

# ESTUDIO DE LA EROSIÓN Y LA CORROSIÓN EN AISI 420 RECUBIERTO CON DLC SOFT, CON Y SIN NITRURACIÓN PREVIA

R. Moreira<sup>1</sup>; K. Silva<sup>1</sup>; E.L. Dalibón<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Ingeniería de Superficies. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Concepción del Uruguay. Concepción del Uruguay, Argentina. [ramiro171415@gmail.com](mailto:ramiro171415@gmail.com), [kevin.silva182@gmail.com](mailto:kevin.silva182@gmail.com), [dalibone@frcu.utn.edu.ar](mailto:dalibone@frcu.utn.edu.ar)

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

## Resumen

*Los aceros inoxidables martensíticos tienen múltiples aplicaciones donde se requiere buena resistencia al desgaste y a la corrosión. Para mejorar sus propiedades superficiales se pueden utilizar recubrimientos tipo DLC ("Diamond Like Carbon"). Estos presentan problemas de adhesión cuando son depositados sobre sustratos metálicos; por esta razón, un tratamiento previo de nitruración podría resultar conveniente.*

*En este trabajo se analizó el comportamiento a la erosión y corrosión de muestras de AISI 420 recubiertas con DLC Soft por PACVD ("Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition"), templadas y revenidas (muestras recubiertas) y nitruradas (muestras dúplex). También se determinó cómo afecta un tratamiento de nitrurado previo en los resultados.*

*La microestructura de la capa nitrurada y de los recubrimientos se analizó mediante microscopía óptica y SEM. Los recubrimientos se caracterizaron por espectroscopía Raman y EDS. Se midió dureza superficial de las muestras. La adhesión fue evaluada con Scratch Test e Indentación Rockwell C. Se realizaron ensayos de corrosión potencioestáticos y de erosión. Los resultados de éste último se compararon con los obtenidos para muestras templadas y revenidas, y nitruradas.*

*El espesor del recubrimiento fue de 25  $\mu\text{m}$  y la capa nitrurada de 17  $\mu\text{m}$ . La dureza del recubrimiento fue de 828 HV y la de la capa nitrurada de 1040 HV. En los ensayos de Scratch Test y de indentación, la nitruración previa mejoró la adhesión.*

*Se observó una mejora en el comportamiento a la corrosión en las muestras dúplex. Esto está vinculado a la cantidad y tipo de defectos que presenten los recubrimientos. En cuanto a los ensayos de erosión, las muestras sólo recubiertas y dúplex presentaron un comportamiento similar al de las muestras sólo nitruradas debido a que parte del recubrimiento se desprendió durante el ensayo.*

**Palabras clave:** Erosión, Corrosión, AISI 420, DLC Soft, Nitruración

**Keywords:** Erosion, Corrosion, AISI 420, DLC Soft, Nitriding

## 1. Introducción

Los aceros inoxidables martensíticos son ampliamente usados en la industria alimenticia, petroquímica, en instrumentos quirúrgicos o cuchillería, debido a su buena resistencia al desgaste y propiedades anticorrosivas, sin embargo, dependiendo de la aplicación, se necesita mejorar sus propiedades superficiales.

Los recubrimientos DLC ("Diamond Like Carbon") se caracterizan por su bajo coeficiente de fricción, buena resistencia mecánica y por ser inertes químicamente. Dentro de éstos, existen dos tipos: carbono amorfo (a-C) y carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). También, se los puede clasificar en "Soft" o "Hard" de acuerdo a las cantidades de uniones  $\text{sp}^3$  (diamante),  $\text{sp}^2$  (grafito) e hidrógeno que contengan [1]. Los DLC usados en el presente trabajo son recubrimientos del tipo Soft dopados con Silicio (a-C:H:Si) que son blandos, gruesos, con pocas uniones  $\text{sp}^3$  y alto contenido de hidrógeno [2]. La deposición de los mismos sobre los sustratos puede realizarse por diferentes técnicas siendo una de ellas por PACVD (Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition). Estos recubrimientos presentan problemas de adhesión cuando son depositados sobre

sustratos metálicos, por esta razón un pre-tratamiento de nitruración puede resultar conveniente.

La nitruración iónica es un tratamiento superficial que permite mejorar las propiedades tribológicas de estos aceros. Este proceso permite endurecer la superficie de los aceros mediante la difusión de nitrógeno en las capas superficiales, donde queda en solución o forma compuestos [3]. Según la condición del tratamiento, pueden precipitar distintas fases, como nitruros de cromo, que afectan el comportamiento a la corrosión debido a la reducción de cromo libre para la formación de la capa pasiva [4].

Si bien existen diferentes estudios realizados sobre DLC depositado sobre aceros inoxidables, se encuentran pocos trabajos acerca de DLC Soft y su comportamiento frente a erosión y corrosión [5-6].

En este trabajo, se estudió el comportamiento frente a fenómenos de corrosión y erosión de muestras de acero inoxidable martensítico AISI 420 recubiertas con DLC Soft, con y sin nitruración previa.

## 2. Metodología

Las muestras utilizadas fueron de acero inoxidable martensítico AISI 420, de 25mm de diámetro y 2mm de

espesor. La composición química de las mismas es 0,38% C, 13% Cr, 0,44% Mn, 0,42% Si, 0,07% Mo, 0,02% P y Fe como balance.

### 2. 1. Tratamientos

Todas las muestras fueron templadas y revenidas bajo las recomendaciones del proveedor. El temple se realizó en un horno eléctrico con un precalentamiento de las muestras a 820°C por 15 minutos para luego llevarlas a la temperatura de austenización de 1030°C durante 30 minutos. Se utilizó una atmósfera de Argón (8 l/min) para su protección contra la oxidación y el enfriamiento se realizó en aire agitado. Una vez templadas se les realizó un doble revenido a una temperatura de 260°C y por 2 horas, para el primero se utilizó aire agitado y para el segundo aire quieto.

Luego del tratamiento térmico, las muestras fueron lijadas con lijas al agua de diferentes granulometrías y pulidas a espejo con pasta de diamante.

La nitruración de las muestras fue llevada a cabo en un reactor de plasma con descarga de DC pulsada. El tratamiento tuvo una duración de 10 horas y a una temperatura de 390 °C, la mezcla de gases utilizada fue de 20% N<sub>2</sub> y 80% H<sub>2</sub>.

La película de DLC Soft fue depositada por PACVD en el mismo reactor de nitruración, utilizando como gases precursores hexametildisiloxano (HMDSO) 8% y acetileno 92%. La deposición se realizó con una velocidad de 1 µm/h, con una presión de 2 mbar y una temperatura de 400 °C con el fin de obtener un recubrimiento del tipo "Soft".

Las muestras fueron nombradas de la siguiente forma: muestras sólo recubiertas "R", muestras dúplex (nitruradas + recubrimiento) "D", las muestras nitruradas "N" y las patrón "P" (acero AISI 420 sólo templado y revenido).

### 2. 2. Caracterización

Las muestras fueron cortadas e incluidas para realizar el análisis metalográfico.

La microestructura de la capa nitrurada se observó con microscopía óptica, mientras que los recubrimientos con SEM. Para revelar la capa nitrurada se atacó la muestra con el reactivo de Vilella.

Se analizó el recubrimiento mediante Espectroscopía Raman y EDS.

Se midió la dureza de la capa nitrurada con microdurómetro Vickers con una carga de 50 g, y la dureza del recubrimiento se midió con un nanoindentador Berkovich con una carga de 9 mN.

### 2. 3. Fricción y adhesión

Para evaluar el comportamiento tribológico del recubrimiento se utilizó un tribómetro Pin-On-Disk. Se realizaron ensayos de 500 m, 5 N, 7 mm de radio y contraparte de alúmina (6 mm de diámetro); la velocidad de deslizamiento fue de 10 cm/s. Tras estos ensayos, se observaron las huellas de desgaste con microscopio óptico y se midió la profundidad de las mismas utilizando un perfilómetro mecánico Mitutoyo.

Con respecto a la adhesión de los recubrimientos, ésta se evaluó mediante ensayos de Scratch Test con carga constante de 20 N; e Indentación Rockwell C con 10, 20 y 30 kg.

### 2. 4. Erosión

Con el objeto de estudiar el comportamiento de las muestras frente a éste fenómeno, se realizaron ensayos en una maquina diseñada y construida en el GIS, en la que se colocan las muestras frente a un flujo de agua y arena AFS 50 en suspensión a un ángulo de 60° con la normal del plano durante 1 hora. Se determinó la pérdida de masa con pesadas antes y después del ensayo con una balanza analítica con una precisión de 0,1 mg.

### 2. 5. Corrosión

Se realizaron ensayos potencioestáticos en una solución de 3,5% NaCl. Éstos consisten en aumentar el potencial en escalones de 200 mV y 1800 segundos de duración cada uno; desde 1000 mV hasta 3000 mV. Si se produce un crecimiento abrupto de la corriente, el equipo finaliza el ensayo. Los valores registrados se muestran en una curva de potencial versus densidad de corriente en función del tiempo. Previo al ensayo, se tomaron micrografías ópticas de la superficie para poder compararla posteriormente.

También se llevó a cabo una prueba de hisopado de sulfato de cobre a las muestras (Norma ASTM A967). El ensayo consiste en colocar una gota de la solución de Sulfato de Cobre Pentahidratado, esperar 6 minutos y observar si se produce la deposición de cobre. En el caso de no suceder la misma dentro de los 6 minutos, significa que la muestra pasó la prueba.

## 3. Resultados y Discusión

### 3. 1. Caracterización

Como resultado de la nitruración se obtiene una zona modificada que corresponde a una solución sobresaturada de nitrógeno denominada "martensita expandida" (que se presenta de color blanco al atacarla con el reactivo de Vilella), seguida por una zona de difusión correspondiente a una solución de menor concentración de nitrógeno, según lo reportado en trabajos previos del GIS [7].

Mediante las micrografías ópticas (no mostradas), se obtuvo un espesor de la capa nitrurada de (17 ± 3) µm. Mientras que, con el SEM se determinó que el espesor del recubrimiento fue de (25 ± 3) µm como se muestra en la Figura 1.

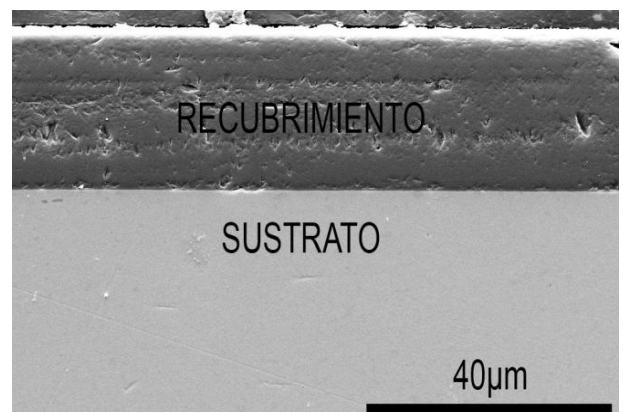


Figura 1. Imagen SEM de muestra sólo recubierta.

Según el análisis por Espectroscopia Raman, se detectaron las dos bandas D y G características de este tipo de recubrimiento. Su relación de intensidades  $I_D/I_G$  fue de 0,93. Teniendo en cuenta este valor, la posición de la banda G y el modelo de tres etapas propuesto por Ferrari y Robertson [8] puede indicarse que la proporción de uniones  $sp^3$  fue baja, inferior al 20 %. El contenido de hidrógeno fue del 43% aproximadamente, obtenido a partir del ajuste de la línea de base del espectro original de Raman [9].

En los espectros EDS de la película, se detectó carbono y Silicio como era esperado para este tipo de recubrimiento DLC dopado con Silicio.

La dureza de la capa nitrurada medida con microdurómetro Vickers fue de  $(1040 \pm 40)$  HV<sub>0.05</sub>. La dureza del recubrimiento medida con nanodurómetro Berkovich fue de  $(8,12 \pm 0,82)$  GPa, que equivalen a 828 HV.

### 3. 2. Fricción y adhesión

En la Tabla 1, se presentan los valores de los coeficientes de fricción, obtenidos de los ensayos de Pin-On-Disk realizados, de las muestras patrón, nitrurada, dúplex y sólo recubiertas.

Tabla 1. Coeficientes de fricción

Muestra	$\mu$
P	0.831
N	0.8
D	0.271
R	0.121

Como puede observarse en la tabla anterior, el recubrimiento redujo considerablemente el coeficiente de fricción con respecto a la muestra nitrurada y patrón, esto se debe a que en este tipo de recubrimientos se forma una capa grafitica que actúa como lubricante entre el recubrimiento y la contraparte como se ha reportado en la literatura [1-2]. Las huellas de desgaste en las muestras dúplex y recubierta fueron indetectables con un rugosímetro mecánico y por lo tanto el volumen desgastado no se pudo calcular.

Los ensayos de Scratch Test mostraron que la adhesión en las muestras dúplex fue superior, pues no presentó desprendimiento con una carga de 20N, mientras que en las recubiertas se desprendió el recubrimiento en algunas zonas a lo largo de la huella.

La muestra dúplex presentó mejor adhesión respecto a la sólo recubierta en el ensayo de indentación Rockwell C. Con carga de 10 kg, no se observó desprendimiento del recubrimiento alrededor de la indentación, mientras que en la recubierta se desprendió parcialmente. A partir de los 20 kg existe desprendimiento para ambas muestras, sin embargo, las improntas en la probeta dúplex fueron de menor tamaño.

### 3.3. Erosión

Las pérdidas de masa promedio luego de 1 hora de ensayo fueron de 6.59, 2.53, 2.1 y 1.2 mg para las muestras patrón, nitrurada, sólo recubierta y dúplex respectivamente, con un 10% de error para todos los experimentos.

En la muestra nitrurada, la pérdida de masa fue similar a la de las muestras sólo recubiertas y dúplex. Ésta puede atribuirse al desprendimiento parcial del recubrimiento,

como puede observarse en las fotos de la Figura 2. Es decir, hubo una falla cohesiva del recubrimiento.

La muestra nitrurada presentó mejor comportamiento a la erosión que la muestra patrón. Esto se debe a que la capa nitrurada mejora la capacidad de soporte de carga, la resistencia a la deformación plástica y consecuentemente, la resistencia al desgaste erosivo [10].

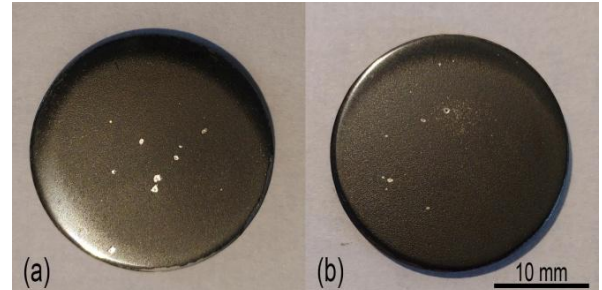


Figura 2. Muestras tras del ensayo de erosión (a) R (b) D.

### 3. 4. Corrosión

En la Figura 3, se presentan algunas curvas representativas de la densidad de corriente en función del tiempo correspondientes a la muestra patrón, dúplex y recubierta, obtenidas de los ensayos potenciostáticos realizados. Como puede observarse, la resistencia a la corrosión se ve mejorada por la deposición del recubrimiento. Para el caso de las probetas dúplex, la densidad de corriente se mantuvo aproximadamente constante por mayor tiempo ante el aumento del potencial respecto a las recubiertas; mientras que para la muestra patrón, se observa que la densidad de corriente se eleva abruptamente apenas se aplica el potencial correspondiente al primer escalón. Esto indica que la película de DLC actúa como una barrera para la corrosión.

Al ensayar la misma muestra en distintas regiones, se puede observar que las curvas obtenidas no tienen el mismo comportamiento, y esto se puede deber a la existencia de defectos preexistentes en la superficie de la misma.

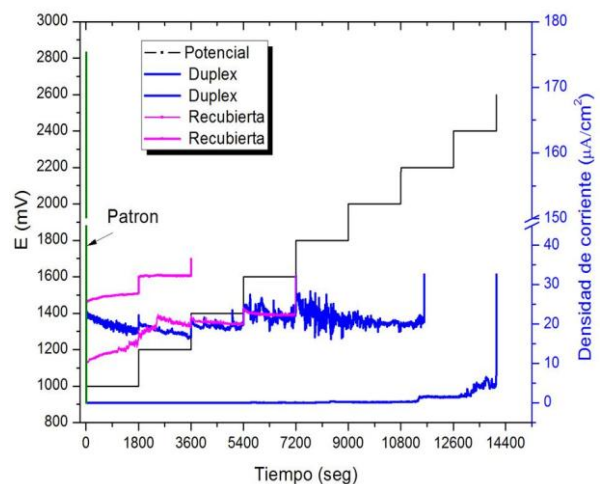
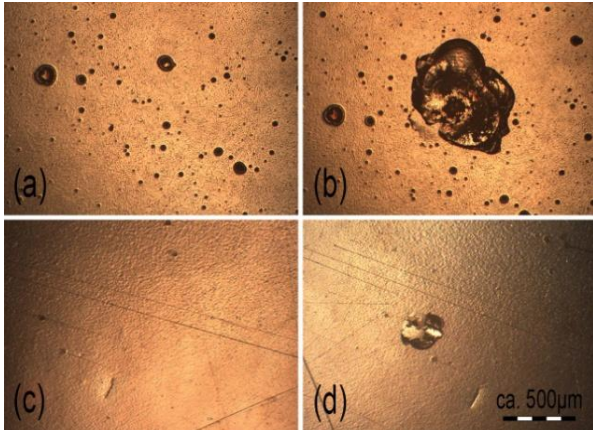


Figura 3. Curva de Potencial vs. Densidad de corriente en función del Tiempo.

El aumento de la densidad de corriente observado en las curvas de los ensayos potenciostáticos se debe al fenómeno de corrosión localizada. La comparación de las micrografías de la superficie de las muestras antes y después del ensayo,

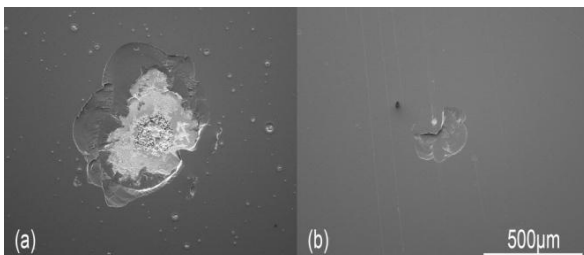
muestra que los pits de corrosión se originaron en un defecto preexistente (Figura 4).

Existen dos clases de defectos que pueden presentarse en estos recubrimientos, algunos similares a burbujas y otros con forma de huecos en la superficie como se ha reportado en un trabajo previo del GIS [5]. El inicio de la corrosión se puede producir en los defectos del tipo hueco, ya que actúan como un canal entre la solución y el sustrato, permitiendo que ambos entren en contacto.



**Figura 4.** Micrografías 50x comparativas del ensayo potenciostático (a) R antes (b) R después (c) D antes (d) D después.

Además de la existencia de diferentes defectos, sus dimensiones y la adhesión del recubrimiento al sustrato influyen en la resistencia a la corrosión de las muestras. Como la adhesión en las muestras dúplex es superior y los defectos son de menor tamaño, los pits de corrosión encontrados en la misma son más pequeños en comparación con los de la muestra sólo recubierta como puede observarse en las imágenes SEM de la Figura 5.



**Figura 5.** Imágenes SEM de los pits de corrosión (a) R (b) D.

Es posible que la adhesión del recubrimiento tenga influencia en la propagación del ataque corrosivo, el cual puede provocar el desprendimiento del mismo.

Con respecto a la prueba de hisopado con sulfato de cobre, tanto las muestras recubiertas como dúplex no presentaron cobre depositado en este ensayo, por lo tanto pasaron la prueba. En cambio, la muestra patrón y nitrurada presentaron deposición de cobre antes de los 6 minutos, indicando la presencia de hierro libre en la superficie y la falla de la capa de óxido pasivante.

#### 4. Conclusiones

Estos tipos de recubrimientos gruesos y de no muy alta dureza (“thick and soft”), reducen el coeficiente de fricción

en comparación con las muestras no tratadas o nitruradas. La adhesión en ambos ensayos (Scratch Test e Indentación Rockwell C) resultó mejor en las muestras con una nitruración previa. Esto se debe a que la capa nitrurada reduce las tensiones entre el recubrimiento y el sustrato y mejora la capacidad de soporte de carga del sistema. En el ensayo de erosión de una hora, la pérdida de masa de las muestras recubiertas y dúplex está vinculada al desprendimiento de algunas capas del recubrimiento. Se puede decir que la deposición del recubrimiento retrasa el fenómeno de erosión, evitando que el sustrato quede expuesto al flujo de las partículas erosivas.

Los resultados de los ensayos de corrosión indican que el DLC Soft es una buena barrera anticorrosiva; debido a que es inerte químicamente y en este caso presenta un espesor considerable. Sin embargo, se encontró que los pits de corrosión comienzan en los defectos preexistentes en el recubrimiento del tipo hueco. Además, el ataque corrosivo también está vinculado a la adhesión, es por esto que las muestras dúplex presentaron un comportamiento superior a las sólo recubiertas.

Para obtener comportamientos adecuados a requerimientos de erosión y corrosión se debe obtener un sistema dúplex (nitruración + DLC Soft) que presente una buena adhesión y la menor cantidad de defectos posibles.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Prof. Daniel Heim de la Universidad de Ciencias Aplicadas de Austria por la deposición de los recubrimientos DLC Soft, a Soledad Pereda del Laboratorio de Microscopia Electrónica del INTI Mecánica por las imágenes SEM, a Mariela Desimone del INTEMA, por los espectros Raman y a la UTN SECYT por la beca de R. Moreira.

#### Referencias

- [1] C. Donnet, A. Erdemir, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films. Fundamentals and Applications*. Springer, (2008).
- [2] A. Grill. *Diamond Relat. Mater.* **8** (1999), 428-434.
- [3] ASM Handbook Vol. 5, *Surface Engineering*. ASM International (1994).
- [4] Y. Xi, D. Liu, D. Han, *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008), 2577-2583.
- [5] E.L. Dalibón, L. Escalada, S. Simison, C. Forsich, D. Heim, S.P. Brühl, *Surf. Coat. Technol.* **312** (2017), 101–109.
- [6] I.S. Trakhtenberg, A.B. Vladimirov, S.A. Plotnikov, A.P. Rubshtein, V.B. Vykhodets, O.M. Bakunin, *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001), 1824–1828.
- [7] S.P. Brühl, R. Charadia, C. Sanchez, M.H. Staia, *Int. J. Mater. Res.* **99** (2008), 779-786.
- [8] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B.* **61** (2000), 14095–14107.
- [9] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B.* **72** (2005), 085401.
- [10] Y. Xi, D. Liu, D. Han, *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008), 5953–59