidad de 5 seg/paso. Los ángulos ψ analizados fueron 0° ; $25,29^\circ$; $37,17^\circ$; $47,73^\circ$ y $58,69^\circ$ para ambos recubrimientos.

Se evaluó la topografía superficial de los distintos sustratos mediante el estudio de la rugosidad media aritmética (R_a). Se utilizó un rugosímetro de contacto con una longitud de medición de 4 mm (cut-off: 0,8 mm).

Se determinó el espesor de película sobre imágenes digitales obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se utilizaron secciones transversales fracturadas en nitrógeno líquido.

Se determinó la microdureza Knoop de las muestras recubiertas utilizando una carga aplicada de 15 g. La medición de las improntas se efectuó sobre imágenes digitales obtenidas mediante microscopía óptica.

La adherencia de los recubrimientos se evaluó utilizando la técnica de indentación Rockwell-C. Ésta técnica consiste en efectuar una serie de indentaciones sobre una muestra recubierta aplicando una carga de 150 kg. Las zonas adyacentes al borde de las improntas se observan a 100 aumentos en un microscopio óptico y el daño provocado a los recubrimientos se compara con un patrón de calidades de adherencia, como el que se muestra en la Figura 1. Los índices HF1 a HF4 representan buena adherencia, mientras que los índices HF5 y HF6 adherencia insuficiente [6].

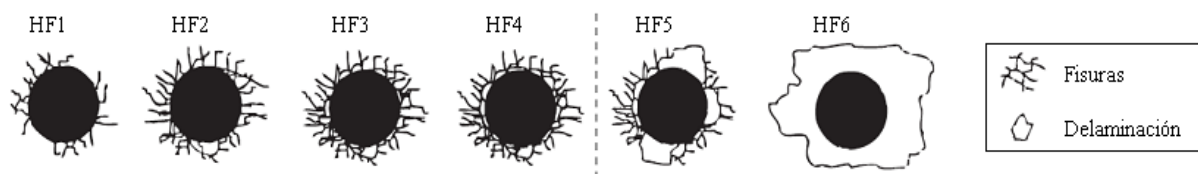


Figura 1. Patrón de calidades de adherencia

Por último, se determinó el coeficiente de fricción de las muestras sin recubrir y recubiertas utilizando un tribómetro pin-on-disk. El ensayo consiste básicamente en hacer deslizar un pin cilíndrico o esférico sobre un disco a una velocidad tangencial v y bajo la acción de una carga normal P , durante una cierta distancia o un cierto número de revoluciones del disco, como muestra esquemáticamente la Figura 2.

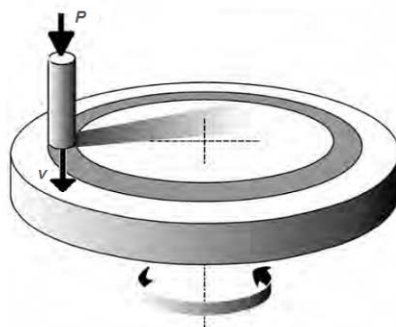


Figura 2. Esquema de un ensayo pin-on-disk

Los ensayos se realizaron bajo condiciones ambientales de temperatura y humedad, utilizando bolillas de acero para rodamientos (AISI 52100) de 6 mm de diámetro como pines, una carga de 10 N, un radio del pin de 25 mm, una velocidad tangencial de 0,3 m/s y una distancia de recorrido total de 2700 m.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Identificación de fases

La Figura 2 muestra los diagramas de difracción de las muestras antes y después de las deposiciones. En los diagramas de las muestras sin recubrir se observan los picos de difracción principales de la fase ferrita (Fe- α) y de la fase austenita (Fe- γ). Los diagramas de las muestras recubiertas no sólo muestran los picos de difracción principales de TiN y CrN, sino que también se revelan algunos de los picos de las fases pertenecientes a los sustratos, debido a que la profundidad de penetración de los rayos x es mayor al espesor de los recubrimientos.

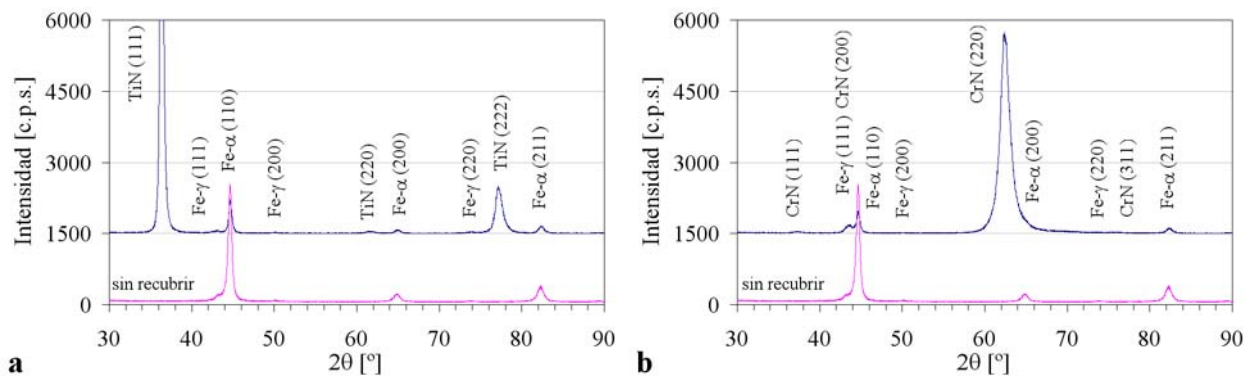


Figura 2. Diagramas de difracción de las muestras antes y después de las deposiciones: (a) ADI-TiN, (b) ADI-CrN

La Figura 3 muestra los coeficientes de textura de los recubrimientos de TiN y CrN. Los coeficientes reportados corresponden a los tres picos más intensos. Puede notarse que las películas de TiN y CrN crecieron con una orientación preferencial de los planos (111) y (220) paralelos a la superficie, respectivamente.

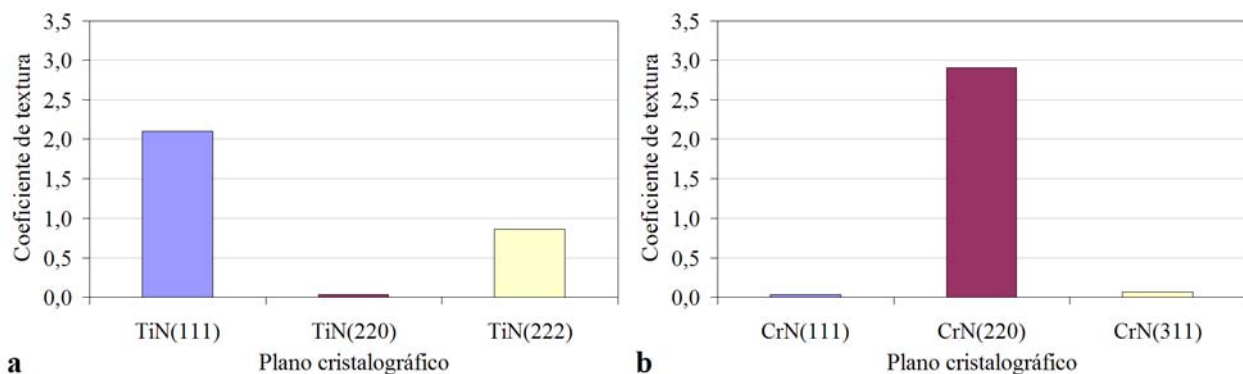


Figura 3. Coeficiente de textura de los recubrimientos: (a) ADI-TiN, (b) ADI-CrN

Microestructura de los sustratos

La Figura 4 compara la microestructura de los sustratos de ADI antes y después de las deposiciones.

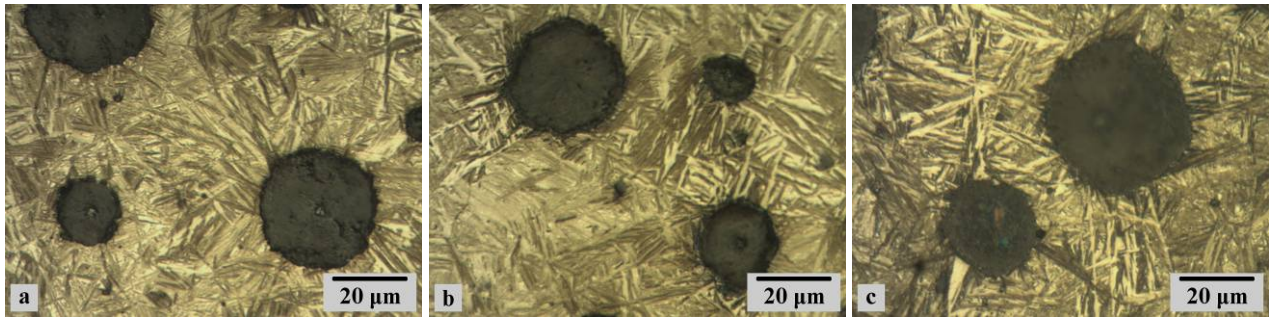


Figura 4. Micrografías de los sustratos de ADI antes y después de las deposiciones: (a) ADI, (b) ADI-TiN, (c) ADI-CrN

La Figura 4a muestra una típica microestructura ausferrítica de baja temperatura de austemperado. Por otro lado, las Figuras 4b y 4c muestran que los parámetros de proceso empleados para la aplicación de los recubrimientos de TiN y CrN, con temperaturas de 300°C y tiempos de deposición de hasta 180 min, no provocan cambios significativos en la estructura de ADI, al menos para las condiciones de observación empleadas. En adición, el porcentaje en volumen de austenita retenida de los sustratos de ADI se mantuvo entre 13,8 y 13,5% antes y después de las deposiciones. Esto confirma que los parámetros utilizados para la aplicación de los recubrimientos de TiN y CrN no producen degradación de la microestructura de ADI.

Topografía superficial

La Figura 5 compara los valores de rugosidad media de las muestras antes y después de las deposiciones.

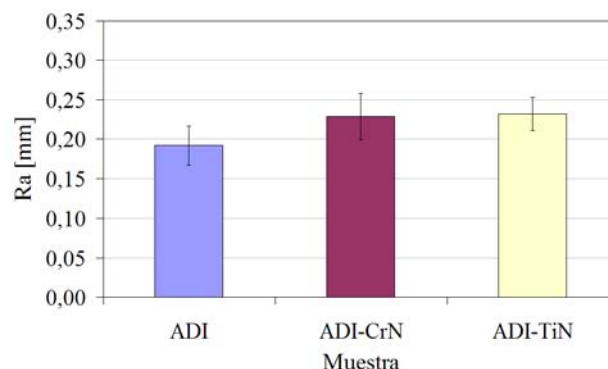


Figura 5. Rugosidad media de las muestras sin recubrir y recubiertas con TiN y CrN

Puede verse que los procesos de deposición modifican la topografía superficial de las muestras, produciendo un aumento de la rugosidad media. Estas alteraciones pueden atribuirse a un fenómeno característico del proceso PVD por arco catódico, donde la evaporación del material a depositar va siempre acompañada por el desprendimiento de pequeñas cantidades de material en estado líquido que son transportadas hacia el sustrato en forma de gotas (macropartículas) y adheridas a la película aumentando su rugosidad [7]. La Figura 6 muestra micrografías superficiales SEM de las muestras recubiertas con TiN donde se observan macropartículas de diferentes tamaños.

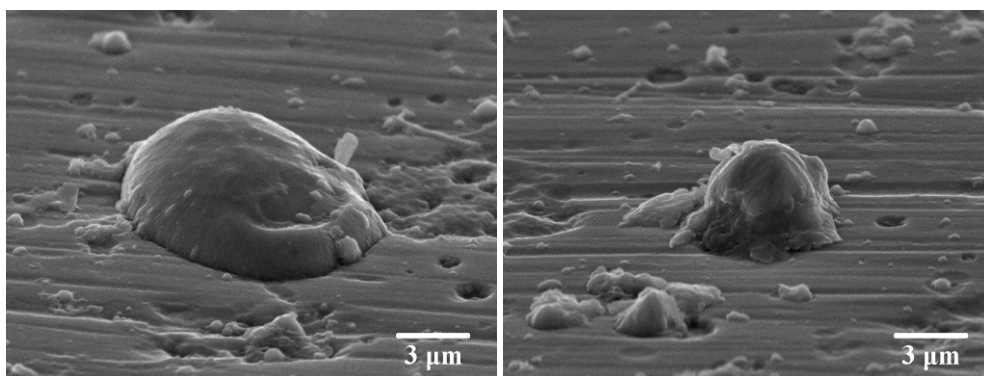


Figura 6. Macropartículas adheridas a una película de TiN

Características de las muestras recubiertas

En la Tabla 2 se reportan valores de espesor de película, microdureza, tensiones residuales (TR) y coeficiente de fricción de las muestras recubiertas con TiN y CrN, respectivamente.

Tabla 2. Características de las muestras recubiertas con TiN y CrN

Muestra	Espesor de Película [μm]	Microdureza [$\text{HK}_{0,015}$]	Tensiones residuales [GPa]	Coefficiente de fricción
ADI	--	375 ± 55	$-0,95 \pm 0,04$	$0,83 \pm 0,02$
ADI-TiN	$2,42 \pm 0,60$	2372 ± 104	$-5,95 \pm 0,14$	$0,78 \pm 0,02$
ADI-CrN	$2,46 \pm 0,36$	1529 ± 90	$-3,34 \pm 0,10$	$0,47 \pm 0,02$

El espesor de película de las muestras recubiertas con TiN y CrN es cercano a los $2,4 \mu\text{m}$. La Figura 7 muestra, a modo de ejemplo, una imagen SEM de la superficie de fractura de una de las muestras recubiertas con TiN. Se observa que la película posee la típica estructura columnar en dirección perpendicular a la superficie del sustrato.

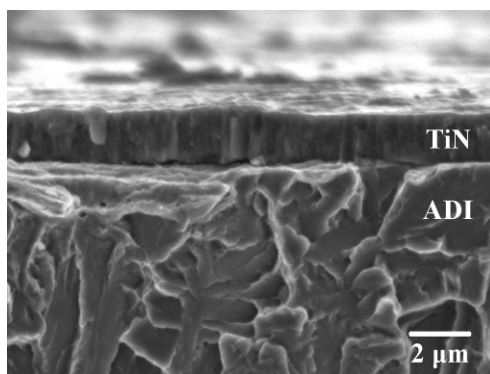


Figura 7. Micrografía SEM de la superficie de fractura de una muestra recubierta con TiN

La microdureza Knoop de las muestras recubiertas con TiN es cercana a los 2400 HK, mientras que la microdureza de las muestras recubiertas con CrN cercana a 1500 HK. Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango de valores reportados en la bibliografía para recubrimientos de TiN y CrN depositados mediante técnicas PVD sobre sustratos de acero [8-11].

Las tensiones residuales de las muestras recubiertas son compresivas, cercanas a los -6,0 GPa para TiN y a los -3,3 GPa para CrN. Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango de valores reportados en la bibliografía para recubrimientos de TiN y CrN depositados mediante técnicas PVD sobre sustratos de aluminio y acero [12-15].

La adherencia de los recubrimientos de TiN y CrN a sus respectivos sustratos es de buena calidad, con índices entre HF1 y HF2. No se produjeron delaminaciones en ningún caso. La Figura 8 muestra improntas resultantes del ensayo de indentación Rockwell-C sobre las muestras recubiertas.

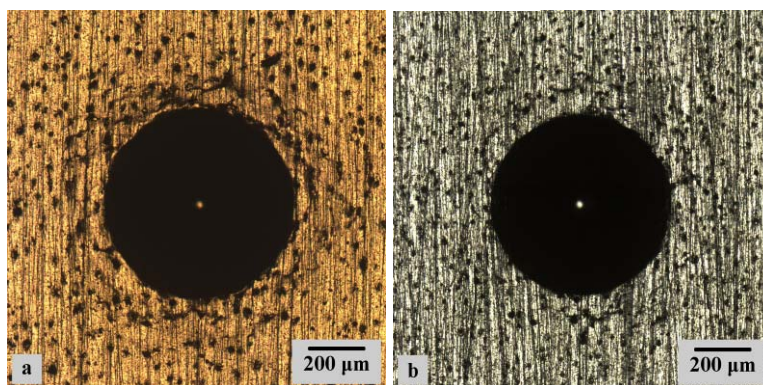


Figura 8. Patrones de fisuración de las muestras recubiertas luego del ensayo de adherencia: (a) ADI-TiN, (b) ADI-CrN,

Puede verse que los patrones de fisuración de las muestras recubiertas con TiN no se corresponden con los patrones de referencia (ver Figura 1), sino que se observa la preponderancia de fisuras circunferenciales alrededor de las improntas. Por otro lado, las muestras recubiertas con CrN prácticamente no presentan fisuras alrededor de las improntas.

La Figura 9 muestra las curvas de variación del coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida de las muestras sin recubrir y recubiertas con CrN y TiN.

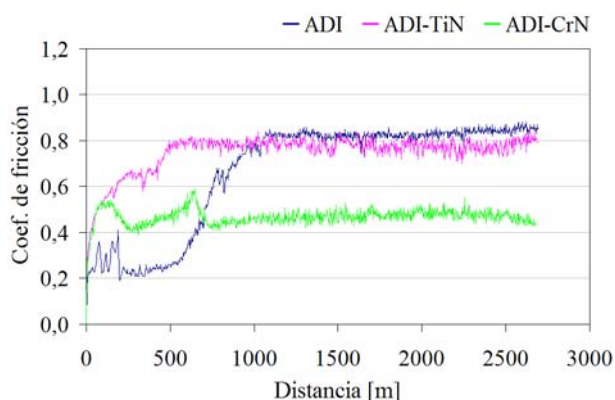


Figura 9. Coeficiente de fricción de las muestras sin recubrir y recubiertas con TiN y CrN

En las muestras sin recubrir, el coeficiente de fricción se establece inicialmente en valores cercanos a 0,2 y luego aumenta progresivamente hasta alcanzar el estado estacionario. Respecto a las muestras recubiertas con TiN, el coeficiente de fricción se establece inicialmente en valores cercanos a 0,3, luego en valores cercanos a 0,6 y, posteriormente, aumenta hasta alcanzar el estado estacionario. Por su parte, las muestras recubiertas con CrN muestran un coeficiente de fricción inicial cercano a 0,4, luego alcanzan picos del orden de 0,6 y, posteriormente, disminuyen hasta alcanzar el estado estacionario.

Puede verse que las muestras sin recubrir y recubiertas con TiN muestran coeficientes de fricción en estado estacionario similares, con valores entre 0,78 y 0,83, mientras que las muestras recubiertas con CrN coeficientes significativamente inferiores, con un valor de 0,47.

Los valores obtenidos para ADI son similares a los reportados en la bibliografía para contramuestras de metal duro (WC) [5]. También se encontró similitud con los valores reportados para recubrimientos PVD de CrN depositados sobre sustratos de acero o silicio y ensayados contra Al_2O_3 [16, 17] y para recubrimientos PVD de TiN depositados sobre sustratos de acero y ensayados contra Al_2O_3 y acero [18, 19].

La Figura 10 muestra una porción de las huellas de deslizamiento de las muestras sin recubrir y recubiertas con TiN y CrN.

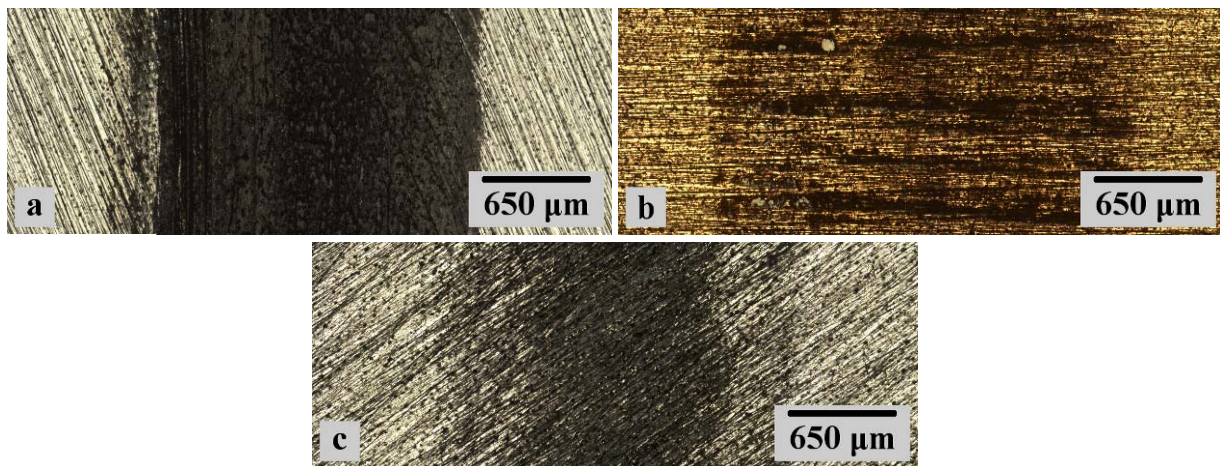


Figura 10. Huellas de deslizamiento de las muestras analizadas:
(a) ADI, (b) ADI-TiN, (c) ADI-CrN

Los ensayos de deslizamiento no produjeron la fractura y/o delaminación de los recubrimientos de CrN y TiN en ningún caso. Además, en las huellas de deslizamiento de las muestras recubiertas pueden observarse rayas de mecanizado originadas en la etapa de preparación de los sustratos, lo que indica que el desgaste que sufren las mismas es insignificante. Esto se atribuye a la baja dureza del material de la bolilla (AISI 52100) respecto a la de los recubrimientos.

CONCLUSIONES

Se aplicaron recubrimientos PVD de TiN y CrN sobre muestras de ADI en un reactor industrial mediante la técnica de plateado iónico con arco catódico, utilizando parámetros de proceso específicamente seleccionados para este material.

Las muestras recubiertas con TiN y CrN presentaron muy buenas características en cuanto a espesor de película, dureza, tensiones residuales y adherencia, sin producir deterioro de la microestructura ausferrítica.

Sobre todos los sustratos, las películas de TiN y CrN crecieron con una orientación preferencial de los planos (111) y (220) paralelos a la superficie, respectivamente.

Los procesos de deposición modifican la topografía superficial de las muestras, produciendo un aumento de la rugosidad media.

La microdureza Knoop de las muestras recubiertas con TiN es superior a la de las muestras recubiertas con CrN.

Las tensiones residuales de las muestras recubiertas son compresivas. Las muestras recubiertas con TiN presentan mayores tensiones residuales.

La adherencia de los recubrimientos de TiN y CrN a sus respectivos sustratos es de buena calidad. No se produjeron delaminaciones en ningún caso. En las muestras recubiertas con TiN se generan fisuras circunferenciales alrededor de las improntas, mientras que las muestras recubiertas con CrN prácticamente no presentan fisuras.

Las muestras sin recubrir y recubiertas con TiN muestran coeficientes de fricción similares, mientras que las muestras recubiertas con CrN coeficientes significativamente inferiores. Los ensayos de deslizamiento no produjeron la fractura y/o delaminación de los recubrimientos en ningún caso.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la empresa Sudosilo S.A. por su desinteresada colaboración en la aplicación de los recubrimientos.

REFERENCIAS

1. H.P. Feng, et al., "Study of high cycle fatigue of PVD surface-modified austempered ductile iron"; Materials Chemistry and Physics, Vol. 59 (1999), p. 154-161.
2. C.-H. Hsu, et al., "Effects of low-temperature coating process on mechanical behaviors of ADI"; Materials Science and Engineering: A, Vol. 398 (2005), p. 282-290.

3. C.-H. Hsu, et al., "Corrosion resistance of TiN/TiAlN-coated ADI by cathodic arc deposition"; *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 421 (2006), p. 182-190.
4. C.-H. Hsu, et al., "Effects of CrN/EN and Cr₂O₃/EN duplex coatings on corrosion resistance of ADI"; *Thin Solid Films*, Vol. 517 (2009), p. 5248-5252.
5. C.-H. Hsu, et al., "Effects of low-temperature duplex coatings on the abrasive and erosive behavior of ADI"; *Thin Solid Films*, Vol. 519 (2011), p. 4855-4859.
6. W. Heinke, et al., "Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests"; *Thin Solid Films*, Vol. 270 (1995), p. 431-438.
7. J.M. Cairney, et al., "Characterisation of TiN and TiAlN thin films deposited on ground surfaces using focused ion beam milling"; *Journal of Materials Science*, Vol. 39 (2004), p. 3569-3575.
8. K.H. Nam, et al., "A comparative study of microstructure and mechanical properties for CrN_x films with various deposition rates by magnetron sputtering"; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 142-144 (2001), p. 1012-1016.
9. C. Liu, et al., "Electrochemical impedance spectroscopy of PVD-TiN coatings on mild steel and AISI316 substrates"; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 76-77, Part 2 (1995), p. 615-622.
10. S.S. Kim, et al., "Deposition behaviours of CrN films on the edge area by cathodic arc plasma deposition process"; *Thin Solid Films*, Vol. 334 (1998), p. 133-139.
11. I. Efeoglu, et al., "Multi-pass sub-critical load testing of titanium nitride coatings"; *Thin Solid Films*, Vol. 377-378 (2000), p. 346-353.
12. T. Matsue, et al., "Residual stress in TiN film deposited by arc ion plating"; *Thin Solid Films*, Vol. 343-344 (1999), p. 257-260.
13. W.-J. Chou, et al., "Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates"; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 149 (2002), p. 7-13.
14. M. Gelfi, et al., "Relationship between through-thickness residual stress of CrN-PVD coatings and fatigue nucleation sites"; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 192 (2005), p. 263-268.
15. K. Valleti, et al., "Factors influencing properties of CrN thin films grown by cylindrical cathodic arc physical vapor deposition on HSS substrates"; *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 545 (2012), p. 155-161.
16. A.P. Eghasarian, et al., "High power pulsed magnetron sputtered CrN_x films"; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 163-164 (2003), p. 267-272.
17. P. van Essen, et al., "Scratch resistance and wear of CrN_x coatings"; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200 (2006), p. 3496-3502.
18. S.-Y. Yoon, et al., "A comparative study on tribological behavior of TiN and TiAlN coatings prepared by arc ion plating technique"; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 161 (2002), p. 237-242.
19. P. Harlin, et al., "Influence of surface roughness of PVD coatings on tribological performance in sliding contacts"; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201 (2006), p. 4253-4259.