

Tópico: S06 Corrosión, protecciones y electroquímica**Recubrimientos duros tipo DLC depositados sobre acero inoxidable martensítico nitrurado: análisis de adhesión y resistencia a la corrosión****L. Escalada^a, E.L. Dalibon^{b*}, S.P. Brühl^b, S. Simison^a**^a INTEMA, CONICET- Universidad Nacional de Mar del Plata. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.^b Grupo de Ingeniería de Superficies. Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional. Ingeniero Pereira 676, Concepción del Uruguay, Argentina

*Autor correspondiente: Eugenia Dalibon. Dirección de correo electrónico: dalibone@frcu.utn.edu.ar

ABSTRACT

The surface modification treatments, such as the plasma nitriding improve the tribological properties of AISI 420 stainless steel; however the corrosion resistance is deteriorated. The DLC (Diamond Like Carbon) coatings have low friction coefficient, good wear and corrosion resistance. In this work, the corrosion behavior and the adhesion of the DLC hard coating deposited on nitrided and non-nitrided AISI 420 stainless steel were studied. The coatings were characterized by EDS and Raman. The microstructure of nitrided layer and the coatings was analysed by SEM-FIB and XRD. Corrosion behavior was evaluated by the Salt Spray Fog Test and cyclic potentiodynamic polarization tests in NaCl solution. The adhesion was evaluated using Indentation Rockwell C and Scratch test. The a-C:H film thickness was about 2.5 μm and nitrided layer thickness was of 11 μm . The nitrided layer improved the adhesion in the scratch test and the indentation Rockwell C. Regarding to the corrosion behavior, the coatings had excellent atmospheric corrosion resistance. In the electrochemical tests, they had a good behavior, the rupture potential was more positive than in only nitrided.

Keywords: DLC coating, adhesion, AISI 420

RESUMEN

Los tratamientos de modificación superficial como la nitruración permiten mejorar las propiedades tribológicas del acero AISI 420 pero afectan la resistencia a la corrosión. Los recubrimientos tipo DLC (“Diamond Like Carbon”) se caracterizan por tener bajo coeficiente de fricción, buena resistencia mecánica y a la corrosión. En este trabajo se estudió el comportamiento a la corrosión y la adhesión del recubrimiento DLC tipo hard depositado por PACVD sobre el acero AISI 420 templado y revenido, y nitrurado (tratamiento dúplex). Se analizaron los recubrimientos por espectroscopía Raman y por EDS. Se analizó la microestructura por SEM-FIB y DRX. Se evaluó la adhesión por Scratch test y por Indentación Rockwell C. Se realizaron ensayos de inmersión en niebla salina y ensayos electroquímicos en solución de NaCl. Los recubrimientos resultaron de tipo carbono amorfo hidrogenado. El espesor resultó de 2,5 micrones aproximadamente y la capa nitrurada de 11 micrones. Con respecto a la adhesión, puede indicarse que la capa nitrurada mejoró los resultados en el ensayo de Scratch test y de indentación. Con respecto al comportamiento a la corrosión, los recubrimientos presentaron excelente resistencia a la corrosión atmosférica, como se esperaba. Estudios preliminares de corrosión localizada mediante curvas de polarización anódica cíclica indicaron que el recubrimiento mejora el desempeño dado que se logra aumentar el potencial de corrosión y el de ruptura con respecto a las muestras nitruradas y no tratadas.

Palabras Clave: DLC, adhesión, AISI 420

1. Introducción

Los aceros inoxidables martensíticos son utilizados en instrumentos de corte, quirúrgico y cuchillería donde se requiere buen comportamiento al desgaste y resistencia a la corrosión. Para mejorar las propiedades superficiales se pueden utilizar tratamientos de modificación superficial como la nitruración asistida por plasma. Este tratamiento permite endurecer el acero y mejorar su resistencia al desgaste pero dependiendo de las condiciones de proceso puede afectar la resistencia a la corrosión debido a la precipitación de nitruros de cromo [1-3]. Por esta razón, la

combinación de la nitruración iónica con la deposición de recubrimientos duros como “Diamond Like Carbon” (DLC) puede resultar conveniente. Estos recubrimientos se caracterizan por tener bajo coeficiente de fricción, buena resistencia al desgaste y son químicamente inertes [4-6]. En los procesos duplex (nitruración + recubrimiento) se combinan las buenas propiedades tribológicas del recubrimiento con el perfil de dureza en profundidad y la resistencia a la fatiga de la capa nitrurada, mejorando la capacidad de soporte de carga y la resistencia a la deformación del sistema, y consecuentemente el comportamiento mecánico del mismo [7-9]. Con respecto al comportamiento a la corrosión de estos sistemas duplex, se ha reportado que su comportamiento electroquímico está vinculado a la adhesión del recubrimiento y a los defectos o poros que

éste pueda presentar. Estos defectos son sitios propicios para el inicio del proceso de corrosión, por los cuales el medio corrosivo puede penetrar y alcanzar el sustrato [10-12]. Si bien hay registros en la literatura de estudios realizados, cada sustrato y recubrimiento requiere un estudio específico.

En este trabajo se estudia la adhesión y el comportamiento a la corrosión de un recubrimiento DLC tipo hard (con alta dureza, 20 GPa, alto módulo elástico, 250 GPa y bajo contenido de hidrógeno según se ha encontrado en estudios previos [13]) depositado sobre el acero inoxidable martensítico AISI 420 sólo templado y revenido (muestra recubierta) y nitrurado (muestra duplex), comparándolo con el acero sólo nitrurado y con el acero sólo templado y revenido (material patrón).

2. Metodología experimental

El material utilizado en este estudio fue el acero inoxidable martensítico AISI 420 cuya composición química (porcentaje en peso) es 0,38% C, 13% Cr, 0,44 Mn, 0,42 Si, 0,07 Mo, 0,02 P y Fe como balance. Las muestras utilizadas se cortaron de una chapa de 2 mm de espesor en discos de 20 mm de diámetro y fueron templadas y revenidas.

Los tratamientos de nitruración se realizaron en el equipo industrial de Ionar S.A. con una descarga DC pulsada, en una mezcla gaseosa de 20% N₂ - 80% H₂, a 390°C durante 10 horas. Los recubrimientos DLC fueron depositados por PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) utilizando acetileno como gas precursor, a una temperatura de 150 °C durante 2 horas. Previo a la deposición del recubrimiento se depositó una capa de silicio amorfo para mejorar la adhesión [14]. El recubrimiento se caracterizó por EDS y Espectroscopía Raman. Se analizó la microestructura de los recubrimientos y de la capa nitrurada por microscopía óptica, SEM-FIB y difracción de rayos X. Para estudiar el comportamiento a la corrosión se realizaron ensayos de niebla salina según norma ASTM B117 y curvas anódicas potenciodinámicas cíclicas en una solución de NaCl 0,6 utilizando un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia. El sentido de barrido de potencial, se invirtió para una densidad de corriente de 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Luego del ensayo las superficies de las muestras fueron observadas mediante un microscopio óptico.

Para evaluar la adhesión se realizaron ensayos de indentación Rockwell C según norma VDI 3198, con 600 N y 1000 N. Se realizaron ensayos de scratch test con carga constante de 35 N.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización del recubrimiento y de la capa nitrurada

En el espectro EDS del recubrimiento (no mostrado) se detectó la presencia de silicio y carbono. La señal de silicio corresponde a la intercapa que se deposita previo al recubrimiento. Por espectroscopia Raman se identificaron las bandas D y G características de este tipo de recubrimientos con una relación de intensidades (I_D/I_G) de 0,48. Teniendo en cuenta este valor y la posición de la banda G podría indicarse que el porcentaje de uniones sp^3 C-C alcanzó aproximadamente el 20% según el modelo de tres etapas propuesto por Ferrari et al. [15]. A partir de la pendiente de la línea de ajuste a la base del espectro original [16] se pudo estimar el contenido de hidrógeno que fue del 23% aproximadamente. Con los datos anteriormente mencionados se puede indicar que el recubrimiento es de tipo a:C-H, es decir carbono amorfo hidrogenado.

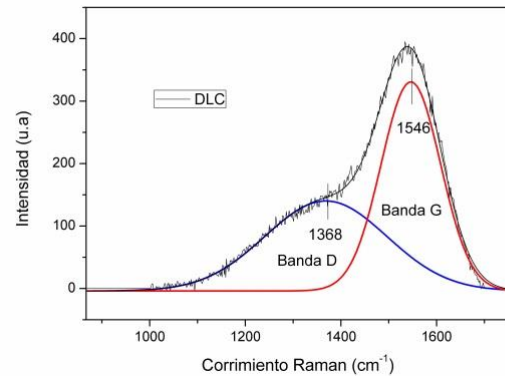


Figura 1 – Espectro Raman del recubrimiento.

El espesor del recubrimiento fue de 2,5 μm aproximadamente con una intercapa de silicio de 0,6 μm como puede observarse en la imagen SEM-FIB de la figura 2. Éste presentó una interfase regular y bien definida con el sustrato, la capa nitrurada en la muestra dúplex y el acero templado y revenido en la muestra recubierta.

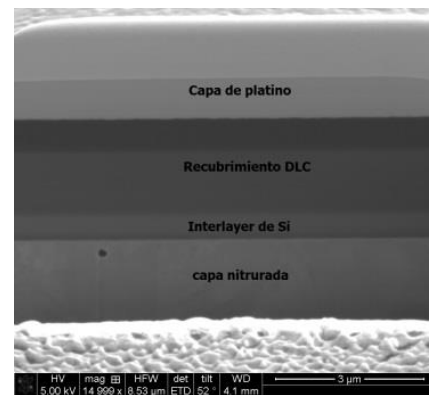


Figura 2 – Imagen SEM-FIB de la muestra duplex.

La capa nitrurada alcanzó 11 μm de espesor y en la micrografía óptica (no mostrada) se presentó blanca con una interfase no bien definida con el material base de estructura martensítica, no se observaron zonas oscuras.

Las muestras se analizaron por difracción de rayos X y en la muestra solo recubierta se detectaron los picos de martensita y de austenita retenida correspondientes al acero templado y revenido dado que el recubrimiento es amorfo y transparente a los rayos X (Fig. 3). En la muestra dúplex, se detectaron los picos de martensita expandida corridos hacia ángulos menores con respecto al material sin nitrurar o material patrón y ensanchados lo cual podría indicar que la red no sólo está expandida sino también tensionada [1-3]. Además el difractograma de la muestra dúplex presentó nitruros de cromo y de hierro (Fig. 3), a pesar de que el proceso de nitruración se llevó a cabo a baja temperatura y con bajo porcentaje de nitrógeno.

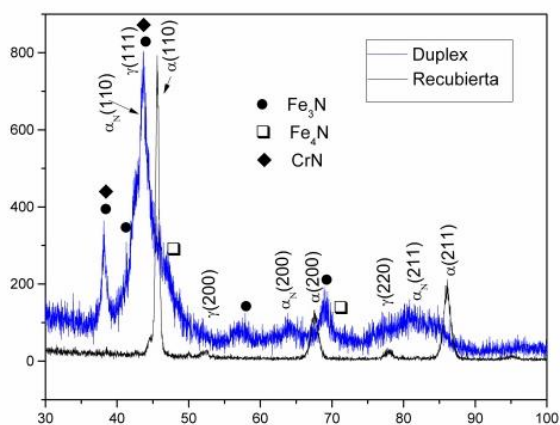


Figura 3 – Difractogramas de las muestras recubiertas.

3.2. Comportamiento a la corrosión

En el ensayo de niebla salina, las muestras recubiertas no presentaron signos de corrosión general ni localizada (Fig. 4 (a)-(b)). Este comportamiento es notablemente mejor que el de la muestra sólo nitrurada y el acero templado y revenido. En la muestra nitrurada se produjo corrosión general en un 25% del área expuesta en una región próxima al borde (Fig. 4 (c)). En la muestra patrón, la corrosión general alcanzó el 12% de la superficie expuesta y se detectaron 12 pits, de los cuales 5 tuvieron un área superior a 0,01 mm² (Fig. 4 (d)).

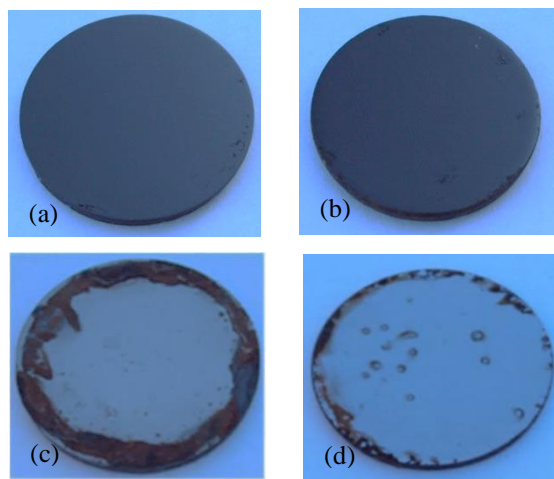


Figure 4 – Fotos de las muestras después del ensayo de niebla salina (a) dúplex; (b) recubierta, (c) nitrurada, (d) patrón.

Como puede observarse en la figura 4, el recubrimiento resultó químicamente inerte en el ambiente salino. En cambio, las muestras nitruradas no lograron mejorar la resistencia a la corrosión general que presentó el acero sólo templado y revenido. Esto puede deberse a la presencia de nitruros de cromo que reducen el cromo en solución para formar el óxido pasivante y consecuentemente se deteriora la resistencia a la corrosión [2,17].

En cuanto al acero sólo templado y revenido, que presentó además de corrosión general, corrosión localizada, probablemente durante el

tratamiento térmico precipitaron carburos de cromo (en pequeñas cantidades, razón por la cual no se detectaron por difracción de rayos X) que disminuyen la resistencia a la corrosión porque también reducen la cantidad de cromo en solución para formar la capa pasiva como ha sido reportado en la literatura [17,18].

Las curvas de polarización anódicas (Fig. 5) muestran que la resistencia a la corrosión se ve incrementada notablemente con la deposición del recubrimiento en relación a las muestras sólo nitruradas o patrón [19,20]. Las densidades de corriente en el rango pasivo para las muestras recubiertas permanecen con valores muy pequeños mientras que el acero sin tratar o nitrurado disuelven activamente y el potencial de ruptura es mayor a 1 V. La muestra nitrurada resultó aun peor que la no tratada y este comportamiento podría estar vinculado a la precipitación de nitruros de cromo como ya mencionó anteriormente [2,17].

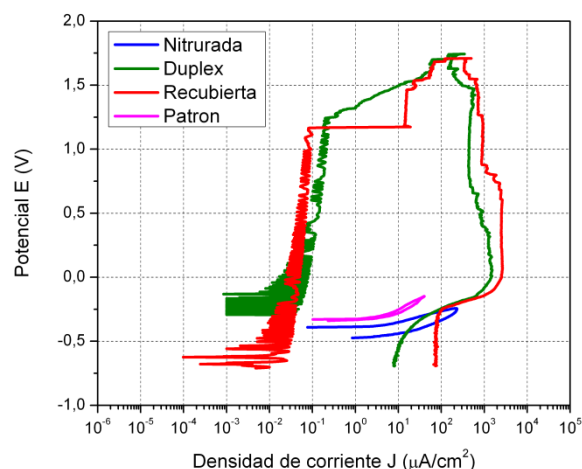


Figura 5 – Curvas de polarización cíclica de las distintas muestras

Con respecto al comportamiento a la corrosión de las muestras recubiertas (Fig. 5), puede observarse que la muestra dúplex presentó un potencial de ruptura levemente más positivo que el de la muestra sólo recubierta. Además en la curva de polarización de la muestra recubierta puede observarse que cuando se alcanza el potencial de ruptura el crecimiento de la densidad de corriente es abrupto, en cambio en la muestra dúplex tiene cierta pendiente, y mantuvo en un rango iguales valores de corriente a mayores potenciales que la muestra sólo recubierta. Esto podría deberse a que cuando el recubrimiento se rompe, el acero queda expuesto y dado que el potencial es muy alto, se produce un aumento significativo de la densidad de corriente. En el caso de la muestra dúplex, dado que la capa nitrurada en sí no es resistente a la corrosión, podría inferirse que es la interfase capa de silicio-capa nitrurada la que es algo más fuerte, debido probablemente a una afinidad química entre nitrógeno y silicio, que ha sido reportado en la literatura [24] y que tiene efecto también en el comportamiento mecánico, como se mostrará en el apartado siguiente.

3.3. Adhesión

En el ensayo de indentación Rockwell C la muestra dúplex presentó mejor adhesión tanto para 600 N como para 1000 N (Fig. 6). En esta muestra, para 600 N no hubo desprendimiento alrededor de la impronta y para mayor carga la región de desprendimiento fue menor que en la

muestra recubierta. En esta prueba, el indentador de diamante penetra en el recubrimiento induciendo una deformación plástica masiva del sustrato y la subsecuente fractura del recubrimiento. Como la capa nitrurada mejora la capacidad de carga de la zona superficial, puede prevenir la deformación plástica y fractura, resultando en una mejor adhesión [21].

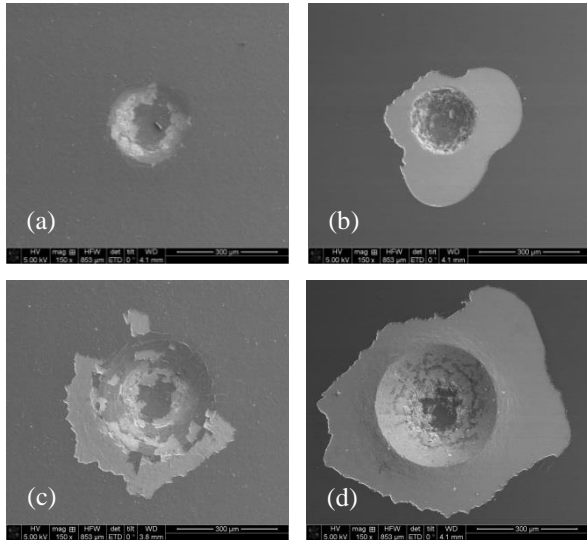


Figura 6 – Fotos SEM de las indentaciones Rockwell C, (a) y (c) dúplex, 600 N y 1000 N, respectivamente (b) y (d) recubierta, 600 N y 1000 N, respectivamente.

En el ensayo de Scratch test con 35 N, la muestra dúplex también presentó mejor adhesión que la recubierta. No hubo desprendimiento en los bordes de la huella y el ancho del rayado resultó menor (Fig. 7). En cambio, en la muestra recubierta además de desprendimiento podría indicarse que hubo deformación, probablemente el recubrimiento falló por pandeo (buckling failure) como resultado de las tensiones compresivas generadas por el avance del indentador [22].

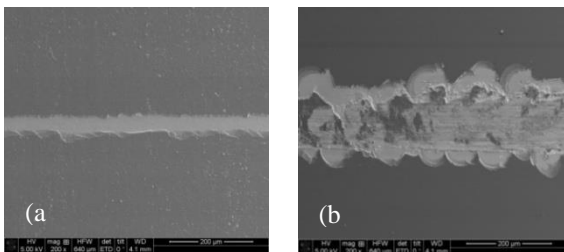


Figura 7 – Fotos SEM de las huellas de Scratch Test (a) muestra dúplex; (b) muestra sólo recubierta.

En ambos ensayos, la muestra dúplex presentó mejor adhesión esto podría deberse a que la capa nitrurada, proporciona una interfase de transición gradual entre el recubrimiento DLC y el sustrato, causando una reducción de tensiones y así mejorando la adhesión, como fue reportado por otros autores [23,24].

No obstante, es posible que, como se mencionó en el apartado de corrosión haya cierta afinidad química entre el silicio de la intercapa y el nitrógeno de la capa nitrurada por lo cual el Si reaccione con el nitrógeno produciendo una unión química entre el recubrimiento y el sustrato, y así mejore la adhesión.

4. Conclusión

La deposición de los recubrimientos DLC sobre el acero inoxidable martensítico AISI 420 sin ningún tratamiento previo no resultó conveniente, incluso con la intercapa de silicio. El tratamiento de nitruración antes de la deposición del recubrimiento mejoró la adhesión, en el ensayo de Scratch Test y en la prueba de indentación Rockwell C. En cuanto al comportamiento a la corrosión, el recubrimiento DLC presentó muy buena resistencia a la corrosión atmosférica y en los ensayos electroquímicos se mantuvo inerte con altos valores de potencial, al contrario que el material sólo nitrurado o sin tratar. En la muestra dúplex, la capa nitrurada previa permitió que el comportamiento a la corrosión en las condiciones del ensayo haya sido levemente mejor que en el caso de la recubierta solamente.

Agradecimientos

Al Prof. Vladimir Trava-Airoldi y a la Mg. Lânia Pereira del INPE, Brasil, por los recubrimientos DLC. Al Ing. Federico Miguel por el uso del SEM-FIB de la Universidad del Saarland, Saarbrücken, Alemania. A la Dra. Mariela Desimone de la Universidad Nacional de Mar del Plata por la realización de los experimentos de difracción de rayos X. A la Dra. Adriana Márquez (INFIP-UBA) por el uso del Scratch Test. A todos los becarios alumnos del Grupo GIS (UTN) por su colaboración en preparación de muestras y realización de ensayos.

REFERENCIAS

- [1] I. Alphonsa, A. Chainani, P. M. Raole, B. Ganguli, P. I. John, *Surface and Coatings Technology* **150** (2002) 263.
- [2] P. Corengia, G. Ybarra, C. Moína, A. Cabo, E. Broitman, *Surface and Coatings Technology* **187** (2004) 63.
- [3] C. X. Li, T. Bell, *Corrosion Science* **48** (2006) 2036.
- [4] J. Robertson, *Materials Science & Engineering: R: Reports* **37** (2002) 129.
- [5] A. Grill, *Diamond and related materials* **8** (1999) 428–434.
- [6] A. Erdemir, C. Donnet, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39** (2006) R311.
- [7] Y. Sun, T. Bell, *Materials Science and Engineering: A* **140** (1991) 419.
- [8] R. Snyders, E. Bousser, P. Amireault, J. E. Klemberg-Sapieha, E. Park, K. Taylor, K. Casey, L. Martinu, *Plasma Processing and Polymers* **4** (2007) S640.
- [9] F. Qi, Y. X. Leng, N. Huang, B. Bai, P. C. Zhang, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **257** (2007) 416.
- [10] M. Azzi, M. Benkahoul, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Surface & Coatings Technology* **205** (2010) 1557.
- [11] M. Jellesen, T. Christiansen, L. Hilbert, P. Møller, *Wear* **267** (2009) 1709.
- [12] S. Hadinata, M. Lee, S. Pan, W. Tsai, *Thin Solid Films* **529** (2013) 412.
- [13] E. L. Dalibón, R. Charadia, A. Cabo, V. Trava Airoldi, S. P. Brühl, *Surface and Coatings Technology* **235** (2013) 735.
- [14] V. J. Trava-Airoldi, L. F. Bonetti, G. Capote, J. A. Fernandes, E. Blando, R. Hübler, P. A. Radi, L.V. Santos, E. J. Corat, *Thin Solid Films* **516** (2007) 272.
- [15] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **61** (2000) 14095.
- [16] A. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **72** (2005) 1.
- [17] S. P. Brühl, R. Charadia, S. Simison, D. G. Lamas, A. Cabo, *Surface and Coatings Technology* **204** (2010) 3280.
- [18] T. P. Savas, A. Y. L. Wang, J. C. Earthman, *Journal of Materials Engineering and Performance* **12** (2003) 165.
- [19] X. Q. Wen, J. Wang, *Vacuum* **85** (2010) 34.
- [20] R. Sharma, P. K. Barhai, N. Kumari, *Thin Solid Films* **516** (2008) 5397.

-
- [21] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis, *Journal of Materials Processing Technology* **143–144** (2003) 481–485.
- [22] S. J. Bull, *Tribology International* **30** (1997) 491.
- [23] J. Choi, K. Soejima, T. Kato, M. Kawaguchi, W. Lee, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **272** (2012) 357.
- [24] B. Podgornik, J. Vižintin, *Diamond and Related Materials* **10** (2001) 2232.