

Tópico: S09. Tribología, superficies y desgaste. Estudiantes de grado.

Comportamiento mecánico y a la corrosión de recubrimientos DLC Hard y Soft depositado sobre acero AISI 420

Jorge Nahuel Pecina^{*}, L. Martín Lover

Directoras: Sonia P. Brühl y Eugenia L. Dalibón

^aGrupo de Ingeniería de Superficies, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional, Ingeniero Pereira 676, Concepción del Uruguay, E3264BTD, Argentina.

^{*}Autor correspondiente: nahuelpecina@gmail.com

ABSTRACT

The DLC ("Diamond Like Carbon") is a kind of carbon based coating which has good anti-friction properties and corrosion resistance. For this reason, it is used to improve these surface properties on different pieces of industrial use. However, DLC coatings present adhesion problems when they are deposited on metallic substrates.

In this work, it was studied the mechanical behavior and adhesion of two DLC coatings, the so-called Soft and Hard, deposited on nitrided AISI 420 stainless steel (duplex sample) and without nitriding (coated sample). The coatings were characterized by Raman. The hardness on the surface was measured with nanoindenter. The microstructure of nitrided layer and the coatings were analysed by OM and SEM. Pin on disk tests were carried out with two counterparts, alumina and steel. The adhesion was evaluated by Indentation Rockwell C with 10 kg, 20 kg and 30 kg. Corrosion behavior was evaluated by the Salt Spray Fog Test according to ASTM B117. The DLC soft coatings had high hydrogen content and their thickness was 30 μm . Their Young Modulus was low, as well as their hardness of about 600 HV. The DLC hard coatings have low hydrogen content and their thickness was about 3 μm . Their hardness is 2000 HV and they have high Young Modulus. Indentation tests showed that the nitrided layer improved the adhesion of both kinds of films. Comparing them, the Soft DLC had better adhesion than the Hard one. The friction coefficient was 0.1 for hard DLC coatings and 0.07 for soft DLC coatings. This value is lower than in the nitrided and untreated steel.

Keywords: DLC soft, DLC hard, AISI 420

RESUMEN

El DLC ("Diamond Like Carbon") es un recubrimiento de base carbono similar al diamante, el cual posee buenas propiedades anti-fricción y resistencia a la corrosión. Es por esto que se utilizan para mejorar dichas propiedades en distintas piezas de uso industrial. No obstante, el DLC presenta inconvenientes en la adhesión sobre un sustrato metálico.

En este trabajo se estudió el comportamiento mecánico y la adhesión de dos tipos de recubrimientos DLC, los denominados Soft y Hard, depositados sobre el acero AISI 420, templado y revenido (muestra recubierta) y nitrurado (muestra duplex). Se los analizó por espectroscopía Raman y se midió dureza en superficie con nanoindentación. Se observó el recubrimiento y capa nitrurada por microscopía óptica y SEM. Para cuantificar los coeficientes de fricción de los recubrimientos se realizaron ensayos de Pin on Disk con contrapartes de alúmina y acero. Para evaluar la adhesión se efectuaron pruebas de indentación Rockwell C con 10, 20 y 30 kg de carga. Se practicaron ensayos de Niebla Salina bajo la norma ASTM B117.

Los DLC Soft son recubrimientos con alto contenido de hidrógeno y espesores de 30 μm . Su módulo elástico es bajo, al igual que su dureza, de aproximadamente 600 HV. Los DLC Hard son recubrimientos con bajo contenido de hidrógeno, delgados, con espesores de 3 μm . Su dureza es de aproximadamente 2000 HV y poseen un módulo elástico alto.

En los ensayos de indentación se observó que la capa nitrurada mejora la adhesión en ambos recubrimientos. Además, se aprecia que los recubrimientos Soft poseen mejor adhesión que los Hard. El coeficiente de fricción de los recubrimientos Hard resultó ser 0,1; y en los Soft, de 0,07. Este valor es considerablemente menor al obtenido en el acero sólo templado y revenido, y nitrurado, los cuales fueron de 0,85 y 0,7 respectivamente.

Palabras Clave: DLC Soft, DLC Hard, AISI 420

1. Introducción

En el ámbito industrial frecuentemente se requieren de materiales resistentes a la corrosión y al desgaste, para ello se utilizan aceros inoxidables, los cuales son sometidos a tratamientos superficiales para mejorar sus propiedades tribológicas. Entre estos tratamientos, los más

difundidos son las técnicas asistidas por plasma que consumen poca energía, no son contaminantes, ofrecen máxima seguridad operativa y operan a baja temperatura. Dentro de estas técnicas encontramos a la nitruración iónica y los recubrimientos tipo CVD (Chemical Vapor Deposition), como los DLC (Diamond Like Carbon). Estos últimos presentan bajo coeficiente de fricción, son resistentes al desgaste y son

químicamente inertes. Su dureza varía entre 10 y 30 GPa dependiendo del contenido de hidrógeno y de la cantidad de uniones sp^3 [1,2].

En este trabajo se estudió el comportamiento mecánico y a la corrosión, como así también, la adhesión de los recubrimientos DLC denominados Hard y Soft sobre acero inoxidable AISI 420 templado y revenido [3]. Las deposiciones se realizaron en dos condiciones, sobre probetas que sólo fueron tratadas térmicamente y sobre probetas que fueron nitruradas luego del tratamiento térmico (proceso dúplex) [4,5]. El objetivo principal de este trabajo es evaluar cómo el proceso de nitruración previa a la deposición afecta al comportamiento mecánico, a la corrosión y a la adhesión del recubrimiento, utilizando como referencia los recubrimientos DLC que se depositaron sobre la superficie patrón sin nitrurar.

2. Tratamientos

2.1. Tratamiento térmico

Las probetas de AISI 420 fueron templadas a partir de un austenizado a 1030 °C durante 30 minutos con un calentamiento previo a 820°C durante 15 minutos. El tratamiento fue realizado en un ambiente de Argón controlado y el enfriamiento posterior se realizó a través de aire agitado. Finalizado el temple, las probetas fueron revenidas dos veces a 260°C durante 2 horas. Este doble revenido se aplica en aceros con alto contenido de cromo para eliminar las tensiones residuales y se evita que las herramientas terminadas queden algo frágiles por la bainita inferior generada en el primer revenido. Dos muestras patrón se dejaron en este estado para comparación (muestras P).

2.2. Nitruración

La nitruración se realizó mediante un reactor de plasma de descarga DC pulsada. El tratamiento fue de 10hs a 390°C con una mezcla de 25% N_2 – 75% H_2 . Previa a la nitruración se realizó un sputtering con Argón para eliminar la capa pasivante del acero inoxidable durante 3 horas con una mezcla de 61,6% Ar – 38,4% H_2 . Las muestras que quedaron solo nitruradas se denominaron NIT.

2.3. Deposición

Se realizaron dos tipos distintos de recubrimientos. Los denominados Soft son recubrimientos gruesos, blandos, de bajo módulo elástico, con alto contenido de H y uniones sp^3 , que son en su mayoría de C-H. Estos se llamaron DLC-S. Y los recubrimientos denominados Hard, los cuales son más finos, duros, menos elásticos, con menos contenido de H y uniones sp^3 . A pesar de esto último, las uniones sp^3 poseen enlaces C-C entre ellas, otorgándole mayor dureza. Estos últimos se llamaron DLC-H.

Los recubrimientos estudiados se depositaron mediante la técnica de PACVD en una descarga DC pulsada. En los DLC-H se utilizó como gas precursor al metano con un flujo de 10 sccm. Este tratamiento se realizó a 150 °C, durante 2 horas y a una presión de 0,05 mbar. Antes de la deposición del recubrimiento se le aplica una intercala de Si para facilitar la deposición. Estos recubrimientos son del tipo a:C-H (carbono amorfo hidrogenado). Los DLC-S, en cambio, se obtuvieron con un tratamiento a 400 °C y una presión de 2 mbar. Los gases precursores fueron metano (flujo 500 sccm), hidrógeno (300 sccm), HMDSO (33 sccm) y tetrametilsilano (MTS) (83 sccm). Además, presentan Si en su composición, por consiguiente son tipo a:C-H-Si (carbono amorfo

hidrogenado dopado con silicio). La velocidad de deposición fue, en ambos casos, de 0,5 a 1 $\mu\text{m/h}$.

Algunas muestras se recubrieron sobre el sustrato de acero patrón, y otras sobre el sustrato nitrurado, es decir un proceso dúplex. Estas muestras se llamaron DUP-H y DUP-S, si el recubrimiento fue de tipo hard o soft, respectivamente.

3. Caracterización

Para caracterizar los distintos recubrimientos se realizaron los siguientes ensayos:

3.1. Microestructura y dureza

Se observó la microestructura del recubrimiento y la capa nitrurada mediante microscopía óptica y SEM, para ello se tuvo que cortar una probeta e incluirla. Con las imágenes obtenidas, se midió el espesor de la capa nitrurada y el recubrimiento.

La microdureza de la capa nitrurada se midió con indentador Vickers, carga de 50gr, y la nanodureza de los recubrimientos, con indentador Berkovich y carga de 9 mN.

3.2. Fricción, desgaste y adhesión

El Pin on Disk es un ensayo destructivo utilizado para medir el coeficiente de fricción. Consiste en deslizar una bolilla de un determinado material sobre la superficie a analizar por una cierta distancia, aplicando una carga constante sobre la bolilla.

A fin de comparar los recubrimientos, se realizaron dos ensayos con distintas condiciones sobre las probetas recubiertas y dúplex, de las muestras Hard y Soft, únicamente nitrurada y patrón. Un ensayo fue de 500m, 5N, radio 7mm y contraparte de alúmina. El otro ensayo fue de 500m, 5N, radio 6mm con contraparte de acero. Ambos ensayos se realizaron por duplicado en todos los grupos de probetas.

La Indentación Rockwell C es un ensayo destructivo utilizado para clasificar la adhesión de un recubrimiento. Consiste en efectuar una impronta con una punta Rockwell C, a diferentes cargas, para luego ser caracterizada según el desprendimiento. Se realizaron indentaciones de 10, 20 y 30 kg sobre las probetas dúplex y recubiertas, de las muestras Soft y Hard. Estos ensayos se realizaron por duplicado sobre cada probeta mencionada.

3.3. Corrosión: Niebla salina

Se practicaron ensayos de Niebla Salina bajo la norma ASTM B117. Consiste en someter a las probetas a una atmósfera salina durante 100 horas, a una temperatura de 37 °C. Posteriormente, se analiza la superficie y en el caso de no haber una corrosión general se realiza un recuento de pits de corrosión.

4. Resultados y discusión

4.1. Microestructura

Las micrográficas de la Fig. 1 indican que la capa obtenida por la nitruración es de aproximadamente 20 μm en la probeta DUP-S, y 20 μm

en la DUP-H. Los espesores de los recubrimientos observados con SEM (Figura 2) son de 20 μm en DLC-S, y de 3 μm en el DLC-H.

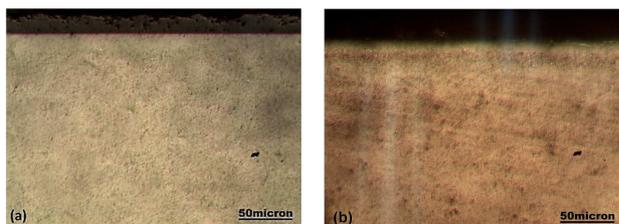


Figura 1 – Micrografías 400x de las muestras: (a) Nitridada +DLC Soft, DUP-S y (b) nitridada +DLC-Hard, DUP-H.

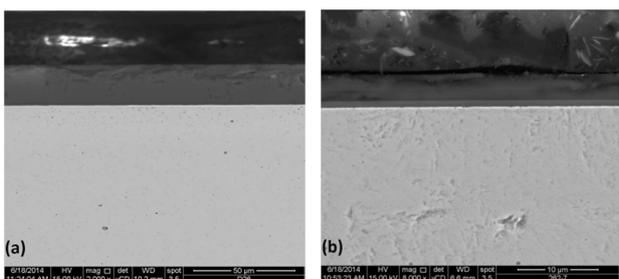


Figura 2 – Imágenes SEM de los recubrimientos sobre sustratos nitridados (a) DUP-S (2000x); (b) DUP-H (8000x).

4.2. Dureza

Las durezas medidas en superficie fueron de: 555 $\text{HV}_{0.05}$ en las probetas patrón, y 1040 $\text{HV}_{0.05}$ en la superficie de las capas nitridadas, aproximadamente 2000 HV en los recubrimientos Hard y 600 HV en los Soft.

El módulo de Young medido por nanoindentación fue de 250 GPa para los DLC Hard y de 36 GPa para los Soft.

4.3. Pin on Disk

Se evaluó el coeficiente de fricción mediante el ensayo de Pin on Disk y se observaron las huellas de desgaste mediante microscopía óptica (Figura 3).

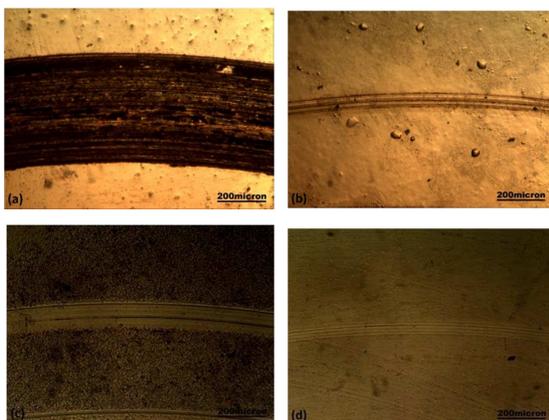


Figura 3 – Contraparte de alúmina; micrografías 100x (a) Patrón P; (b) Nitridada N; (c) DLC-S; (d) DLC-H.

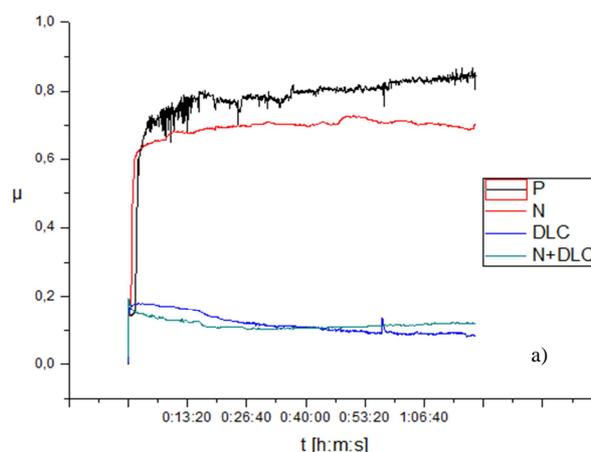
El desgaste es notablemente menor en las probetas recubiertas, tanto con DLC Soft como con DLC Hard. Se observa que el desgaste de la probeta solo nitridada es menor que el obtenido para el DLC-S (justificar, esto va enlazado con la dureza, revisar). Recomendación: discutir los resultados.

En la Tabla 1 se muestran los coeficientes de fricción obtenidos en los ensayos. Se observa en la Tabla que el coeficiente de fricción disminuye notablemente con los recubrimientos de DLC, llegando a un orden de magnitud menor a las muestras nitridada y patrón.

Tabla 1 – Coeficientes de Fricción.

Nombre de probeta	Tratamiento	Contraparte	Coefficiente de fricción
Patrón	-	Acero	0.477
Patrón	-	Alúmina	0.849
NIT	Nitruración	Acero	0.465
NIT	Nitruración	Alúmina	0.701
DUP-H	Dúplex Hard	Acero	0.164
DUP-H	Dúplex Hard	Alúmina	0.122
DLC-H	Solo DLC Hard	Acero	0.049
DLC-H	Solo DLC Hard	Alúmina	0.085
DUP-S	Dúplex Soft	Acero	0.055
DUP-S	Dúplex Soft	Alúmina	0.001
DLC-S	Solo DLC Soft	Acero	0.068
DLC-S	Solo DLC Soft	Alúmina	0.053

En la Figura 4a) se presentan los gráficos de los coeficientes de fricción con contraparte de Alúmina en las probetas patrón P, nitridada N, DLC-H y dúplex DUP-H. Y en la Figura 4b), los coeficientes correspondientes a probetas patrón P, nitridada N, DLC-S y dúplex DUP-S, con contraparte de acero.



A través de estas gráficas, podemos observar que el coeficiente de fricción en estado de régimen es de un orden de magnitud menor en las probetas recubiertas, respecto a las nitridadas y patrones. A pesar de ensayarse con diferentes contrapartes y tratarse de distintos recubrimientos, se aprecia que los coeficientes de fricción son similares.

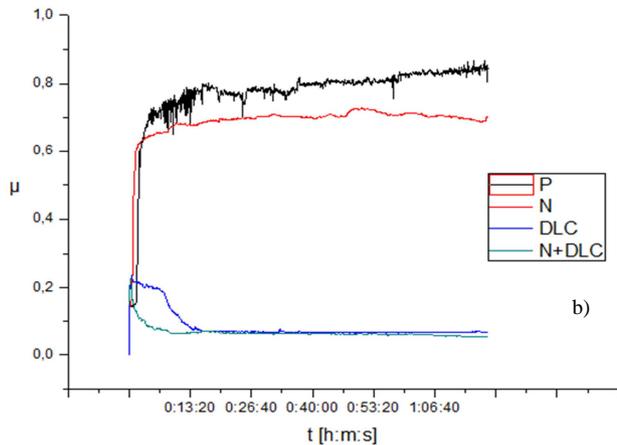


Figura 4 – Coeficiente de fricción, a) contraparte de alúmina en recubrimientos Hard, b) contraparte de acero en recubrimientos Soft.

4.4. Indentación Rockwell C

Al realizar los ensayos de adhesión Rockwell C con 20 kg de carga, sobre las muestras Hard se observó un leve desprendimiento de la película, que se muestra en la Figura 5 a). Las huellas resultantes en las muestras Soft se muestran en la Figura 6.

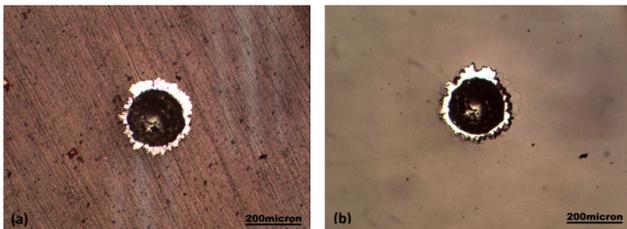


Figura 5 – Micrografías 100x de los indentaciones Rockwell C en las muestras: (a) DUP-H 10x; (b) DLC-H.

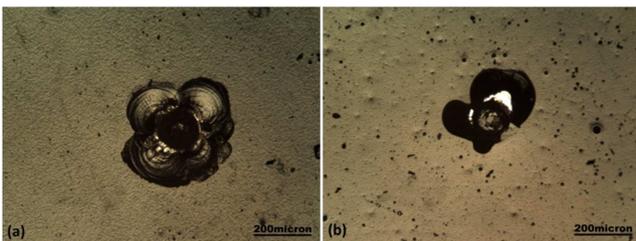


Figura 6 – Micrografías 100x de los indentaciones Rockwell C en las muestras con DLC Soft: (a) DUP-S; (b) DLC-S.

Se observa que la nitruración en las muestras Hard no influye considerablemente en la adhesión, sin embargo en las muestras Soft se nota una mejoría notable de la misma ya que en la muestra duplex no se presenta desprendimiento alguno, sólo rotura del recubrimiento. También se distingue que la adhesión es mejor en las probetas Soft que en las Hard, en ambos casos, esto se puede deber a la diferencia del módulo elástico propio de los recubrimientos, que le permite absorber las cargas y aunque se deformen es posible que parte de la deformación se recupere; además como tienen un espesor considerable, las tensiones se distribuyen mejor y se pueden localizar lejos de la interfase.

Se realizaron además ensayos con 10 kg de carga, donde no se observó desprendimiento en los DLC Hard, y en las DLC-Soft el recubrimiento soporta toda la carga y se recupera elásticamente, por lo que la indentación no alcanza al material base. Con 30 kg se presentó desprendimiento parcial en todas las muestras.

4.5. Niebla salina

Las superficies obtenidas del ensayo de Niebla salina fueron las que se observan en la Figura 7. Como podemos observar en las imágenes, en los recubrimientos DLC no se presentaron zonas de corrosión general o pits de corrosión, por lo que se puede afirmar que estos poseen una buena resistencia a la misma. Esto se puede deber a que no es un compuesto metálico y no hay presencia de fisuras o discontinuidades en el recubrimiento que permitan que se genere oxidación. Además, se aprecia que la muestra nitrurada (c) presenta regiones de corrosión general, alrededor del 50% de su superficie expuesta.

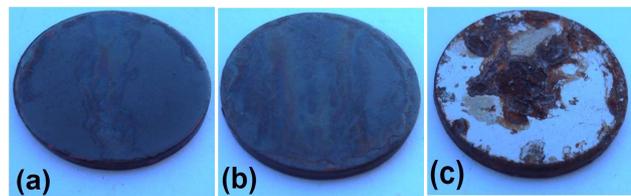


Figura 7 – Fotos de las probetas tras el ensayo de niebla salina: (a) DUP-S; (b) DLC-S; (c) Nitrurada.

5. Conclusión

Los resultados indican que la nitruración previa a la deposición mejora la adhesión del recubrimiento y no existen diferencias significativas en los coeficientes de fricción, ya que al ser un recubrimiento que copia la topografía donde se deposita, este se ve influenciado por la condición de la misma. También se observó que al ser los recubrimientos Soft más blandos que los Hard, estos presentaron mejor adhesión, pero el coeficiente de fricción de ambos son similares. Por último se pudo comprobar que el recubrimiento mejora significativamente la resistencia a la corrosión debido a que genera una interfase no metálica y continua, evitando que el ambiente oxidante alcance al material metálico.

Agradecimientos

A la Universidad de Ciencias Aplicadas de la Alta Austria (Fachhochschule Oberrösterreich) y al INPE, Brasil, por la deposición de los recubrimientos DLC Soft y Hard respectivamente. A la empresa IONAR S.A. de Argentina, por la nitruración iónica de las muestras de acero. Al INTEMA, UNMdP, por las medidas de nanoindentación

Y finalmente a la UTN por la beca de investigación de J.N. Pecina.

REFERENCIAS

- [1] A. Grill, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 428-434.
- [2] J. Robertson, *Mat. Sci. Eng. R.* 137 (2002) 129-281.
- [3] C.F.M. Borges, E. Pfender, J. Heberlein, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 1983-1990.

-
- [4] R. Snyders, E. Bousser, Ph. Amireault, J.E. Klemberg-Sapieha, E. Park, K. Taylor, K. Casey, L. Martinu, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) S640-S646.
- [5] M. Azzì, P. Amirault, M. Paquette, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 3986-3994.