



Comportamiento a la corrosión y adhesión de recubrimientos DLC depositados sobre acero inoxidable AISI 420, con y sin nitruración previa

L. M. Lover, J. N. Pecina

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay. Concepción del Uruguay, Argentina.

luismartinlover@hotmail.com nahuelpecina@gmail.com

Directoras: S. P. Brühl, E. L. Dalibón.

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay. Concepción del Uruguay, Argentina.

Tópico: Metales y aleaciones

Resumen

El DLC ("Diamond Like Carbon") es un recubrimiento de base carbono similar al diamante, el cual posee buenas propiedades antifricción 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 a la corrosión 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 dúplex). 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 evaluar la adhesión se efectuaron pruebas de indentación Rockwell C con distintas cargas. Para evaluar la resistencia a la corrosión se practicaron ensayos de Niebla Salina según la norma ASTM B117, pruebas de hisopado con sulfato de cobre pentahidratado, e inmersión en ácido clorhídrico durante 100 horas.

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 2 μm . Su dureza es de aproximadamente 1300 HV y poseen un módulo elástico alto. En los ensayos de indentación se observó que en ambos recubrimientos, la capa nitrurada mejoró la adhesión.

Durante las pruebas de hisopado, se observó que las probetas recubiertas presentaron mayor resistencia a la deposición que las muestras nitruradas, y en los ensayos de inmersión, retardan la degradación que se presenta rápidamente en las muestras nitruradas o sólo templadas y revenidas. Los recubrimientos DLC presentaron buena resistencia a la corrosión atmosférica en los ensayos de niebla.

Palabras clave: corrosión, AISI 420, DLC hard, DLC soft.

Keywords: corrosion, AISI 420, DLC Hard, DLC Soft.

1. Introducción

Los aceros inoxidables martensíticos son usados ampliamente en la industria petroquímica, hidráulica, instrumentos quirúrgicos e instrumentos de corte, donde esencialmente, sus superficies requieren buena resistencia al desgaste y a la corrosión. Para mejorar las propiedades superficiales, sin afectar las máscaras, se pueden utilizar técnicas asistidas por plasma de modificación superficial como la nitruración iónica, o la deposición de recubrimientos que forman una película diferenciada sobre el sustrato.

La nitruración asistida por plasma introduce nitrógeno a la superficie del acero inoxidable, que luego difunde en las capas superiores y permanece en forma intersticial. Se logra endurecer la superficie y mejorar la resistencia al desgaste; sin embargo, la resistencia a la corrosión se ve afectada por la precipitación de nitruros de cromo que reducen el cromo libre para la formación de la capa pasivante [1]. Los recubrimientos DLC ("Diamond Like Carbon"), incluyen los denominados "Soft" que son gruesos, blandos, de bajo módulo elástico, con alto contenido de H y baja proporción de uniones sp^3 C-C; y los denominados "Hard" que son más finos, duros,

menos elásticos, con menos contenido de H y mayor proporción de uniones sp^3 C-C [2].

Estos recubrimientos permiten aumentar la dureza superficial, disminuir el coeficiente de fricción y mejorar la resistencia a la corrosión [2]; no obstante, no resulta conveniente depositarlos sobre un sustrato metálico blando sin ninguna interfase, por problemas de adhesión y estructurales. Por esta razón, la nitruración previa a la deposición de los recubrimientos puede ser una buena opción para obtener los beneficios de ambos tratamientos superficiales asistidos por plasma.

2. Tratamientos

2.1. Tratamiento térmico

Las probetas de AISI 420 se templaron a una temperatura de austenización de 1030 °C durante 30 minutos con un precalentamiento de 820 °C durante 15 minutos. El tratamiento se realizó en un ambiente controlado de Argón y el enfriamiento, mediante aire agitado. Finalizado el temple, a las muestras se les practicó un doble revenido a 260 °C durante 2 horas cada uno. Las muestras que se dejaron en este estado

para comparación se nombraron Probetas Patrones (P).

2. 2. Nitruración

La nitruración fue realizada mediante un reactor de plasma de descarga DC pulsada. El tratamiento se realizó con una mezcla de 25% N₂ – 75% H₂ durante 10 horas a 390 °C. Previa a ésta se realizó un sputtering durante 3 horas con una mezcla de 61,6% Ar – 38,4% H₂, para eliminar la capa pasivante del acero inoxidable. Las muestras que quedaron sólo nitruradas se denominaron Nitruradas (N).

2. 3. Deposición

Se estudiaron dos tipos distintos de recubrimientos. Uno de ellos es denominado Soft por su baja dureza. Las muestras patrones recubiertas con este tipo de DLC se designaron como DLC-S, y las muestras que fueron nitruradas previamente a la deposición de dicho recubrimiento, DUP-S.

El recubrimiento restante es denominado Hard, por su alta dureza. Análogamente a la denominación en los recubrimientos Soft, las muestras sólo recubiertas se llamaron DLC-H y las nitruradas previamente, DUP-H. Los recubrimientos se depositaron mediante la técnica de PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) en una descarga DC pulsada. En la deposición Hard se utilizó al metano (10 sccm) como gas precursor. Este tratamiento se realizó a 150 °C, a una presión de 0,05 mbar y durante 2 horas. Previa a la deposición se le aplica una intercapa de Si para mejorar la adhesión. Estos recubrimientos son del tipo a:C-H (carbono amorfo hidrogenado). En las películas Soft, en cambio, los gases precursores fueron acetileno (flujo 500 sccm) y HMDSO (hexametildisiloxano) (33 sccm). Se obtuvieron con un tratamiento a 400 °C y una presión de 2 mbar. Estas presentan Si en su composición, por consiguiente son del tipo a:C-H-Si (carbono amorfo hidrogenado dopado con silicio). La velocidad de deposición fue, en ambos casos, de 0,5 a 1 µm/h.

3. Metodología

Para caracterizar las distintas muestras se realizaron los siguientes ensayos:

3. 1. Caracterización

3. 1. 1. Microestructura

Se analizó la microestructura de la capa nitrurada y del recubrimiento mediante microscopía óptica y SEM.

3. 1. 2. Espectroscopia Raman

Es un método utilizado para caracterizar materiales carbonosos donde, mediante el análisis del espectro vibracional, se diferencian las distintas estructuras del carbono. Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro comercial LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon). Se utilizó como fuente excitadora la línea 514,5 nm de un láser de argón.

3. 1. 3. Dureza

La dureza de la capa nitrurada se midió con un microdurómetro Vickers, carga de 50 g, y la dureza de

los recubrimientos, con un nanodurómetro Berkovich y carga de 9 mN.

3. 2. Fricción, desgaste y adhesión

3. 2. 1. Pin on Disk

El Pin on Disk es 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.

Se realizaron dos ensayos con distintas condiciones. Un ensayo fue de 500 m, 5 N, radio 7 mm y contraparte de alúmina. El otro ensayo fue de 500 m, 5 N, radio 6 mm con contraparte de acero.

3. 2. 2. Deslizamiento recíproco

Esta prueba radica en el deslizamiento alternativo de una contraparte (bolilla de carburo de tungsteno) sobre las muestras analizadas, aplicando una carga constante de 12 N, durante 90 minutos.

Posteriormente se comparan los volúmenes perdidos.

3. 2. 3. Indentación Rockwell C

Es un ensayo utilizado para clasificar la adhesión de un recubrimiento. Consiste en efectuar una impronta, para luego caracterizar la película según su desprendimiento o fisuras producidas. Se realizaron indentaciones de 20 y 30 kg sobre todas las muestras.

3. 3. Corrosión

3. 3. 1. 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 corrosión general se realiza un recuento de pits de corrosión.

3. 3. 2. Hisopado con solución de sulfato de cobre

En este caso, la prueba radica en someter las superficies de las distintas muestras a una solución de sulfato de cobre pentahidratado, durante 6 minutos y cuantificar el tiempo que demora en realizarse la deposición de cobre, si esta se presenta.

3. 3. 3. Inmersión en HCl

Este ensayo consiste en sumergir las muestras en una solución de HCl al 1%, durante 100 horas. Se realizan mediciones parciales cada 24 horas para evaluar la pérdida de masa a medida que transcurre el tiempo.

4. Resultados y Discusión

4. 1. Caracterización

4. 1. 1. Microestructura

Mediante las micrografías ópticas se obtuvo que la capa nitrurada es de aproximadamente 17 µm en la probeta DUP-S, y 15 µm en la DUP-H. Los espesores de los recubrimientos observados con SEM (Fig. 1) son de 20 µm en DLC-S, y de 2,5 µm en el DLC-H.

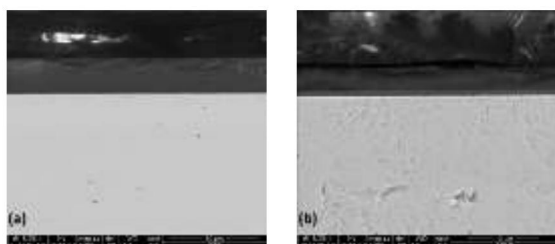


Figura 1. Imágenes SEM de los recubrimientos sobre sustratos nitrurados (a) DUP-S, (b) DUP-H

4. 1. 2. Espectroscopía Raman

En los recubrimientos tipo Soft, la relación de intensidades I_D/I_G fue de 1,025, lo cual estaría indicando una baja proporción de uniones C-C sp^3 , alrededor del 10%. En los recubrimientos tipo Hard, la relación de intensidades I_D/I_G fue de 0,50; lo cual se corresponde con un 20% de uniones sp^3 de C-C aproximadamente. El contenido de hidrógeno fue aproximadamente del 40 % para los Soft y del 20% para los Hard, estimado a partir del ajuste a la línea de base del espectro original de Raman [3].

4. 1. 3. Dureza

Las durezas medidas fueron, en las superficies de las probetas P de 560 HV_{0,05}, 1040 HV_{0,05} en las superficies de las muestras N, en los recubrimientos Hard aproximadamente 1300 HV y en los Soft 600 HV. El módulo de Young medido por nanoindentación fue de 250 GPa para los DLC Hard y de 36 GPa para los Soft.

4. 2. Fricción, desgaste y adhesión

4. 2. 1. Pin on Disk

En la tabla 1 se puede observar que los coeficientes de fricción disminuyen considerablemente en las muestras DLC y DUP, tanto Hard como Soft, respecto a las muestras P y N como se ha reportado en la literatura. Esto se debe a que en este tipo de recubrimientos se forma una capa de características gráficas que actúa como lubricante entre dicho recubrimiento y la contraparte [2,4].

Por otra parte, debido a que la nitruración afecta la rugosidad superficial del sustrato, en las muestras dúplex Hard resultó mayor el coeficiente de fricción.

Tabla 1 Coeficientes de fricción

Probeta	μ	
	Contraparte de Acero	Contraparte de Alúmina
P	0,477	0,849
N	0,465	0,701
DLC-S	0,068	0,053
DUP-S	0,055	0,052
DLC-H	0,049	0,085
DUP-H	0,164	0,122

4. 2. 2. Deslizamiento recíproco

Los volúmenes perdidos en los ensayos de deslizamiento recíproco los podemos observar en la Tabla 2, que se muestra a continuación.

Tabla 2 Volúmenes perdidos en deslizamiento recíproco

Muestra	Soft		Hard		N
	DLC	DUP	DLC	DUP	
Volumen [mm ³ *10 ⁻³]	1,238	1,490	0,110	0,152	0,622
Error [%]	1,7	10,3	8,9	10,4	6,9

Los recubrimientos Soft poseen una resistencia al desgaste menor que los Hard. En estos ensayos de alta carga, pudo observarse que la resistencia al desgaste estuvo estrechamente vinculado a la dureza superficial de las muestras.

4. 2. 3. Indentación Rockwell C

En la Fig. 2 se muestran las huellas provenientes de las distintas indentaciones con 20 Kg de carga.

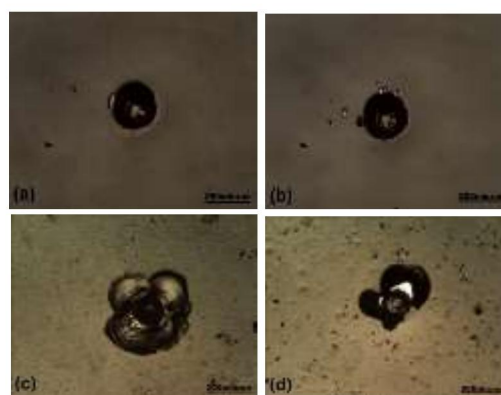


Figura 2 Micrografías 100x de los indentaciones Rockwell C: (a) DUP-H; (b) DLC-H; (c) DUP-S; (d) DLC-S

Se observa que la nitruración en las muestras Hard no influye considerablemente en la adhesión ya que es similar en ambas condiciones, sin embargo en las probetas DUP-S se aprecia una mejoría de la misma respecto a las DLC-S. Comparando ambos recubrimientos, los Hard poseen mejor adhesión, la cual puede deberse a que la superficie nitrurada y el recubrimiento tienen durezas similares. A partir de 30 kg se presentó desprendimiento parcial en todas las muestras.

4. 3. Corrosión

4. 3. 1. Niebla salina

En la Fig. 3 se muestran las superficies de las muestras después del ensayo de Niebla salina. Como se observa, los recubrimientos no presentaron pits de corrosión o zonas de corrosión general. Esto puede deberse a que, al no ser un compuesto metálico y no haber presencia de fisuras o discontinuidades en el recubrimiento, evita que la niebla alcance al sustrato metálico, impidiendo así la corrosión. Además, se aprecia que las muestras nitrurada y patrón presentan regiones de corrosión general, alrededor del 25 y 12 % respectivamente. Ésta última presenta 5 pits de área superior a 0,01 mm².

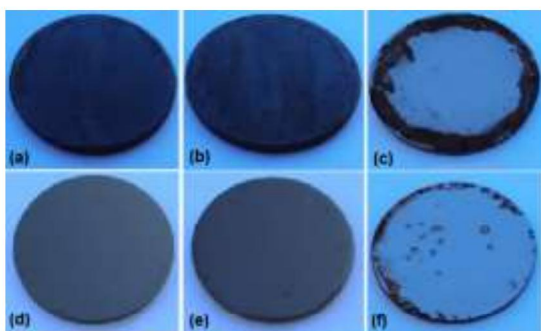


Figura 3 Fotos de las probetas tras el ensayo de niebla salina: (a) DUP-S; (b) DLC-S; (c) N; (d) DUP-H; (e) DLC-H; (f) P

4. 3. 2. Hisopado con sulfato de cobre

En la prueba de Sulfato de Cobre se puede apreciar cómo las probetas recubiertas, tanto Hard como Soft, mejoran notablemente la resistencia a la deposición de dicho reactivo comparándolas con las muestras N y P. La deposición del cobre en estas últimas fue prácticamente inmediata (entre 10 y 45s), mientras que en las muestras DLC-S/H y DUP-S/H no presentaron deposición alguna transcurridos los 6 min.

4. 3. 3. Inmersión en HCl

En la prueba de inmersión en HCl se obtuvieron las siguientes pérdidas de masas totales expresadas en la Tabla 3. Además se graficó la pérdida de masa diaria, obteniendo así la Fig. 4.

Tabla 3 Pérdidas de masa en HCl

Probetas	P	N	Soft		Hard	
			DLC	DUP	DLC	DUP
Pérdida [mg]	35,4	90,9	18,4	30,2	36,5	86,7

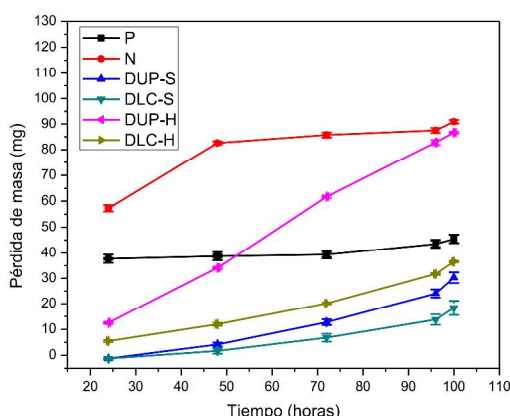


Figura 4 Pérdida de masa en HCl

Las probetas DUP-S y DLC-S presentaron la menor pérdida de masa. Las muestras DUP-H inicialmente presentan un retraso en la corrosión con respecto a las muestras patrones y nitruradas, pero al final del ensayo la pérdida de masa resultó similar. Esto podría deberse a que el ácido penetra en los recubrimientos a través de sus defectos y alcanza la superficie nitrurada.

Probablemente, en las muestras DLC-H se produzca un fenómeno similar, sin embargo la pérdida de masa resulta menor puesto que el acero inoxidable sin nitruración presenta un mejor comportamiento a la corrosión en este medio que la muestra nitrurada. Esto se debe a que la presencia de nitruros de cromo reduce el cromo en solución para formar el óxido pasivante.

5. Conclusiones

Los resultados de las pruebas de adhesión, desgaste y coeficiente de fricción nos indicaron que la nitruración previa a la deposición mejora la adhesión de la película de DLC, ya que genera una superficie más rígida para la sustentación de la misma. Además, se aprecia que las películas de DLC disminuyen en gran medida el coeficiente de fricción.

Los recubrimientos Soft, al poseer una dureza más baja, presentan mayor desgaste que las películas Hard. Los resultados de los ensayos de corrosión mostraron que las películas de DLC presentan una excelente resistencia a la misma en ambientes salinos. Esta mejora en la resistencia a la corrosión se observó de igual manera en los ensayos de Sulfato de cobre.

Sin embargo, los ensayos en ambientes ácidos indicaron un comportamiento curioso a analizar: la nitruración deteriora la resistencia a la corrosión, las películas de DLC Soft mejoran la misma, mientras que los recubrimientos Hard sólo retrasan la evolución del proceso de corrosión.

Agradecimientos

Al Prof. Vladimir Trava-Airoldi del INPE, Brasil, por la deposición de los recubrimientos DLC Hard. Al Prof. Daniel Heim de la Universidad de Ciencias Aplicadas de Austria por la deposición de los recubrimientos DLC Soft. A la Dra. Beatriz Halac (CAC-CNEA) por los análisis Raman.

Referencias

[1] Y-t. Xi, D-x. Liu, D. Han. *Surface and Coatings Technology* **202** (2008), 2577–2583.
 [2] A. Grill. *Diamond Relat. Mater.* **8** (1999), 428-434.
 [3] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B* **72** (2005), 1-13.
 [4] H. Ronkainen, S. Varjus, J. Koskinen, K. Holmberg. *Wear* **249** (2001), 260-266.