

6° Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales - JIM 2017
San Martín, Provincia de Buenos Aires, 17 y 18 de agosto 2017

PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS Y MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS EN BASE CARBONO TIPO DLC

F. A. Delfin¹; S. P. Brühl¹; C. Forsich²

¹ Grupo de Ingeniería de Superficies. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay. Ing. Pereira 676, E3260 Concepción del Uruguay, Argentina. fadelfin@gmail.com, sonia@frcu.utn.edu.ar

² Departamento de Materiales. Facultad de Ciencias Aplicadas de la Alta Austria, Campus de Wels. Stelzhammerstraße 23, 4600 Wels, Austria. Christian.Forsich@fh-wels.at

Tópico: T06. Ciencia y tecnología de superficies. **Categoría:** C2. Fin de Carrera de Grado.

Resumen

Los recubrimientos hidrogenados en base carbono tipo DLC ("Diamond Like Carbon"), son depositados sobre diferentes aceros y resultan atractivos por su excelente comportamiento tribológico, bajo coeficiente de fricción, alta dureza superficial y buena resistencia al desgaste, son químicamente inertes y resistentes a la corrosión. Se obtienen mediante técnicas PACVD, que permite depositar recubrimientos finos con alta dureza o bien recubrimientos gruesos pero no tan duros. Debido a que la capacidad de carga aumenta con el espesor, los recubrimientos gruesos pueden ser depositados en aceros más blandos. Con el agregado de silicio disminuyen las tensiones intrínsecas, permitiendo depositar capas de mayor espesor.

La superficie del recubrimiento presenta defectos que pueden comprometer su integridad, principalmente cuando estos son pasantes hasta el sustrato, ya que en casos de corrosión puede ocasionar el desprendimiento de la película.

En el presente trabajo se depositaron recubrimientos de varios espesores, a diferentes temperaturas y variando el contenido de silicio. Se observó una incidencia de la posición de las muestras en el interior del reactor en la cantidad y geometría de los defectos, además de una relación directa entre la cantidad de defectos y el espesor del recubrimiento y una relación inversa con la temperatura.

Se analizaron los films mediante microscopía óptica y electrónica, topografía con perfilómetro 3D desde la superficie y en la sección transversal. Los resultados de Scratch Test revelaron una mejor carga crítica con el incremento del espesor del recubrimiento. Fueron obtenidos recubrimientos con un coeficiente de fricción menor a 0,05. Se realizaron ensayos de adhesión por indentación Rockwell C donde se observó que un aumento en la temperatura del proceso resulta en mayor tenacidad a la fractura del recubrimiento.

Palabras clave: PACVD, DLC, defectos superficiales, recubrimientos gruesos.

Keywords: PACVD, DLC, Surface defects, thick films.

1. Introducción

Las películas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) están compuestas por una mezcla de carbono con uniones del tipo sp² (grafito) y sp³ (diamante) y un cierto contenido de hidrógeno. Esto forma una película de alta dureza, con muy bajo coeficiente de fricción y buena resistencia al desgaste. Además son químicamente inertes en la mayoría de los ambientes agresivos y proveen una buena resistencia a la corrosión, lo que lo hace atractivo para muchas aplicaciones tecnológicas: mecánicas, petroquímicas, electrónicas, biomédicas, y en la industria alimentaria [1-4].

Como desventaja, estos films poseen altas tensiones intrínsecas que resultan en una baja adhesión. La incorporación de silicio como dopante del recubrimiento y el agregado de una capa intermedia de silicio amorfo contribuyen a solucionar este problema, permitiendo aumentar la capacidad de carga del sistema y dando lugar a lo que se conoce como recubrimiento a-C:H:Si. Además, una mayor cantidad de hidrógeno y una menor cantidad de uniones del tipo sp³ conllevan a disminuir las tensiones intrínsecas y evitar la delaminación de la capa [3-5].

Una forma de depositar estas películas es mediante técnicas asistidas por plasma como CVD (Chemical Vapor Deposition), utilizando acetileno y HMDSO como precursores de carbono y silicio, obteniéndose tasas de

deposición promedio de 1 μm/h. Algunos estudios revelan que se han podido obtener capas de hasta 58 μm [3].

La ventaja que presenta el método PA-CVD es poder utilizar un sistema similar al de nitruración iónica, que permite hacer recubrimientos dúplex (nitruración iónica y DLC) sin mover las piezas del interior de la cámara. [2, 3, 6].

Sin embargo, los DLC presentan defectos en superficie que pueden incidir negativamente en sus propiedades, principalmente en la resistencia a la corrosión y al ataque químico, debido a que los defectos comunican la superficie de la película con el sustrato, permitiendo que sustancias corrosivas ataquen al sustrato. Se han encontrado algunas publicaciones que tratan sobre los defectos en diferentes películas DLC, pero aún no se ha realizado un análisis sistemático que permita caracterizarlos y eventualmente definir su mecanismo de aparición y crecimiento [7-9].

2. Materiales y métodos

Se utilizaron tres diferentes tipos de acero como sustrato: acero de baja aleación DIN 42CrMo4 (Símil AISI 4140), acero para trabajo en frío Böhler K110 (Símil AISI D5) y acero inoxidable austenítico AISI 316L. Para cada uno de los materiales se prepararon probetas en forma de discos (ver Tabla 1) y se pulieron a espejo con el sistema Tegra de Streuers, utilizando paño con solución de diamante de 3 μm.

Tabla 1. Descripción de las muestras

Acero	Diam.	Espesor	Dureza
DIN 42CrMo4	40 mm	10 mm	30 HRc
K110	36 mm	10 mm	60 HRc
AISI 316L	25 mm	5.5 mm	20 HRc

2. 1. Deposición PACVD

Se recubrieron las muestras con películas a-C:H:Si por medio de la técnica PA-CVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition), utilizando un reactor comercial modificado de la firma Rübige, con una descarga DC pulsada que genera y sostiene el plasma. Las piezas a tratar actúan como cátodo y el reactor asegura una temperatura uniforme en todo el espacio por medio de un sistema de calefacción externo (reactor de pared caliente). Se utilizó acetileno como precursor de carbono y se incorporó silicio utilizando HMDSO. Previamente se depositó una capa intermedia o interlayer de silicio a temperatura de trabajo que posee un espesor de 300 nm aproximadamente (medido en la sección transversal con corte por FIB) y sirve de base para la deposición de la capa de DLC.

Para controlar la incidencia de los diferentes parámetros, se realizaron procesos sistemáticos en los que se varió solamente un parámetro por vez: la temperatura de proceso, el contenido de silicio y el tiempo de tratamiento. Este último parámetro está ligado al espesor de la capa obtenida, con una tasa de deposición promedio superior a 1 µm/h.

Tabla 2. Ensayos de deposición CVD

Ensayo	Tiempo	Temperatura	HMDSO
Grueso	35 h	450 °C	0.5%
Fino	3 h	450 °C	0.5%
Medio	15 h	450 °C	0.5%
Alta Temp.	35 h	550 °C	0.5%
Baja Temp.	35 h	400 °C	0.5%
Alto Silicio	35 h	450 °C	1%
Sin Silicio	35 h	450 °C	0%

En el interior de la cámara de deposición se colocaron cuatro muestras de cada acero y se dispusieron en diferentes posiciones relativas: horizontal (acostadas, simplemente apoyadas sobre el plato), vertical (paradas) y boca abajo (sostenidas con suplementos, donde se toma en cuenta la cara inferior que queda enfrentada a la base del reactor). El espesor del recubrimiento se midió a través del ensayo de calotest [10].

2. 2. Análisis de defectos

Utilizando un microscopio óptico se tomaron micrografías de cinco zonas al azar de cada probeta, donde se pudo observar defectos en la superficie que se ven como círculos negros, que luego fueron medidos y contabilizados utilizando software de análisis de imagen, lo que permitió comparar la cantidad de defectos y su tamaño en cada condición de recubrimiento.

Mediante un microscopio confocal que permite obtener imágenes topográficas en 3D, se midieron diferentes tipos de defectos encontrados en los recubrimientos. Luego se complementó con un análisis por microscopía electrónica (SEM) de la marca Tescan Vega, que posee un detector

EDX que se utilizó para conocer la composición química de los defectos o determinar si estos comunicaban la superficie directamente con el sustrato.

Además, se utilizó un microscopio electrónico con tecnología FIB, mediante el cual se cortó y analizó la sección transversal de algunos defectos, con el objetivo de estudiar su morfología subsuperficial, y con un detector EDX se analizaron para conocer su composición química.

Por último, para comparar una teoría de trabajos previos sobre el desprendimiento de los defectos, se pasaron las muestras por diferentes lijas de carburo de silicio, con una fuerza y cantidad de movimientos limitados. La superficie fue observada con microscopio óptico antes y después de realizar este procedimiento.

2. 3. Comportamiento tribológico

Se midió el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste utilizando un tribómetro de la marca TRIBOTechnic, con carga de 12N, recorrido de 3000 m y bolilla de acero 100Cr6 como contraparte. Una vez obtenido el coeficiente de fricción de estado estable se midió la huella en la probeta por medio de microscopía confocal y se analizaron los resultados por medio de un software especializado.

2. 4. Adhesión

La adhesión de los recubrimientos se midió utilizando un scratch tester de la marca CSM REVETEST, que realiza un rayado de 10 mm de largo con un indentador Rockwell, aplicando una carga variable de 100 N/min. La carga crítica queda definida en el lugar donde ocurre la delaminación completa del recubrimiento, llamada LC2 en la norma ASTM C1624. La carga crítica LC1 no se tuvo en cuenta en este trabajo.

Además, utilizando un indentador tipo Rockwell C, se aplicaron cargas de entre 20 y 100 kg por 10 segundos, y se compararon los resultados según la norma VDI 3198, para obtener información sobre la tenacidad a la fractura del recubrimiento [11].

3. Resultados y Discusión

3. 1. Espesor de recubrimiento

En la Tabla 3 se muestran los espesores de los recubrimientos en las diferentes condiciones de proceso, medidos mediante calotest.

Tabla 3. Espesores de recubrimiento

Ensayo	Espesor	Desviación	Error
Grueso	40,2 µm	1,8	4 %
Fino	4,0 µm	0,5	12 %
Medio	20,0 µm	2,8	14 %
Alta Temp.	40,9 µm	1,1	3 %
Baja Temp.	38,6 µm	1,0	2 %
Alto Silicio	37,9 µm	1,0	3 %
Sin Silicio	42,6 µm	2,1	5 %

Se puede calcular una tasa de deposición un poco mayor a 1 µm/h. A mayor temperatura se obtiene mayor espesor de película y el contenido de silicio hace disminuir levemente este espesor para el mismo tiempo de proceso.

3. 2. Cuantificación de defectos

Como se mostró en trabajos anteriores, hay varios parámetros que influyen en la cantidad y tamaño de defectos en el recubrimiento, como por ejemplo la posición de la muestra en el interior del reactor; la temperatura de proceso, donde se reduce la cantidad con el aumento de la temperatura; y el espesor de recubrimiento, donde los defectos aumentan notablemente con el espesor.

Luego de analizar los resultados, surge una hipótesis que relaciona la formación de defectos con la conductividad del recubrimiento. Se encuentran más defectos cuando disminuye la conductividad, ya sea por un incremento del espesor o por una disminución de temperatura. Si bien no se ha medido efectivamente la conductividad del recubrimiento, esto es plausible dada la forma en que crece durante el proceso, sostenido por una descarga eléctrica tipo DC pulsada unipolar que requiere la conexión entre el sustrato (cátodo) y el ánodo. Entonces, a medida que crece el recubrimiento, que teóricamente tiene menor conductividad que el sustrato, se generan puntos donde se concentra el plasma y permite la correcta conducción, pero esto causa un defecto de crecimiento en dicho lugar.

3. 3. Análisis de morfología de los defectos

Un análisis con SEM realizado en trabajos anteriores revela la presencia de diferentes tipos de defectos en la superficie de los recubrimientos, entre los que sobresalen, por su cantidad, los defectos tipo protuberancia, Fig. 2 (a). La composición química de estos defectos es la misma que la del recubrimiento. También se observaron agujeros, como en la Fig. 2 (b), que pueden llegar hasta el sustrato. En el interior de estos defectos se detectaron algunas impurezas de calcio y aluminio, cuyo origen aún no ha sido determinado.

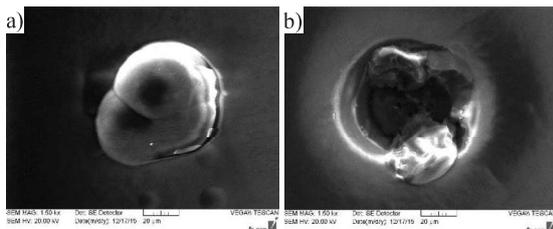


Figura 2. Morfología de defectos.

3. 4. Mecanismo de crecimiento de los defectos

Realizando cortes por medio de FIB sobre muestras con recubrimiento fino se observaron tres tipos de mecanismo de crecimiento de defectos. En el primer caso el recubrimiento copia las imperfecciones de la superficie. En el segundo caso, mostrado en la Fig. 3 (a), se ven pequeñas partículas de polvo que se depositan sobre el sustrato y actúan como puntos de nucleación para el crecimiento de la película. Por último, se observaron defectos como en la Fig. 3 (b) donde se han formado poros y depositado impurezas sobre el interlayer de silicio.

Un análisis EDX reveló que la composición química del recubrimiento no se ve alterada en la Fig. 3 (a), mientras que en la Fig. 3 (b) se encontraron impurezas de calcio y aluminio. La morfología subsuperficial de estos últimos defectos y las impurezas encontradas en su interior llevan a

considerar como hipótesis que los defectos encontrados como agujeros pasantes en el análisis con SEM hayan sido previamente protuberancias que se desprendieron por la acción de una fuerza externa.

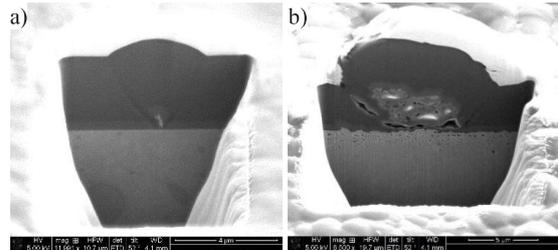


Figura 3. Sección transversal de los defectos. SEM-FIB.

Para comprobar la teoría sobre el desprendimiento de las protuberancias, se lijaron las muestras DLC 450°C. En la Fig. 4 se puede observar que donde había un defecto tipo protuberancia, se creó un hueco luego de ser lijado con granulometría #1000. El proceso se repitió con otras muestras, donde se encontró un comportamiento similar.

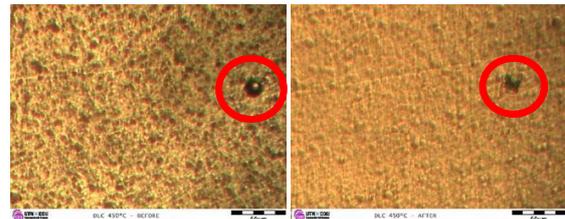


Figura 4. Micrografía previa y posterior al lijado con #1000.

3. 6. Tribología

Se realizaron los ensayos de Pin-on-Disk sobre las muestras en todas las condiciones.

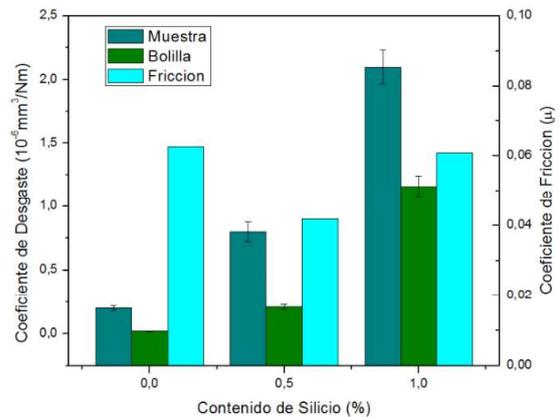


Figura 5. Coeficiente de Fricción y Desgaste.

Sólo se observaron variaciones entre las muestras cuando varió el contenido de silicio, que incide en el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste, como se muestra en la Fig. 5. El coeficiente de fricción promedio fue 0.035 con una tasa de desgaste promedio de 0.75x10⁻⁶ mm³/Nm. Se puede

observar que las muestras con Si 0,5% tienen una buena relación de compromiso entre fricción y desgaste.

3. 7. Adhesión

Se realizaron ensayos de scratch test en muestras con diferentes espesores de recubrimiento. Como se esperaba, la capacidad de carga aumentó con el espesor del film.

Es posible mejorar la capacidad de carga si se realiza un tratamiento previo sobre el acero antes de depositar el DLC, por ejemplo, nitruración iónica, lo que es conocido como tratamiento dúplex. La nitruración provee de un gradiente de dureza al sustrato, lo que mejora la interface. Como se puede ver en la Fig. 6, la capacidad de carga aumentó en todos los casos cuando se realizó el tratamiento dúplex.

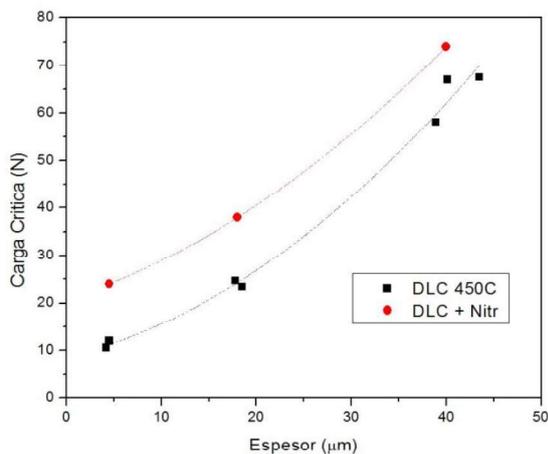


Figura 6. Carga crítica. DLC y Dúplex.

A su vez, se realizaron ensayos de indentación Rockwell C que, además de adhesión, puede ser usado para estudiar la tenacidad a la fractura del recubrimiento. En la Fig. 7 se muestran los resultados.

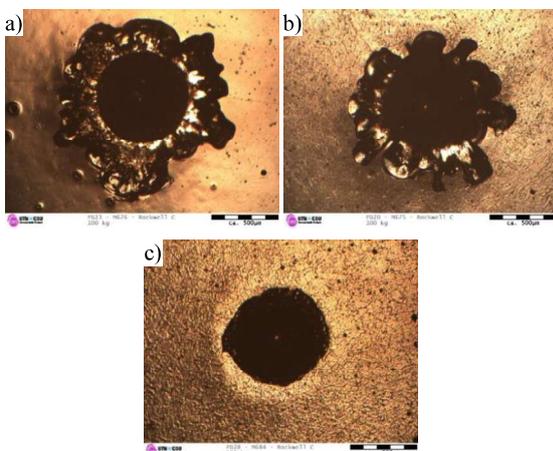


Figura 7. Indentación Rockwell C. (a) DLC 400°C. (b) DLC 450°C. (c) DLC 550°C

De acuerdo al criterio estándar de la norma VDI, sólo las muestras recubiertas a 550°C tuvieron un rendimiento aceptable, y a menor temperatura de recubrimiento, el resultado fue empeorando. En otras palabras, a mayor temperatura, mayor resistencia a la fractura por parte del recubrimiento.

4. Conclusiones

Como se ha postulado en otros trabajos, la cantidad de defectos en los recubrimientos DLC estudiados están ligados a la posición de la muestra en el interior del reactor, la temperatura de proceso y el espesor de recubrimiento. Se propone que la formación de estos defectos está relacionada con la conductividad del recubrimiento, que aumenta con el espesor y disminuye con la temperatura, dado que a mayor temperatura el recubrimiento tiene mayor conductividad.

La morfología más común de defecto encontrada es la protuberancia. Se observaron también agujeros que llegan hasta el sustrato y que podrían haber sido causados por la remoción de las protuberancias.

En tribología, se encontró una relación de compromiso entre la fricción y el desgaste si se utiliza 0,5% de silicio. En cuanto a la adhesión, resultó mejor cuanto más grueso fue el recubrimiento, mientras que a mayor temperatura se observó una mayor resistencia a la fractura del recubrimiento.

Agradecimientos

Al Grupo de Ingeniería de Superficies, su equipo docente y de becarios.

A la Universidad de Ciencias Aplicadas de la Alta Austria, Campus Wels y al departamento de Materiales presidido por Prof. Dr. Heim.

Al Depto. de Materiales de la Universidad de Saarland.

A la OeAD, Agencia Austríaca para la Movilidad Internacional y Cooperación en Educación, Ciencia e Investigación.

Referencias

- [1] C. Donnet, A. Erdemir, Tribology of Diamond-like Carbon Films. Fundamentals and Applications, Springer, USA, 2008.
- [2] E.L. Dalibon et al., Diamond & Related Materials 59 (2015) 73-79.
- [3] C. Forsich et al., Surface & Coatings Technology 241 (2014) 86-92.
- [4] A. Gasco Owens et al., Procedia Materials Science 9 (2015) 246-253.
- [5] F. Cemin et al., Tribology Int. 94 (2016) 464-469
- [6] C. Forsich et al., Surface & Coatings Technology 203 (2008) 521-525.
- [7] K. Berland et al., Diamond & Related Materials 15 (2006) 1405-1411.
- [8] S. Hadinata et al., Thin Solid Films 529 (2013) 412-416.
- [9] M. Yatsuzuka et al., Vacuum 80 (2006) 1351-1355.
- [10] L.C. Hernández et al., Materials 4 (2011) 929 - 940.
- [11] N. Vidakis et al., Journal of Material Processing Technology 143-144 (2003) 481-485.