

**Tópico: S09. Tribología, superficies y desgaste****Comportamiento mecánico del acero AISI 316L recubierto con a:C-H-Si previamente nitrurado****E. L. Dalibon<sup>a,\*</sup>, D. Heim<sup>b</sup>, Ch. Forsich<sup>b</sup>, S. P. Brühl<sup>a</sup>**<sup>a</sup> Grupo de Ingeniería de Superficies, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional, Ingeniero Pereira 676, Concepción del Uruguay, E3264BTD, Argentina.<sup>b</sup> Upper Austria University of Applied Sciences, Stelzhamerstraße 23, Wels, 4600, Austria

\*Autor correspondiente: dalibone@frcu.utn.edu.ar

**ABSTRACT**

The austenitic stainless steel AISI 316L is used in chemical and industry due to their good properties, however it has a poor wear resistance. In order to improve the tribological properties, plasma assisted treatments can be used such as diffusion process and/or coatings. The a:C-H-Si coatings have low friction coefficient and wear resistance, in addition they are chemically inert, however they present adhesion problems when they are deposited on metallic substrates. In this work, the mechanical behavior and adhesion of the a:C-H-Si coatings deposited on nitrided AISI 316L stainless steel (duplex sample) and without nitriding (coated sample) were studied. The coatings were characterized by EDS and Raman. The hardness and Young Modulus were assessed with nanoindentation. The microstructure of nitrided layer and the coatings was analyzed by OM, SEM-FIB and XRD. Pin on disk and linear sliding tests were carried out. The adhesion was evaluated using Indentation Rockwell C and Scratch test. The coatings had high hydrogen content, over 40%, and the film thickness was about 20  $\mu\text{m}$ . The hardness was about 13 GPa and Young's Modulus was 73 GPa. The friction coefficient was less than 0.2 and the wear resistance was better than in the stainless steel without treatment. In the linear sliding tests, the track depth in the duplex and coated samples was six times lower than in the untreated sample. The nitriding had influence in the adhesion; the critical load was 16.2 N in the duplex sample and of 9.6 N in the coated sample. In the indentation Rockwell C test, the duplex sample had better adhesion than the only coated sample.

Keywords: DLC coating, PACVD, tribological behaviour, adhesión.

**RESUMEN**

El acero inoxidable AISI 316L es ampliamente usado en la industria química y alimenticia por sus buenas propiedades anticorrosivas, sin embargo presenta baja resistencia al desgaste. Para mejorar las propiedades tribológicas se pueden utilizar técnicas asistidas por plasma, tratamientos de difusión y/o recubrimientos. Los recubrimientos de carbono amorfo a:C-H-Si tienen bajo coeficiente de fricción y buena resistencia al desgaste. Además, son químicamente inertes, aunque presentan problemas de adhesión cuando son depositados sobre metales. En este trabajo se estudió el comportamiento mecánico y la adhesión de un recubrimiento a:C-H-Si tipo soft depositado por PACVD sobre el acero inoxidable AISI 316L nitrurado (muestra dúplex) y sin nitrurar (muestra recubierta). Los recubrimientos fueron caracterizados por EDS y Raman. Se midió la dureza y el módulo elástico utilizando nanoindentación. La microestructura de la capa nitrurada y de los recubrimientos fue analizada por MO, SEM-FIB y DRX. Se realizaron ensayos de pin on disk y de deslizamiento recíproco. Se evaluó la adhesión por indentación Rockwell C y Scratch Test. Los recubrimientos de a:C-H-Si presentaron un contenido de hidrógeno mayor al 40 % y su espesor fue de 20  $\mu\text{m}$ , alcanzaron una dureza de aproximadamente 13 GPa y un módulo elástico de 73 GPa. Estos recubrimientos presentaron un coeficiente de fricción inferior a 0,2 y mejoraron la resistencia al desgaste con respecto al acero sin tratar. La profundidad de las huellas en los ensayos de deslizamiento recíproco fue 6 veces menor, independientemente del tratamiento de nitruración previo. El pretratamiento de nitruración tuvo influencia en la adhesión, ya que la carga crítica fue de 16,2 N en la muestra dúplex y de 9,6 N en la sólo recubierta. En el ensayo de indentación Rockwell C, la muestra dúplex presentó mejor adhesión que la muestra sólo recubierta.

Palabras Clave: recubrimientos DLC, PACVD, comportamiento tribológico, adhesión.

**1. Introducción**

Los aceros inoxidables austeníticos se utilizan ampliamente en la industria debido a su buena resistencia a la corrosión sin embargo presentan pobres propiedades mecánicas [1,2]. Para mejorar sus propiedades superficiales

se pueden depositar diferentes tipos de recubrimientos como nitruros, óxidos, carburos y los tipo "Diamond Like Carbon" (DLC). Bajo la denominación de DLC se incluyen recubrimientos en base carbono, que pueden ser producidos por distintos métodos, entre ellos por PACVD (Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition). De acuerdo al contenido y proporción de uniones  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ , y al contenido de hidrógeno, se pueden clasificar en grupos con diferentes propiedades mecánicas y eléctricas. La

letra a delante de C significa amorfo y “H” hidrogenado. Si el DLC tiene algún dopante, se coloca tras un guion el símbolo químico. En general, se caracterizan por tener alta dureza, bajo coeficiente de fricción, buena resistencia al desgaste y ser químicamente inertes [3-5]. Sin embargo, estos recubrimientos no presentan buena adhesión cuando se depositan sobre acero, entre otras razones, porque el carbono difunde en el metal dificultando la nucleación y crecimiento del recubrimiento. Además, como los coeficientes de expansión térmica del acero y del recubrimiento son diferentes, se generan tensiones y, en consecuencia, la adhesión es pobre [6,7].

Para superar estos inconvenientes se han probado depositar diferentes intercapas o “interlayers” de elementos como silicio, titanio, cromo, multicapas o realizar tratamientos de modificación superficial, como la nitruración previa a la deposición del recubrimiento [7-11].

La nitruración asistida por plasma es un tratamiento de difusión que permite endurecer el sustrato de acero, y puede utilizarse como pretratamiento para los recubrimientos, generando una interfase adecuada entre el material base y el recubrimiento, con un perfil graduado de dureza y de composición que podría mejorar la adhesión. Si bien hay trabajos publicados de aceros nitrurados y recubiertos con DLC, cada sustrato y recubrimiento requiere un estudio específico, siendo necesario además determinar cuáles son las características de la capa nitrurada que resultan más adecuadas para lograr un buen comportamiento mecánico del sistema, además de una buena adhesión [7,12-14]. En este trabajo, se estudió el comportamiento al desgaste y la adhesión de recubrimientos DLC, a:C-H-Si, depositado por PACVD sobre el acero inoxidable austenítico AISI 316L nitrurado a alta temperatura y con alto porcentaje de nitrógeno (muestra duplex) y sin nitrurar (muestra recubierta).

## 2. Metodología Experimental

El material utilizado fue acero inoxidable austenítico AISI 316L, cuya composición química (porcentaje en peso) es: 0,017 % C, 0,33 % Si, 1,44 % Mn, 16,25 % Cr, 10,07 % Ni, 2,03 % Mo, 0,24 % Cu y Fe como balance. Las muestras se maquinaron de una barra en estado recocido y se obtuvieron discos de 25 mm de diámetro y 6 mm de alto.

La nitruración iónica se llevó a cabo en un reactor de la Empresa Rübíg, Austria, con una descarga DC pulsada en una mezcla gaseosa con 75 % N<sub>2</sub>-25 % H<sub>2</sub> a baja presión durante 14 horas y a 500 °C.

La deposición de los recubrimientos se realizó en el mismo reactor a 400 °C y a una presión de 2 mbar, utilizando como gases precursores hidrógeno, metano, hexametildisilazano y tetrametilsilano. La velocidad de deposición fue de 1 μm/h aproximadamente. El agregado de Si no solo mejoraría la adhesión sino que disminuye las tensiones residuales y deja que el recubrimiento adquiera mayor espesor.

Los recubrimientos se analizaron por EDS y espectroscopia Raman, la capa nitrurada por difracción de rayos X. Se observó la microestructura de la capa nitrurada y de los recubrimientos por microscopia óptica (MO) y electrónica de barrido en el FIB-SEM Dual Beam marca FEI, modelo Helios Nanolab 600, de la Universidad del Saarland, Alemania. Se midió la dureza de los recubrimientos y el módulo elástico con nanoindentación, con indentador Berkovich y carga de 9 mN, y la de la capa nitrurada con indentador Vickers y carga de 50 g. Para evaluar el comportamiento tribológico se realizaron ensayos de pin on disk, con bolilla de alúmina de 6 mm de diámetro como contraparte, distancia recorrida de 500 m y radio de la trayectoria de 7 mm. También se realizaron ensayos de deslizamiento recíproco lineal con bolilla de carburo de tungsteno de 5 mm de diámetro como contraparte, durante 90 minutos y con una

amplitud de deslizamiento de 0,48 mm. Se observaron las huellas en el MO y en el SEM. La adhesión se evaluó por indentación Rockwell-C según Norma VDI 3198 con una carga de 1500 N y por Scratch Test con carga variable aumentando 5 N/mm, partiendo de 1 N y con un recorrido de 10 mm, con una punta de diamante de 200 μm de radio. La carga crítica fue definida como aquella a la cual se produjo la delaminación completa del recubrimiento.

## 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 Si y C. Por espectroscopia Raman se identificaron las bandas D y G características de este tipo de recubrimientos (Fig.1). La relación de intensidades I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> fue de 1,08. Teniendo en cuenta este valor, la posición del pico correspondiente a la banda G y el modelo de tres etapas propuesto por Ferrari et al. [15,16] se podría indicar que el recubrimiento tiene una baja proporción de uniones sp<sup>3</sup> C-C, alrededor del 10%. Además, teniendo en cuenta el ancho del pico G y la relación I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, podría indicarse que el recubrimiento resulta mayoritariamente amorfo con un tamaño de clusters menor a 2 nm [15-17].

A partir de la pendiente de la línea de ajuste a la base del espectro original [15-17], se pudo estimar el contenido de hidrógeno que en este caso alcanzó al 43%. Con los datos anteriormente mencionados se confirma que los recubrimientos son del tipo “soft” y se indica con las siglas a:C-H-Si, con alto contenido de hidrógeno.

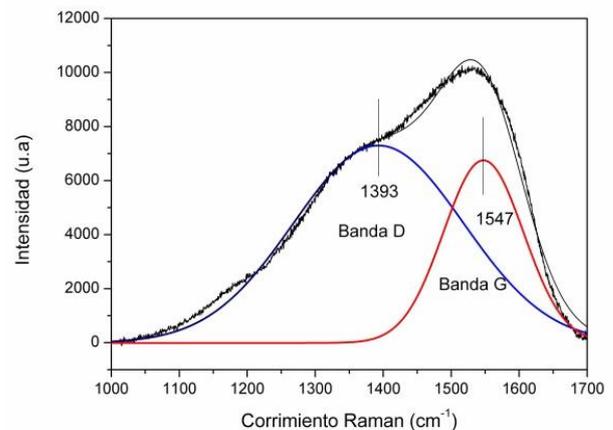


Figura 1 – Espectro Raman del recubrimiento.

El espesor del recubrimiento fue de 20 μm aproximadamente con una interfase bien definida con el sustrato tanto en la muestra dúplex como en sólo recubierta como fue observado con el SEM, en un lugar donde el film se desprendió durante el ensayo de indentación (Fig.2).

En la micrografía óptica (Fig. 3) de la muestra dúplex puede distinguirse la capa nitrurada de 40 μm de espesor aproximadamente, que presenta una zona oscura cercana a la superficie de 20-23 μm que corresponde a una región de precipitación de nitruros, seguida por una zona de nitrógeno en solución.

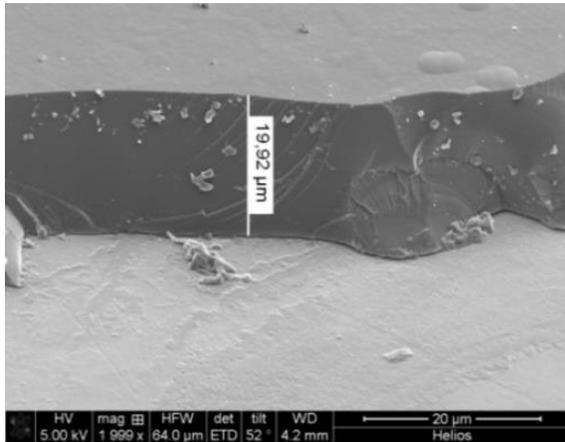


Figura 2 – Imagen SEM del recubrimiento en la muestra dúplex.

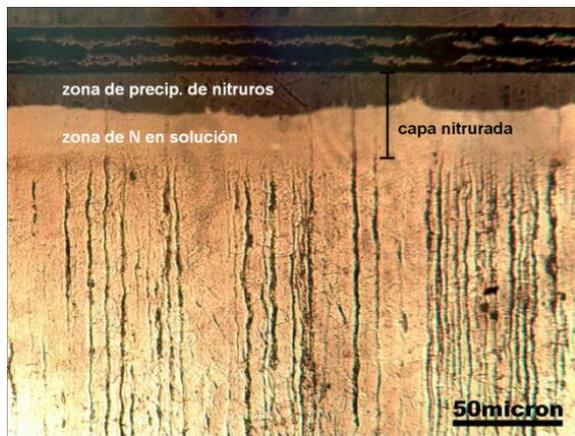


Figura 3 – Micrografía óptica de la muestra Duplex.

Las muestras se analizaron por difracción de rayos X y en la muestra recubierta se detectaron los picos de austenita del acero debido a que el recubrimiento es amorfo y transparente a los rayos X (Fig. 4).

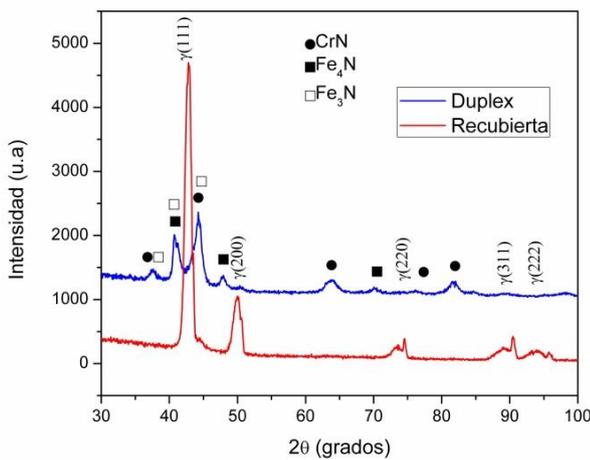


Figura 4 – Difractogramas de las dos muestras.

### 3.2. Propiedades mecánicas

La dureza del recubrimiento medida con nanoindentador Berkovich fue de  $(12,6 \pm 0,5)$  GPa. Este valor de dureza pertenece al recubrimiento, debido a que la profundidad de penetración de la impronta no superó el 10% de su espesor. También se determinó el módulo de Young del recubrimiento y fue de  $(73 \pm 3)$  GPa. Estos valores de dureza y módulo de Young confirman que el recubrimiento es de tipo soft [3].

La dureza de la capa nitruada resultó de  $(911 \pm 34)$  HV<sub>0,05</sub> y la del acero sin tratamiento fue de  $(250 \pm 10)$  HV<sub>0,05</sub>.

En los ensayos de pin on disk con una presión hertziana de 0,78 GPa, el coeficiente de fricción de los recubrimientos fue inferior a 0,2 en ambas muestras (Fig. 5) como ha sido reportado por otros autores para este tipo de recubrimientos [3-5].

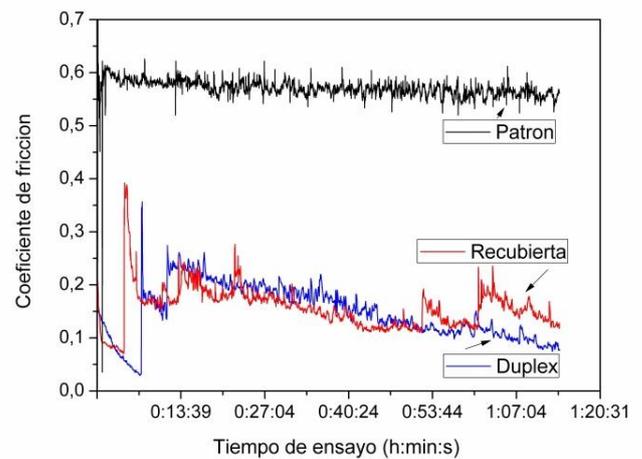
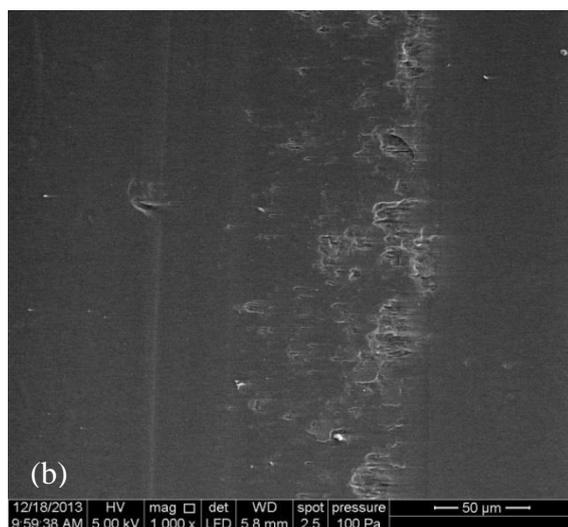
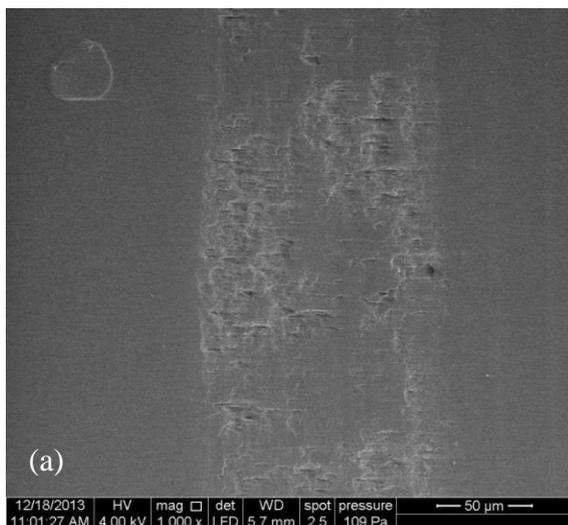


Figura 5 – Coeficiente de fricción en función del tiempo

Tanto en la muestra dúplex como en la recubierta, se puede observar en el gráfico del coeficiente de fricción en función del tiempo un cambio inicial notable que podría deberse a que el contacto se vuelve conforme. El comportamiento de la muestra solo recubierta es más irregular, posiblemente se vayan produciendo roturas del recubrimiento en la región de contacto entre la esfera y la superficie. En el período final del ensayo el coeficiente de fricción resultó menor en la muestra dúplex. Con el recubrimiento, el coeficiente de fricción resulta tres veces menor al del acero sin ningún tratamiento, el cual alcanza un valor de 0,6.

Los recubrimientos DLC presentan bajo coeficiente de fricción debido a la formación de una capa de transferencia de características gráficas, de baja resistencia de corte y que tiene un efecto lubricante [3-5]. Las huellas se observaron con SEM y en ambas muestras el tipo de daño fue el mismo (Fig. 6). Se pueden ver regiones de desprendimiento del recubrimiento en la dirección perpendicular al deslizamiento de la contraparte, que abarcan un área mayor de la huella en la muestra recubierta que en la dúplex, lo cual se correspondería con la irregularidad observada en los valores del coeficiente de fricción presentados en la figura 5.

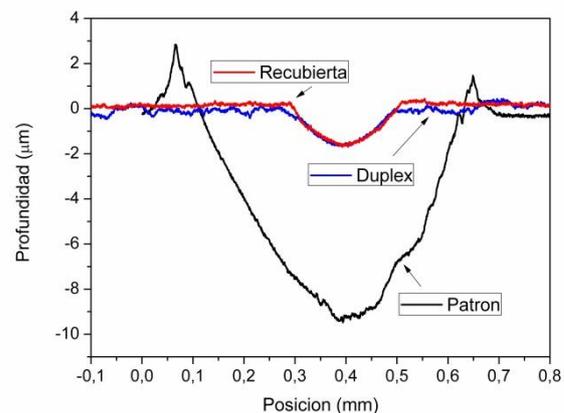


**Figura 6. Imágenes SEM de la huella de desgaste (a) recubierta; (b) dúplex.**

En estos ensayos no se pudo cuantificar la pérdida de volumen por desgaste en las muestras recubiertas dado que las huellas fueron indetectables con el perfilómetro.

También se evaluó el comportamiento al desgaste de estos recubrimientos mediante ensayos de deslizamiento recíproco lineal, utilizando una contraparte de WC, con una presión hertziana de 0,88 GPa. La profundidad de las huellas en las muestras recubiertas fue el 20 % de la medida en el acero sin tratamiento (Fig. 7). La profundidad de la huella fue inferior al 10 % del espesor del recubrimiento (1,6  $\mu\text{m}$ ), por lo tanto, en ambas muestras, el desgaste se produjo enteramente en el mismo, y no hubo influencia del sustrato.

En el perfil de la huella de desgaste de las muestras tratadas no se observaron crestas a los costados de las mismas (Fig. 7), lo cual indicaría que hubo sólo remoción de material. En cambio, en la muestra patrón, además de pérdida de material, hubo deformación plástica, debido a que existen protuberancias a cada lado de la huella (Fig. 7) [20].



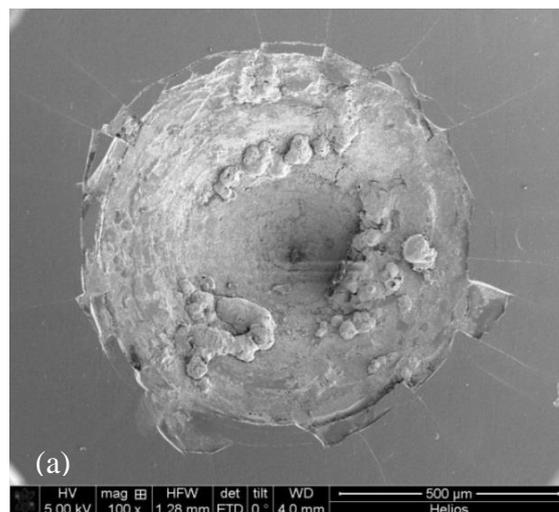
**Figura 7 –Perfiles de las huellas de deslizamiento.**

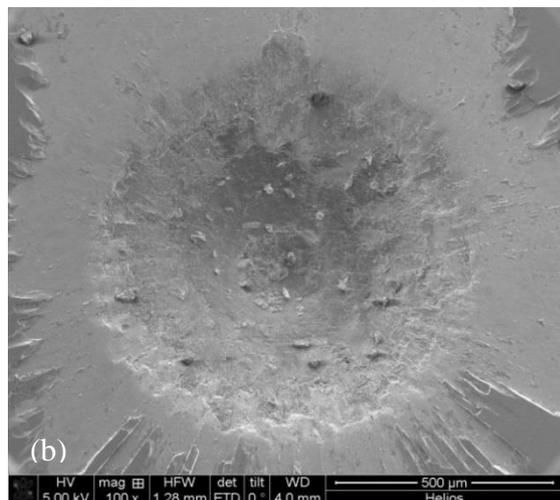
### 3.3 Adhesión

La adhesión fue evaluada por el método de Indentación Rockwell C con una carga de 150 kg. Las muestras duplex presentaron buena adhesión no hubo desprendimiento, sólo algunas fisuras radiales (Fig. 8 (a)). En cambio, en la muestra sólo recubierta hubo una región de desprendimiento alrededor de la impronta indicando una adhesión no aceptable (según la Norma VDI 3198), como puede observarse en la Fig. 8(b).

El mejor comportamiento de la muestra dúplex, podría deberse a que como en este tipo de ensayo se produce una deformación plástica debajo de la región de contacto con el indentador, la capa nitrurada dura y resistente pudo soportar mejor que el acero sin tratamiento, resultando en una buena adhesión [21].

En el ensayo de Scratch Test se determinó una carga crítica de 16,2 N para la muestra dúplex y 9,6 N para la muestra recubierta, lo cual indica un mejoramiento de la adhesión con el tratamiento de nitruración previo. Esto podría estar vinculado con la dureza del sustrato que es uno de los factores extrínsecos de este tipo de ensayo. Cuanto mayor es la dureza del sustrato, mayor es su capacidad portante y, en consecuencia, mayor es la carga necesaria para producir una deformación del sistema sustrato-recubrimiento que lleve a la falla del mismo [12,13].





**Figura 8 – Fotos SEM de la huella del indentador Rockwell C en la muestra (a) dúplex; (b) recubierta.**

Como pudo observarse de los resultados anteriormente presentados, la capa nitrurada mejoró la adhesión en ambos tipos de ensayo, es decir, que la zona modificada producida a alta temperatura y con alto porcentaje de nitrógeno resultó una interfase adecuada para la deposición del recubrimiento. Si bien se considera que la presencia de nitruros en la capa nitrurada, que son duros pero que fragilizan la estructura, podría afectar la adhesión, en el caso de los recubrimientos DLC hay algunos autores que han reportado que la presencia de nitruros de cromo podría resultar conveniente. Esto podría deberse a que si hubo energía suficiente para que se formaran nitruros de cromo, se infiere que también se pudo haber producido la combinación entre el cromo y el carbono dando origen a carburos de cromo que favorezcan la nucleación y crecimiento del recubrimiento [7,13-14].

#### 4. Conclusión.

Este recubrimiento con alto contenido de hidrógeno, baja proporción de uniones  $sp^3$  y baja dureza, en comparación con otros recubrimientos DLC que alcanzan entre 20 y 25 GPa, presentó un buen comportamiento tribológico, independientemente del pretratamiento en las condiciones ensayadas. Sin embargo, al evaluar la adhesión, sólo con el tratamiento de nitruración previo a la deposición del recubrimiento, resultó aceptable.

La combinación de nitruración con deposición de un recubrimiento DLC, podría mejorar el comportamiento tribológico del acero inoxidable austenítico AISI 316L, especialmente en componentes sometidas a deformación, pues el recubrimiento acompañaría la deformación sin quebrarse, debido a su bajo módulo elástico.

#### Agradecimientos

A la Dra. Mariela Desimone de la Universidad Nacional de Mar del Plata por la realización de los experimentos de difracción de rayos X y al Ingeniero Bernardo Daga por las mediciones de nanodureza. A la colaboración de la Dra. M. Agustina Guitart y al Dr. Sebastián Suárez, en el uso del SEM en el Instituto de Materiales Funcionales de la Universidad del Saarland, Saarbrücken, Alemania. A los becarios del Grupo de Ingeniería en Superficies (GIS) Martín Lover y Nahuel Pecina por la preparación de probetas y ensayos.

#### REFERENCIAS

- [1] V. Singh, K. Marchev, C. V. Cooper, E. I. Meletis, *Surface and Coatings Technology* **160** (2002) 249.
- [2] I. Boromei, L. Ceschini, A. Marconi, C. Martini, *Wear* **302** (2013) 899.
- [3] J. Robertson, *Materials Science and Engineering R: Reports* **37** (2002), 129.
- [4] A. Grill, *Diamond and related materials* **8** (1999) 428–434.
- [5] A. Erdemir, C. Donnet, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39** (2006), R311.
- [6] V. F. Neto, R. Vaz, M. S. A. Oliveira, J. Grácio, *Journal of Materials Processing Technology* **209** (2009) 1085
- [7] A. F. M. Borges, E. Pfender, J. Heberlein, *Diamond and related materials* **10** (2001) 1983.
- [8] N. Ueda, N. Yamauchi, T. Sone, A. Okamoto, M. Tsujikawa, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007) 5487.
- [9] R. Snyders, E. Bousser, P. Amireault, J. E. Klemberg-Sapieha, E. Park, K. Taylor, K. Casey, L. Martinu, *Plasma Processes and Polymers* **4** (2007) S640.
- [10] M. Jellesen, T. Christiansen, L. Hilbert, P. Møller, *Wear* **267** (2009) 1709.
- [11] G. Capote, L. Bonetti, V. Trava-Airoldi, *Revista Colombiana de Física* **42** (2010) 1.
- [12] D. Chicot, E. S. Puchi-Cabrera, X. Decoopman, F. Roudet, J. Lesage, M. H. Staia, *Diamond and Related Materials* **20** (2011) 1344.
- [13] B. Podgornik, J. Vizintin, O. Wänstrand, M. Larsson, S. Hogmark, H. Ronkainen, K. Holmberg, *Wear* **249** (2001) 254–259.
- [14] B. Podgornik, J. Vizintin, *Diamond and related materials* **10** (2001) 2232.
- [15] A. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **72** (2005) 1.
- [16] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **61** (2000) 14095.
- [17] B. Saha, E. Liu, S. B. Tor, N. W. Khun, D. E. Hardt, J. H. Chun, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **19** (2009) 105025.
- [18] X. L. Xu, L. Wang, Z. W. Yu, Z. K. Hei, *Surface and Coatings Technology* **132** (2000) 270.
- [19] C. Allen, C. X. Li, T. Bell, Y. Sun, *Wear* **254** (2003) 1106.
- [20] X. Wu, T. Ohana, T. Nakamura, A. Tanaka, *Wear* **268** (2010) 329.
- [21] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis, *Journal of Materials Processing Technology* **143–144** (2003) 481.