

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

## ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO AL DESGASTE Y ADHESIÓN DE RECUBRIMIENTOS TIPO DLC HARD DEPOSITADOS SOBRE UN ACERO INOXIDABLE MARTENSÍTICO

M. Uccellini<sup>1</sup>; J.N. Pecina<sup>1</sup>, E. L. Dalibón<sup>1</sup>, S. P. Brühl<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de ingeniería de superficies, Universidad Tecnológica Nacional (UTN-FRCU), Ing. Pereira 676, E3264BTD Concepción del Uruguay, Argentina. [uccellini.tec@hotmail.com](mailto:uccellini.tec@hotmail.com), [nahuelpecina@gmail.com](mailto:nahuelpecina@gmail.com)

**Tópico:** T06. Ciencia y tecnología de superficies. **Categoría:** C1. Estudiante de Grado

### Resumen

Los recubrimientos tipo DLC (Diamond Like Carbon) son químicamente inertes, tienen bajo coeficiente de fricción y buena resistencia al desgaste. Existen muchas publicaciones acerca del comportamiento tribológico de estas películas, pero pocas que traten de la resistencia al desgaste por fretting. En este trabajo, se estudió dicha resistencia en diferentes condiciones, cambiando la duración del ensayo y la carga aplicada. La película fue depositada mediante CVD asistido por plasma sobre un acero inoxidable martensítico AISI 420. La mitad de las muestras fueron nitruradas previamente a la deposición, y a éstas se las denominó dúplex mientras que las que no fueron nitruradas se las nombró como "solo recubiertas". El recubrimiento fue caracterizado por espectroscopia Raman. La microestructura fue observada por OM, SEM, y analizada por DRX. La dureza y el Módulo de Young fueron determinados mediante nanoindentación y la adhesión se evaluó a través de indentación Rockwell C y ensayos de Scratch Test. El espesor del recubrimiento fue de 2.5 µm y el de la capa nitrurada fue de 11 µm. La dureza del film fue de aproximadamente 16 GPa y el Módulo de Young, 110 GPa. En las muestras recubiertas, al ensayarlas durante 1 hora y con una carga de 12N, se observó la rotura y el desprendimiento de la película. La carga crítica determinada en el ensayo de Scratch Test fue de 47N para las muestras dúplex y 9N para las muestras solo recubiertas. En el ensayo de Scratch Test con carga constante, se observó un modo de falla del tipo frágil en las muestras solo recubiertas. En los ensayos de indentación Rockwell C, la adhesión sólo fue aceptable en las muestras dúplex. En ambos ensayos de adhesión, la capa nitrurada reduce las tensiones y mejora la adhesión.

**Palabras claves:** Recubrimientos DLC hard, Fretting, adhesión

**Keywords:** DLC hard coatings, fretting wear, adhesion

### 1. Introducción

Los aceros inoxidables AISI 420 son utilizados para diversas aplicaciones, tales como instrumentos de cirugía dental, componentes hidráulicos, componentes automotrices, donde se requiere buena resistencia al desgaste y dureza elevada [1]. En las variadas aplicaciones donde estos aceros son usados, como en tubos de generación de vapor o industria automotriz, el desgaste por fretting es uno de los principales mecanismos de degradación. Es por esto que es importante estudiar y mejorar la resistencia frente a este tipo de desgaste. El fretting es un proceso de degradación por contacto que ocurre debido al desplazamiento relativo entre dos superficies en contacto. La amplitud del movimiento tiene un rango de 1 a 100 µm, y este fenómeno puede causar fallas en diferentes componentes como resultado del daño por desgaste el cual se genera por el movimiento oscilatorio relativo entre dos superficies de contacto al aplicarles una carga cíclica [2]. Existen diferentes tratamientos, como los recubrimientos o los procesos de modificación superficial, que pueden ser utilizados para mejorar las propiedades mecánicas del acero. Las películas tipo DLC (Diamond Like Carbon) poseen bajos coeficientes de fricción, buena resistencia al desgaste y son químicamente inertes [3]. El comportamiento al desgaste se

ha estudiado en diferentes situaciones de deslizamiento pero no tanto en fretting [4]. Diferencias en las condiciones de contacto, la magnitud del esfuerzo y la amplitud del desplazamiento durante el desgaste por fretting producen diferentes tipos de daño. A pesar de que numerosos trabajos han sido publicados acerca de los ensayos de desgaste por fretting sobre películas de DLC depositadas sobre acero o sustratos metálicos, existen muchas propiedades del recubrimiento y condiciones de ensayo que tienen influencia sobre la resistencia al desgaste por fretting; de aquí que cada recubrimiento y cada ensayo requieren un análisis específico. Por otro lado, los recubrimientos DLC tienen problemas de adhesión cuando son depositados sobre sustratos metálicos debido a que el carbono se difunde dentro del material, retardando la nucleación del DLC. Además, los coeficientes de dilatación térmica del recubrimiento y del acero no son compatibles, lo que causa una adhesión pobre [5]. Han sido propuestas diferentes interfases o interfases multicapas entre el sustrato y el DLC con el fin de mejorar la adhesión [6]. También, tratamientos de difusión, tales como la nitruración por plasma, pueden ser usadas como tratamiento previo. La nitruración permite la modificación del perfil de composición y dureza, mejorando la adhesión como una consecuencia [5].

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

El sistema dúplex (capa nitrurada + película DLC) puede ser considerado como una buena opción no sólo para mejorar la adhesión, sino también para aumentar la resistencia al desgaste por fretting.

En este trabajo, se analizó la resistencia al desgaste por fretting con diferentes cargas y tiempos de ensayo, y diferentes ensayos de adhesión sobre recubrimientos tipo DLC depositados sobre acero inoxidable martensítico nitrurado y no nitrurado, nombrándolos a partir de ahora, como dúplex y solamente recubiertos, respectivamente.

## 2. Experimental

El acero inoxidable martensítico AISI 420 fue usado como material base. Las muestras utilizadas tuvieron 2 mm de espesor y 25 mm de diámetro, cortadas de una placa. Fueron templadas y revenidas antes de la nitruración, que se llevó a cabo en el equipo industrial de la Empresa IONAR S.A., empleando una descarga pulsada de corriente continua durante 10 horas a una temperatura de 390°C, usando una mezcla de gases compuesta por 20% N<sub>2</sub> y 80% H<sub>2</sub>. El recubrimiento DLC fue colocado mediante una técnica de deposición química de vapor asistida por plasma (PACVD) en INPE, Brasil, con una descarga pulsada de corriente continua bipolar asimétrica, usando metano como gas precursor, a 150°C durante 2 horas. Anterior a esto, se depositó una delgada capa intermedia de silicio amorfo, usando silano como gas precursor.

El recubrimiento fue evaluado con espectroscopia Raman, utilizando como fuente excitadora la línea 514,5 nm de un láser de argón, microscopia óptica y SEM. La dureza y el Módulo de Young fueron medidas usando un nanoindentador con 9 mN de carga. La dureza de las muestras no recubiertas fue evaluada mediante un microdurómetro Vickers usando 0.49 N de carga.

El comportamiento tribológico fue evaluado mediante ensayos de fretting y Pin on Disk. En el ensayo de Pin on Disk se utilizó una esfera de alúmina de 6mm de diámetro como contraparte y una carga de 5N, en un movimiento rotacional. La velocidad tangencial de 10 cm/s y la distancia total recorrida 500m. El ensayo de fretting fue llevado a cabo en una máquina oscilatoria con una frecuencia de 23Hz y una amplitud de 80 micrones, usando también una esfera de alúmina de 6mm de diámetro como contraparte. El ensayo se realizó con diferentes cargas: 4, 8 y 12N. Tres tiempos de ensayo fueron escogidos, 30, 45 y 60 min. Las huellas de fretting fueron analizadas a través de la técnica de WLI (Interferómetro de Luz Blanca), y también, observadas mediante SEM. El volumen fue calculado considerando la huella como una mitad de un elipsoide.

La adhesión fue evaluada usando un indentador Rockwell C y ensayos de Scratch test. En los ensayos de indentación Rockwell C se utilizó una carga de 1500N. Los ensayos de Sertach fueron realizados con carga variable, comenzando con una carga de 1N e incrementándola con una tasa de 5N/mm. Se utilizó una punta de diamante de 200µm de radio y una distancia total de recorrido de 10mm. La carga crítica fue definida como la carga a la cual se detectó delaminación

en el recubrimiento. Por otra parte, se realizó un ensayo de Scratch test de carga constante de 10N, usando una punta de diamante de 200µm de radio. La huella del ensayo de Scratch fue analizada con un perfilómetro mecánico y observada mediante MO.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Evaluación del recubrimiento y de la capa nitrurada

Los recubrimientos DLC fueron caracterizados por espectroscopia Raman y se detectaron las bandas D y G características de este tipo de recubrimientos. La banda G se detectó a 1551 cm<sup>-1</sup> con un FWHM de 127,45 cm<sup>-1</sup>. La relación I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> fue de 0,5 y contenido de hidrógeno de aproximadamente el 20 %, el cual fue estimado de la línea de base del espectro original [7]. El espesor del recubrimiento fue de 2.5µm, determinado a partir de la imagen SEM del mismo. El espesor de la capa nitrurada fue aproximadamente de 11µm y corresponde a la martensita supersaturada de nitrógeno la cual es llamada "martensita expandida" [1] tal como se detectó por medio de XRD y fue reportado en la literatura [1].

La dureza del film DLC fue de (16 ± 8) GPa, medida con un nanoindentador Berkovich. Este valor corresponde al verdadero valor de la dureza del recubrimiento porque la profundidad de penetración de la indentación no excedió el 10% del espesor del mismo [8]. El Módulo de Young fue de (114 ± 28) GPa.

Por otro lado, la dureza de la capa nitrurada fue de (1150 ± 30) HV y la dureza de la muestra de acero inoxidable no nitrurada, sólo templada y revenida fue de (530 ± 40) HV. Estos valores fueron obtenidos con un microindentador Vickers, como una media de 10 mediciones.

### 3.2 Comportamiento al desgaste.

Durante el ensayo de Pin on Disk, los valores estables de los coeficientes de fricción para las muestras recubiertas y dúplex fueron de 0,092 y 0,111, respectivamente, estos valores son similares a los reportados en la literatura [4]. El coeficiente de fricción fue, por otro lado, para la muestra nitrurada de alrededor de 0,8. El coeficiente de fricción se redujo notablemente con la presencia del recubrimiento DLC, porque como es sabido, se forma una capa de transferencia con características grafíticas que trabaja como lubricante sólido entre el recubrimiento y la contraparte, reduciendo el coeficiente de fricción [4,10].

En las muestras dúplex y recubiertas, se realizaron ensayos de fretting con diferentes cargas y duraciones, con el fin de comparar el comportamiento tribológico de ambos sistemas (capa nitrurada + DLC, acero + DLC). Los resultados se muestran en la figura 1. Primero, los ensayos fueron realizados con 4 N, 8 N y 12 N y la duración fue fijada en 60 minutos.

El comportamiento al desgaste fue similar para ambas muestras (recubierta y dúplex) cuando se usaron 4 N y 8 N de carga, probablemente porque la resistencia al desgaste fue determinada solamente por el recubrimiento. La profundidad de la huella fue de aproximadamente 0,5 µm. Como este valor

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

solo alcanza el 20 % del espesor, se puede asumir que la influencia del sustrato es despreciable.

La diferencia en el comportamiento al desgaste entre ambas muestras se reveló con una carga de 12N, como se puede observar en las figuras 1 y 2. En la muestra recubierta, se puede apreciar que la profundidad de la huella supera el espesor del recubrimiento (que fue de 2,5µm), por lo tanto, el volumen perdido se incrementa considerablemente porque parte del daño es producido en el sustrato. También se puede observar que la pérdida de material siempre fue menor en la muestra dúplex que en la recubierta, pero especialmente en el ensayo con 12N de carga, significando esto, que la capa nitrurada mejora la resistencia mecánica del sustrato.

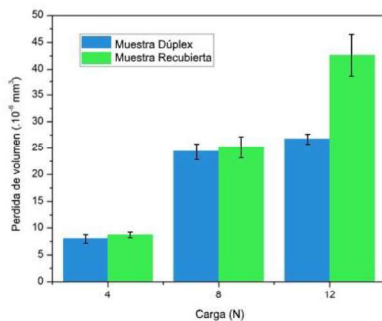


Figura 1. Pérdida de volumen en las muestras dúplex y recubiertas, en ensayos con diferentes cargas.

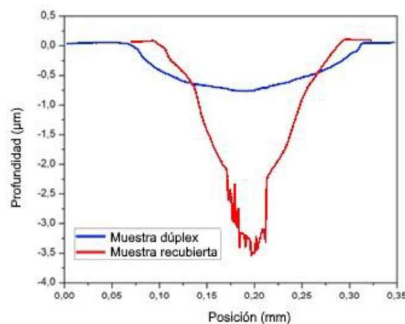


Figura 2. Perfil de la huella del ensayo de fretting en la muestra dúplex y en la recubierta.

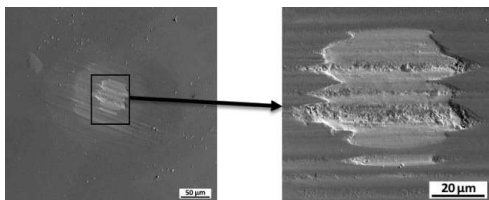


Figura 3. Imágenes SEM de la huella de fretting de la muestra recubierta.

La zona de contacto en el ensayo de fretting usualmente está dividida en dos partes: el área central (sin movimiento

relativo) y un área anular donde ocurre el microdeslizamiento [11] como se puede observar en la Figura 3, la cual corresponde a la muestra recubierta en un ensayo de una hora con 12N de carga. Se puede observar que el recubrimiento falló y fue separado de la región central de la huella de fretting.

Manteniendo la carga constante en 12N, se realizaron dos ensayos más con diferentes duraciones. Mostrando estos resultados en conjunto con los resultados de los ensayos de 12N de la Figura 1, se observa que la pérdida de volumen se incrementa al aumentar la duración del ensayo (Figura 4). Además, puede verse que la profundidad de la huella fue menor que el espesor del recubrimiento para todos los ensayos en la muestra dúplex (Figura 5). Sin embargo, en la muestra recubierta, la profundidad de la huella fue menor que el espesor del recubrimiento solamente para los ensayos de 30 y 45 minutos.

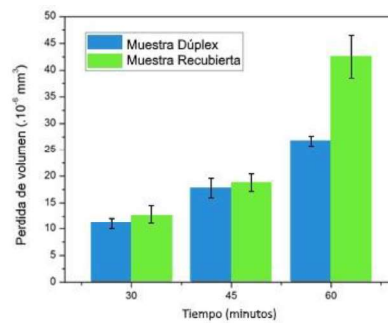


Figura 4. Pérdida de volumen en la muestra dúplex y recubierta con diferentes duraciones.

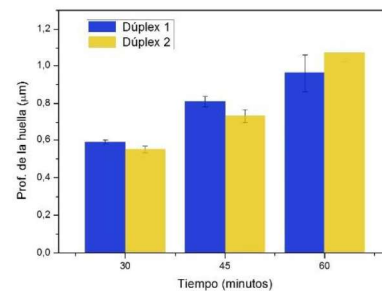


Figura 5. Profundidades promedio de las huellas en las muestras dúplex para una carga de 12 N.

A partir de los resultados, se puede determinar que el comportamiento al desgaste depende de la combinación de los parámetros tiempo-carga de los ensayos. De acuerdo con la literatura, el comportamiento al desgaste es determinado por la formación de una capa gráfica, que forma una capa de transferencia con la contraparte. Como consecuencia, el recubrimiento se desliza sobre esta capa que es auto-lubrificante [11]. Probablemente este fenómeno se produjo en los ensayos de baja carga y corta duración, donde se puede asegurar que el daño se produce solo en el recubrimiento. Sin



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

embargo, esta teoría falla en los ensayos entre 126000 y 16800 ciclos usando 12N de carga. Probablemente, se genera en el recubrimiento un alto estrés residual (teniendo más de 1µm de espesor) cuando es depositado sobre sustratos blandos. Por lo tanto, este estrés puede ser la causa de la fractura y la subsecuente delaminación del recubrimiento, como fue indicado en la literatura para este tipo de desgaste [12]. En este caso, puede ser confirmado porque se determinó que el recubrimiento experimentó una falla adhesiva.

El sistema dúplex (nitrurado+DLC) presenta en todos los ensayos mejor resistencia al desgaste que el sistema sólo recubierto. La capa nitrurada mejora la adhesión y reduce el estrés en el recubrimiento, previniendo la falla [13].

### 3.3 Adhesión

Se puede observar en la Figura 5b que la muestra dúplex presenta una adhesión aceptable para 150kg, a pesar de que algunas fracturas son observadas alrededor de la indentación. Por otro lado, puede verse una región desprendida alrededor de la indentación en la muestra recubierto en la micrografía óptica (Figura 6a). De aquí se puede concluir que la capa nitrurada mejora la capacidad de carga y previene la deformación y fractura del recubrimiento, resultando una mejor adhesión para los sistemas dúplex [13].

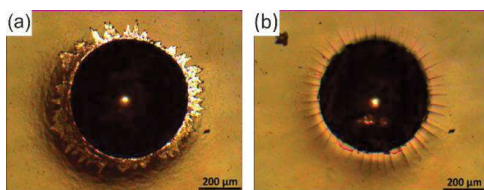


Figura 6. Micrografía Óptica de la indentación Rockwell C en la muestra dúplex y la muestra recubierto.

En el ensayo de scratch, la adhesión se mostró mejor en la muestra dúplex que en la recubierto. Las cargas críticas resultaron de 47N y de 12N para la muestra dúplex y la muestra recubierto, respectivamente, donde se observó un desprendimiento total del recubrimiento.

En el ensayo de scratch con carga constante, el recubrimiento se desprendió con una carga de 10N, en la muestra recubierto, como se muestra en la Figura 7. En la muestra dúplex la huella de scratch fue casi indetectable.

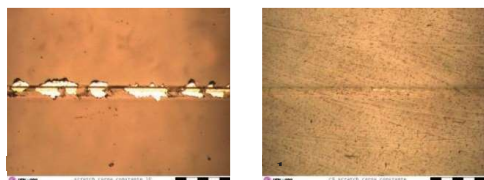


Figura 7. Micrografía óptica del ensayo de scratch para 10N de carga, a) muestra recubierto, b) muestra dúplex.

## 4. Conclusiones

Los recubrimientos de DLC tienen alta dureza y bajo coeficiente de fricción, y fue demostrado en los ensayos de Pin on Disk. Las muestras dúplex y recubiertas presentaron buen comportamiento al desgaste por fretting para cargas bajas y duraciones de ensayos cortas. Sin embargo, sólo las muestras dúplex presentaron buen comportamiento al desgaste por fretting para cargas altas y duraciones largas de ensayo. La resistencia al desgaste se relacionó con la adhesión.

La adhesión fue aceptable solamente con tratamiento previo de nitruración (sistema dúplex) como fue revelado en los ensayos de scratch y de indentación Rockwell C, porque la capa nitrurada reduce las tensiones y mejora la capacidad de carga del sistema. Además, la nitruración modifica el modo de falla del recubrimiento en el ensayo de scratch, que se transformó de frágil a dúctil en la muestra dúplex.

## 5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Dr. Ing. M. Agustina Guitar (Saarland University, Saarbrücken, Alemania) por su ayuda en los estudios de SEM. También estamos agradecidos a los becarios del grupo GIS-FRCU por su colaboración con la preparación de las muestras y a la secretaria de ciencia y técnica de la Universidad Tecnológica Nacional (Facultad Regional Concepción del Uruguay), Argentina, por la beca de investigación otorgada a M. N. Uccellini.

## Referencias

- [1] Y. Xi, D. Liu, D. Han, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2577–2583.
- [2] A.M. Korsunsky, A.R. Torosyan, K. Kim, Thin Solid Films 516 (2008) 5690–5699.
- [3] A. Grill, Diamond-like carbon: state of the art, Diam. Relat. Mater. 8 (1999) 428–434.
- [4] C. Donnet, A. Erdemir, Tribology of Diamond-Like Carbon Films. Fundamentals and Applications, Springer, USA, 2008.
- [5] C.F.M. Borges, E. Pfender, J. Heberlein, Diam. Relat. Mater. 10 (2001) 1983–1990.
- [6] M. Azzi, P. Amirault, M. Paquette, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 3986–3994.
- [7] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B. 72 (2005), 085401.
- [8] P. Jedrzejowski, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Thin Solid Films. 466 (2004) 189–196.
- [9] H. Ronkainen, S. Varjus, K. Holmberg, Wear. 249 (2001) 267–271.
- [10] P. Navaneethakrishnan, S.G. Sundara, R. Gnanamoorthy, N. Ravi, Thin Solid Films. 517 (2009) 4365–4371.
- [11] A. Amanov, T. Watabe, R. Tsuboi, S. Sasaki, Tribology Int. 62 (2013) 49–57.
- [12] M. Azzi, M. Benkahoul, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 1557–1563.
- [13] B. Podgornik, J. Vizintin, O. Wänstrand, M. Larsson, S. Hogmark, Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 502–508.