

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE UN RECUBRIMIENTO DLC DEPOSITADO POR PLASMA CVD EN UN ACERO INOXIDABLE AISI 420 NITRURADO

E. L. Dalibon⁽¹⁾, N. García⁽¹⁾, J. Cimetta⁽¹⁾, R. Charadia⁽¹⁾, C. Lasorsa⁽²⁾ y S. P. Brühl⁽¹⁾

(1) Grupo de Ingeniería de Superficies, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Provincia de Entre Ríos, ARGENTINA.

(2) Laboratorio de Procesamiento por Plasma, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Haedo, Provincia de Buenos Aires, ARGENTINA.

E-mail de contacto: dalibone@frcu.utn.edu.ar / eugedalibon@yahoo.com.ar

RESUMEN

Los aceros inoxidable martensíticos tienen múltiples aplicaciones, entre ellas instrumentos cortantes como navajas y hojas de afeitar, cuchillería, instrumentos quirúrgicos, donde se requiere buena resistencia mecánica y a la corrosión. Los tratamientos de modificación superficial, como la nitruración asistida por plasma, permiten mejorar las propiedades mecánicas pero suelen tener efectos negativos en el comportamiento a la corrosión. Por esta razón, para algunas aplicaciones se elige combinar este proceso con otros de recubrimiento, como por ejemplo las películas CVD (Chemical Vapour Deposition) asistidos por plasma, dando origen a los tratamientos llamados “duplex”.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de un recubrimiento DLC (Diamond-Like-Carbon) depositado por la técnica de CVD asistida por plasma sobre acero inoxidable martensítico AISI 420 templado y revenido, y posteriormente nitrurado, comparándolo con el DLC depositado sin nitrurado previo, y con el acero sólo nitrurado sin recubrimiento.

En los tres casos se midió dureza superficial y espesor de la zona modificada y del recubrimiento. Se observó la microestructura de la zona tratada con microscopio óptico y electrónico de barrido. Se evaluaron propiedades mecánicas mediante ensayos de indentación estáticos, cuasiestáticos, y de desgaste por deslizamiento recíproco de baja amplitud, usando como contraparte una bolilla de carburo de tungsteno, variando la carga y el tiempo. Se determinaron los valores de carga para los cuales se dañó el recubrimiento en los distintos ensayos y se caracterizó el daño con fotos del SEM.

Para evaluar la resistencia a la corrosión se realizaron: un ensayo de niebla salina de 100 horas según norma ASTM B117 y un ataque superficial con ácido oxálico según Norma ASTM A763.

Como resultado de la nitruración se obtuvo una zona modificada constituida por una capa blanca de 8-10 micrones de espesor, los recubrimientos fueron de 1 micrón de espesor.

Con respecto al comportamiento mecánico del recubrimiento DLC, la resistencia de la probeta duplex fue mayor aunque se observó que los bordes de flexión se fisuraron por fatiga en el ensayo de desgaste. En el ensayo cuasiestático con la mayor carga la probeta sólo recubierta presentó fisuras y desprendimiento de capa a diferencia de la probeta duplex que no mostró daño alguno.

En cuanto al comportamiento a la corrosión, la respuesta del recubrimiento tanto en la prueba de niebla salina como en la de medio ácido fue buena. En cambio en la probeta nitrurada, se mostró susceptible a la corrosión en ambos casos.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: nitruración, recubrimiento DLC por CVD.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable martensíticos son aleaciones de uso industrial masivo donde se requieren buenas propiedades mecánicas y alta resistencia a la corrosión.

Para modificar las propiedades superficiales sin afectar las másicas, se pueden utilizar técnicas asistidas por plasma que consumen poca energía, no son contaminantes, ofrecen máxima seguridad operativa; y permiten obtener rendimientos no alcanzables por otros medios. Dentro de las tecnologías asistidas por plasma se distinguen los tratamientos por difusión (nitruración, carburación, oxidación, etc.) y los recubrimientos (PVD-Physical Vapor Deposition, CVD-Chemical Vapor Deposition). También existen los tratamientos “dúplex” que consisten en la aplicación secuencial de dos o más tratamientos de superficie, donde éstos se complementan o uno suplementa o refuerza al otro, de esta manera se han reportado resultados inalcanzables con una sola técnica. En el caso de los recubrimientos de óxidos, nitruros, carburos o DLC (Diamond-like carbon) son de elevada dureza pero puede ser inconveniente depositarlos sobre un sustrato sin ningún tipo de interfase. Esto no es sólo debido a la adherencia sino a un problema estructural ante sollicitaciones mecánicas. Es necesaria una interfase graduada de dureza para lograr mayor durabilidad de los recubrimientos y mejor capacidad de soportar cargas [1-4].

El acero inoxidable martensítico AISI 420 adquiere dureza elevada después del tratamiento térmico de temple y revenido. La nitruración asistida por plasma permite incrementar más aun la dureza de este acero mediante la difusión de nitrógeno en las capas superficiales, el cual queda en solución sólida o forma compuestos, dependiendo de las condiciones del proceso. Se forma una zona modificada que retiene su estructura martensítica pero más tensionada, llamada “martensita expandida”, por analogía a lo que sucede en los aceros austeníticos [5,6]. Esta capa presenta alta dureza y buen comportamiento al desgaste, sus limitaciones radican en el comportamiento a la corrosión, se ha comprobado que sus condiciones son inferiores a la del material base [7-9]. A raíz de la necesidad de modificar las condiciones superficiales frente a la corrosión, se puede depositar una película delgada por la técnica de CVD que permita mejorar la resistencia a la corrosión por picado sin afectar la resistencia al desgaste que otorga la nitruración.

Los recubrimientos tipo DLC o de carbono amorfo hidrogenado se caracterizan por tener elevada dureza superficial, buena resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción e inercia química que es la responsable del buen comportamiento a la corrosión que presentan [10,11].

El objetivo de este trabajo es comparar la combinación de la nitruración con un recubrimiento de carbono amorfo hidrogenado frente a un material con el mismo recubrimiento sin nitrurar, estudiar sus propiedades mecánicas y su comportamiento a la corrosión. Se presentan análisis de estructura, dureza, ensayos mecánicos de deslizamiento dinámico y cuasi estático, de indentación y de comportamiento a la corrosión en ambiente salino y en uno ácido, en este último caso comparando los recubrimientos con una probeta AISI 420 templada, revenida y nitrurada.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material utilizado fue 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.

El tratamiento térmico consistió en lo siguiente: las probetas fueron sometidas a un precalentamiento a 800°C durante 15 minutos, luego se llevaron a 1030°C durante 30 minutos, fueron templadas en aire agitado, y luego se realizaron dos revenidos a 260°C durante 2 horas [12].

Luego de este tratamiento térmico se realizaron tres tipos de procesos superficiales asistidos por plasma: nitruración iónica, recubrimiento de carbono amorfo hidrogenado y tratamiento duplex, es decir, nitruración más recubrimiento CVD.

La nitruración iónica se llevó a cabo en un reactor construido por el Grupo de Ingeniería de Superficies, en el cual se establece una descarga DC pulsada en una mezcla de gases a baja presión, y la pieza a tratar actúa como electrodo negativo, en las condiciones que se detallan en la tabla siguiente.

Tabla 1. Parámetros de nitruración

	Nitruración
Gases y proporción	N ₂ -H ₂ ; 20,6 % - 79,4%
Tiempo de proceso	10 horas
Tensión media	430 V
Frecuencia DC pulsada	900 Hz, 30% on
Densidad de corriente	0,08 mA/cm ²
Temperatura	370 °C

Los recubrimientos se realizaron en un reactor tipo PE-CVD “Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” en la Facultad Reg. Haedo de la UTN. Dicho reactor cuenta con una fuente de radiofrecuencia de 13,56 MHz y 120W de potencia. El proceso se realizó a temperatura ambiente, a una tensión de 1000 V y se utilizaron como gases precursores CH₄/H₂ con caudales de 100/60 cm³/min. Al inicio del proceso de recubrimiento se deposita una capa delgada de silicio amorfo para mejorar la adherencia e impedir la difusión del carbono dentro del acero. A las muestras patrón, nitruradas y duplex se les midió dureza en superficie utilizando un microdurómetro Shimadzu con indentador Vickers y carga de 50 g y 15 g respectivamente. La dureza del recubrimiento se determinó con un nanoindentador Hysitron Inc. TI 900 Triboindentador.

Para estudiar la microestructura, se seccionaron las probetas y se incluyeron en resina fenólica, y para revelarla se utilizó el reactivo de Vilella (ácido pícrico en solución de HCl y etanol).

La composición superficial de los recubrimientos fue determinada usando un microscopio electrónico de barrido marca Philips equipado con un sistema de microanálisis dispersivo en energía (EDS) de la CNEA-CAC, Argentina. El espectro se obtuvo utilizando un potencial acelerador de 25 keV. Los grupos funcionales fueron estudiados utilizando Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) (Equipo Nicolet Mod. MAGNA 560), también de la CNEA.

El espesor del recubrimiento se midió con el ensayo de calotest en un equipo construido en la Facultad de Ciencias Exactas de la UBA, utilizando una bolilla de 22,23 mm de diámetro y durante 5 minutos.

Los ensayos de deslizamiento recíproco se realizaron en un equipo diseñado y construido en la Fac. Reg. Concepción del Uruguay de la UTN, descrito en detalle en la ref. [13]. Se realizaron dos tipos de ensayos de deslizamiento: dinámicos y cuasi estáticos sobre las muestras duplex y recubiertas. Los ensayos dinámicos tuvieron una duración de 5 minutos continuos y con cargas normales de 5 N, 3 N y 2 N. Los ensayos cuasi estáticos se realizaron con las cargas mencionadas anteriormente y a una revolución o solo un giro manual del excéntrico, es decir, a un ciclo completo de deslizamiento de la probeta sobre la bolilla de carburo de tungsteno. Los ensayos de indentación se realizaron con la asistencia de un durómetro Brinell con bola de carburo de tungsteno de 5 mm de diámetro, se ensayaron con diferentes cargas dando como resultado la dureza compuesta determinada por el método Brinell, y se determinó la carga estática límite para la cual el recubrimiento muestra fisura en los bordes.

Para analizar la resistencia a la corrosión, las probetas nitruradas, recubiertas y duplex se sometieron también a un ensayo de niebla salina de 100 horas, a 35°C en un equipo diseñado y construido en la UTN-FRCU según las normas ASTM B117 [14]. La solución para atomizar se preparó con NaCl al 5%. Como resultado se presentan las fotos de las superficies expuestas, que revelan la presencia o no de corrosión generalizada, así como la generación de pits. Se estudiaron marcas y pits al microscopio y sólo se reportaron los de área mayor a 0,01mm². También se realizó el ataque de la superficie con ácido oxálico según Norma ASTM A763 [15].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

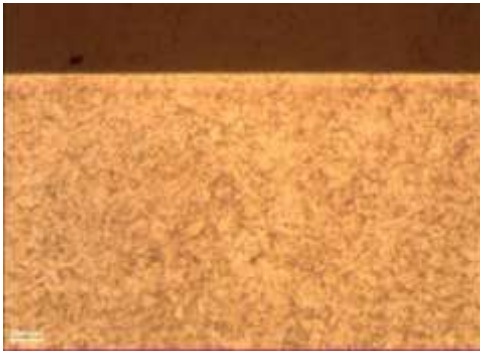
3.1 Microestructura y dureza

El acero inoxidable martensítico después de nitrurado adquiere una dureza superior a 1000 HV. En la probeta sólo recubierta no se pudo determinar su dureza con el microdurómetro ni siquiera con la menor carga, debido a la deformación de la impronta. Se midió entonces con nanoindentación, y se convirtió a dureza Vickers. En la dúplex se pudo medir con el indentador Vickers con carga de 15 g, aunque se trataría de una dureza compuesta. La dureza del recubrimiento tuvo una dispersión muy alta, por lo que se supone que el espesor no es uniforme

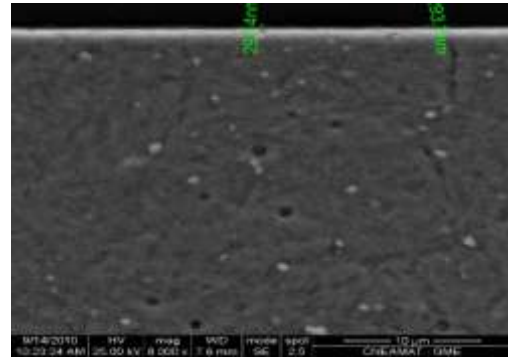
Tabla 2. Durezas promedio y error absoluto a partir del desvío standard.

Probetas	Dureza Posterior (HV)
Nitrurada	1060 ± 40
Recubierta	1300 ± 100
Duplex	1860 ± 60
Patrón	480 ± 40

En lo que respecta a la microestructura, se distingue del material base martensítico una zona modificada de un espesor de aproximadamente 8 micrones, que no presenta una interfase bien definida entre la capa nitrurada y el material base.



a)



b)

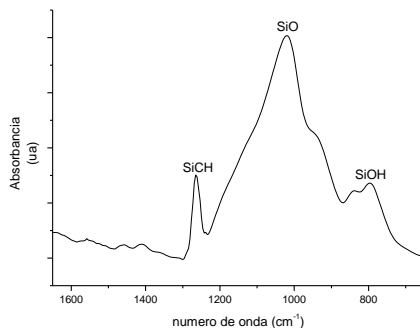
Figura 1. a) Micrografía óptica de la probeta duplex, 400x; b) Foto SEM 8000x

El recubrimiento fue prácticamente indetectable con el microscopio óptico, apenas se distingue una pequeña línea próxima a la superficie, por lo que se recurrió al microscopio electrónico de barrido. El espesor del recubrimiento resultó de 0,29 micrones (figura 1 b).

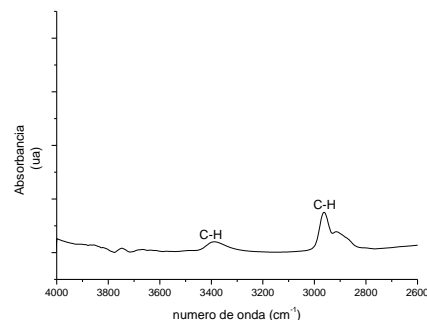
Con el ensayo de calotest se confirmó el espesor del recubrimiento, que osciló entre 0,22 y 0,33 micrones, pero no es recomendable la utilización de este método para espesores inferiores a un micrón, dado que los errores son de ese orden de magnitud.

En el espectro de EDS de los recubrimientos, se detectó el carbono pero además se vio la señal de Fe del material base, indicativo de que el recubrimiento es fino, pues el volumen de interacción de los electrones del SEM es del orden del micrón cúbico. Además se detectó la presencia de Si y O, este último como contaminante.

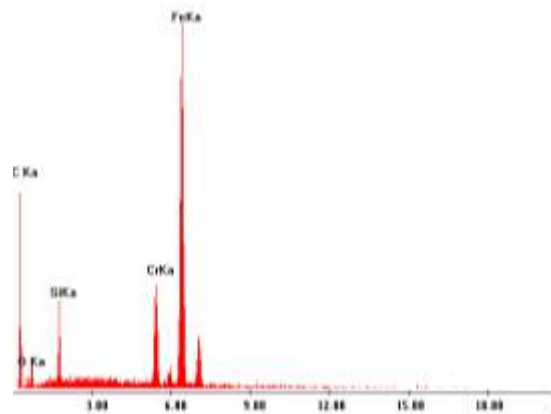
En lo que respecta a los espectros FTIR cabe señalar que se detectaron picos en dos zonas: para bajo número de onda que corresponden a compuestos de silicio provenientes de la capa depositada previa al recubrimiento propiamente dicho y a alto número de onda se pudieron detectar compuestos de carbono con hidrógeno, por lo que se podría decir que se trata de una película de carbono amorfo hidrogenado, a-C:H [16-17].



a)



b)



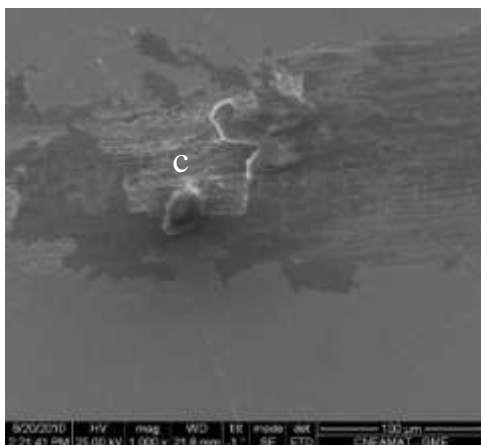
c)

Figura 2. Espectros del recubrimiento CVD, a) y b) FTIR, c) EDS

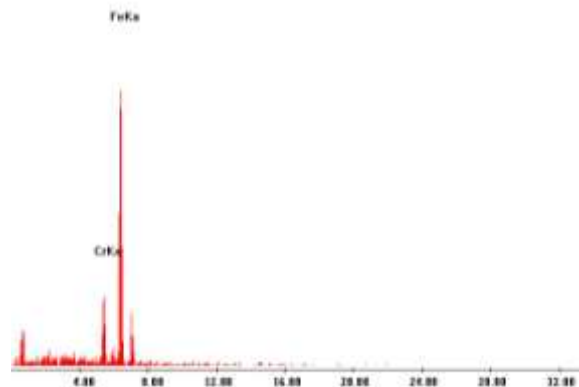
3.2 Ensayos mecánicos de deslizamiento

Para la probeta sólo recubierta en los ensayos dinámicos con cargas de 2 y 3 N, no se observaron daños superficiales, pero sí se pudo determinar la presencia de restos de la bola de carburo de tungsteno sobre la huella de deslizamiento. Este fenómeno se puede explicar teniendo en cuenta que en ensayos por deslizamiento oscilatorio alternativo bajo carga, se produce una fricción entre las áreas de contacto que genera un esfuerzo de corte entre el sustrato y el recubrimiento y hace que las uniones formadas por deformación plástica se rompan, quedando partículas del material de una de las superficie adheridas sobre la otra. En el ensayo con carga de 5 N se pudo observar además del fenómeno de adhesión (Fig. 3a), la fisuración y desprendimiento del recubrimiento, como se puede ver en la imagen de SEM y comprobar con el EDS en la zona clara (punto c). En cambio, en la muestra duplex, hay adhesión del carburo de tungsteno de la bolilla al recubrimiento pero no se fisura el mismo, lo que indica una mejor adherencia.

A las dos muestras se les realizaron los ensayos cuasi estáticos y no se produjo ninguna marca o fisura para las mismas cargas utilizadas en el ensayo dinámico. Se podría decir que el recubrimiento para un mismo valor de carga soporta el ensayo cuasi estático pero no el dinámico, razón por la cual es posible que rompa por fatiga después de un determinado número de ciclos correspondientes a los cinco minutos de ensayo, esto es coincidente con lo expuesto por otros autores [18]. No se han encontrado signos de desgaste abrasivo en el recubrimiento, por lo cual es razonable asumir que bajo condiciones de deslizamiento recíproco el mecanismo de fisuración predominante es por fatiga.



a)



c)

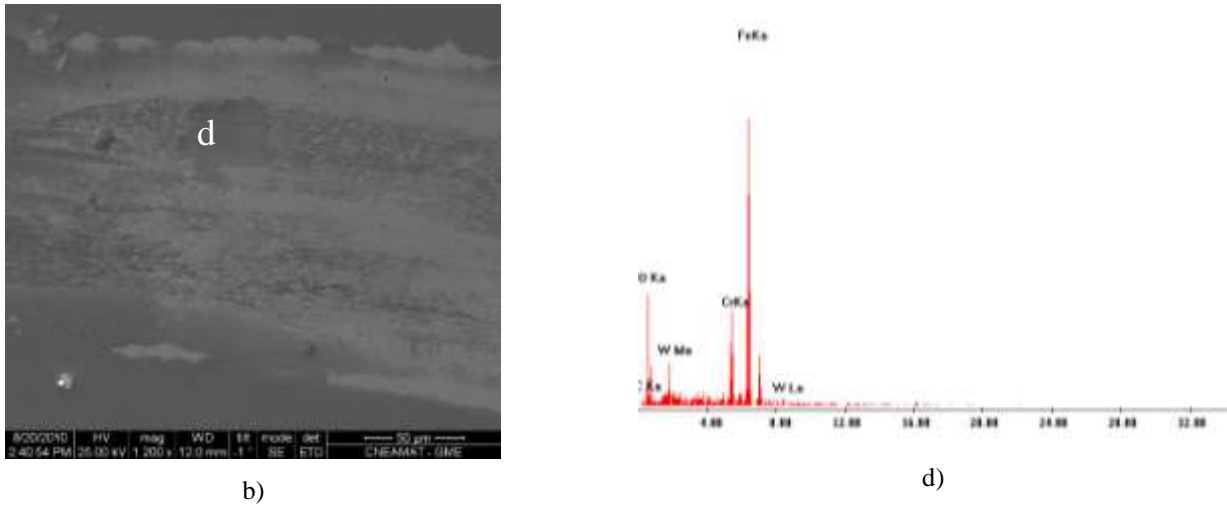


Figura 3. Fotos SEM de la huella en la probeta: a) solo recubierta, b) dúplex. c) y d) Espectros EDS respectivos.

3.3 Ensayos de indentación estáticos

Los ensayos de indentación Brinell se realizaron para diferentes cargas, pero recién para 80 kg se notó una diferencia apreciable en el comportamiento entre la muestra duplex y la sólo recubierta. La imagen de la figura 3a muestra como luego de la aplicación de una carga de 80 kg, se produce una deformación permanente hasta el borde del casquete esférico de la impronta sin presentar fisuración. Por el contrario, se observa una fisuración en una zona inmediata a dicho borde en el caso de la probeta sólo recubierta (figura 3b). El tamaño de cada impronta es significativamente diferente teniendo en cuenta que se aplicó la misma carga; en la muestra duplex presenta una impronta de diámetro 240 micrones mientras que en la sólo recubierta presenta una impronta de diámetro es de 500 micrones.

Se pudo obtener la dureza compuesta por el método Brinell:

Tabla 4. Datos dureza Brinell

Probetas	Diámetro de la impronta (μm)	Dureza (HB)	Prof. de Penetración teórica (μm)
Recubierta	500	406	12,5
Dúplex	240	1770	2,88

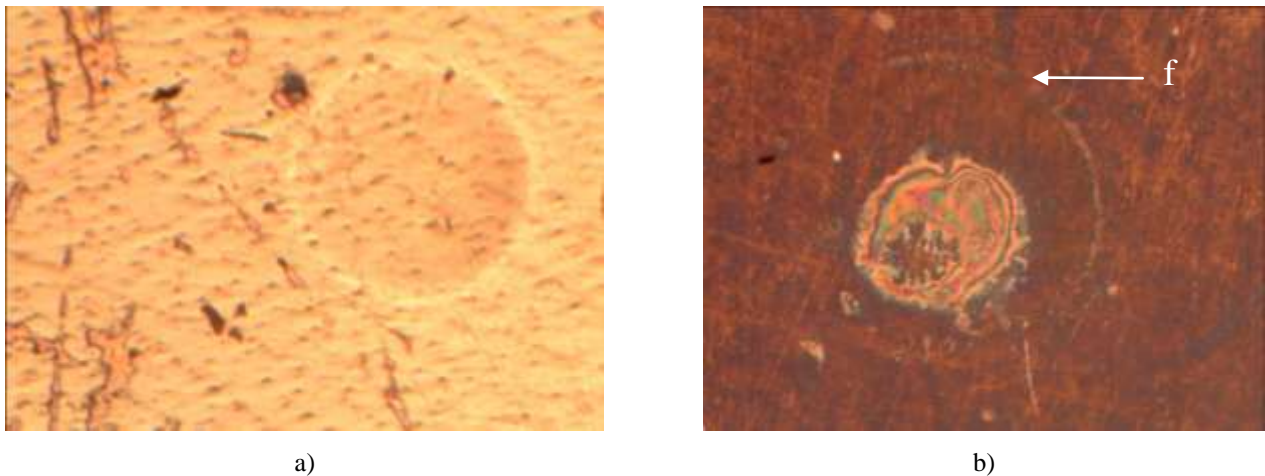


Figura 3. Micrografía óptica de la indentación a) duplex 500x, b) recubierta 100x

Se demuestra claramente que en la probeta sólo recubierta, el recubrimiento ha sido dañado por falta de un soporte mecánico ya que el diámetro de la impronta al ser tan grande genera una alta deformación, provocando tensiones de tracción alrededor del borde de la impronta, que a la vez son la causa de la fisura que se observa en la fig. 3 b (indicación f). En cuanto a la probeta duplex, a la misma carga, no sufre fisuración alguna, dado que el diámetro de la impronta es la mitad que la anterior.

La dureza obtenida por este método es relativa, ya que representa un valor aproximado de la dureza compuesta, es notorio como la impronta de la probeta solo recubierta tiene una profundidad superior al espesor del recubrimiento.

3.4 Comportamiento a la corrosión

Después de las 100 horas en la cámara de niebla salina, las probetas recubiertas y duplex no presentaron indicios de corrosión generalizada ni pits de corrosión mayores a $0,01 \text{ mm}^2$. En cambio, la probeta nitrurada presentó un porcentaje de corrosión general del 42 %.

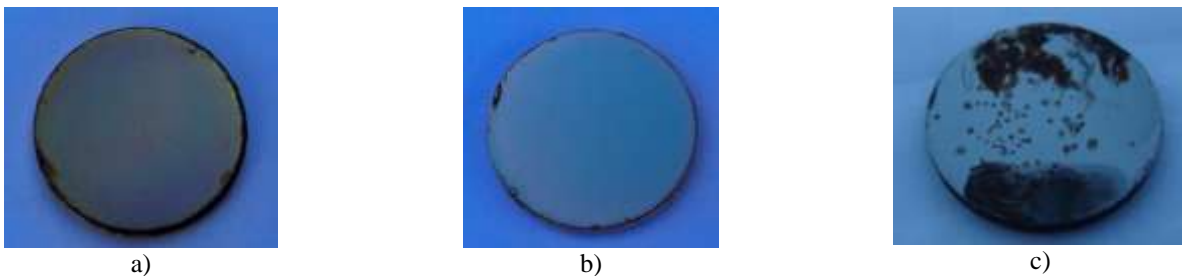


Figura 4. Fotos de las probetas después de 100 hs en niebla salina: a) Duplex, b) Recubierta, c) Nitrurada.

En el ensayo con ácido oxálico los resultados fueron coincidentes con los de niebla, las muestras duplex y recubierta no presentaron ataque intergranular mientras que en la nitrurada el ataque fue de gran intensidad.

4. CONCLUSIONES

Los recubrimientos probados resultaron con una buena resistencia a la corrosión en un ambiente salino y en uno ácido. La combinación de nitruración más recubrimiento por CVD (tratamiento duplex) resultó una mejor opción que los procesos individuales al buscar mejores propiedades mecánicas como la resistencia al desgaste. Esto es debido a que la capa nitrurada brinda un soporte mecánico además se logra que el gradiente de dureza entre el recubrimiento y el sustrato no sea tan radical. En lo que respecta al proceso de producción del recubrimiento, hace falta ajustar parámetros para poder lograr un DLC duro, el exceso de hidrógeno produce una baja de la dureza, aunque otorga gran flexibilidad.

Para depositar un film de diamante se deben dar una serie de condiciones, hay que considerar la nucleación y el crecimiento del carbono en forma de diamante. Ejercen influencia la presión, la temperatura y el contenido de carbono en la mezcla gaseosa. El hidrógeno juega un rol muy importante debido a que favorece la producción de radicales reactivos hidrocarbonosos requeridos para la deposición de carbono y estabiliza los núcleos de diamante, pero para que se forme el diamante la composición C-H-O tiene un rango estrecho y preciso. En un trabajo futuro, se realizarán ensayos de caracterización del recubrimiento como NRA (Nuclear Reaction Analysis) para determinar el porcentaje de hidrógeno, espectroscopía Raman para cuantificar el porcentaje de diamante y grafito, rugosidad con AFM, scratch test para adhesión y medir el coeficiente de fricción.

REFERENCIAS

1. Y. Liu, E.I. Meletis, "Tribological behavior of DLC coatings with functionally gradient interfaces"; Surface & Coatings Technology, Vol. 153 (2002), p. 178-183.
2. K. L. Choy, E. Felix, "Functionally graded diamond-like carbon coatings on metallic substrates"; Materials Science and Engineering, Vol. A278 (2000), p. 162-169.

3. S. Guruvenket, D. Li, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, J. Szpunar, "Mechanical and tribological properties of duplex treated TiN, nc-TiN/a-SiN_x and nc-TiCN/a-SiCN coatings deposited on 410 low alloy stainless steel"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203 (2009), p. 2905–2911.
4. O. Durst, J. Ellermeier, C. Berger, "Influence of plasma-nitriding and surface roughness on the wear and corrosion resistance of thin films (PVD/PECVD)"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203 (2008), p. 848–854.
5. S. K. Kim, J. S. Yoo, J. M. Priest, M. P. Fewell, "Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 163-164 (2003), p. 380-385.
6. I. Alphonsa, A. Chainani, P. M. Raole, B. Ganguli, P. I. John, "A Study martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 150 (2002), p. 263-268.
7. D. Peix, M. A. Guitar, S.P. Brühl, N. Mingolo, V. Vanzulli, A. Cabo, E. Forlerer, "Desgaste por erosión en acero inoxidable AISI 420 nitrurado por plasma"; *Anales SAM/CONAMET*, 2003, p. 730-733.
8. P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo, E. Broitman, "Microstructure and corrosion behavior of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 187 (2004), p. 63-69.
9. C.X. Li, T. Bell, "Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions"; *Corrosion Science*, Vol. 48 (2006), p. 2036–2049.
10. P. Couvrat, M. Denis, M. Langer, S. Mitura, P. Niedzielski, J. Marciniak, "The corrosion tests of amorphous carbon coatings deposited by r.f. dense plasma onto steel with different chromium contents"; *Diamond and Related Materials*, Vol. 4 (1995), p. 1251-1254.
11. A. McLaughlin, B. Meenan, P. Maguire, N. Jamieson, "Properties of diamond like carbon thin film coatings on stainless steel medical guidewires"; *Diamond and Related Materials*, Vol. 5 (1996), p. 486-491.
12. H. Chandler, "Heat Treater's Guide", Practices and Procedures for Irons and Steels; 1995, ASM International.
13. N. García, J. Cimetta, S. P. Brühl, "Análisis de resistencia al desgaste por deslizamiento recíproco de pequeña amplitud en acero AISI 420 nitrurado por plasma", *Anales SAM/CONAMET*, 2009, p. 282-285.
14. ASTM B117, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, ASTM International, 2007.
15. ASTM A763, Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels, ASTM International, 2004.
16. R. Paul, S. N. Das, S. Dalui, R. N. Gayen, R. K. Roy, R. Bhar, A. K. Pal, "Synthesis of DLC films with different sp²/sp³ ratios and their hydrophobic behaviour"; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 41 (2008), p. 055309
17. N. Banerji, J. Serra, P. González, S. Chiussi, E. Parada, B. León, M. Pérez-Amor, "Oxidation processes in hydrogenated amorphous silicon nitride films deposited by ArF laser-induced CVD at low temperatures"; *Thin Solid Films*, Vol. 317 (1998), p. 214–218
18. O. Glozman, G. Halperin, I. Etsion, A. Berner, D. Sheckman, G.H. Lee, A. Hoffman, "Study of the wear behavior and adhesion of diamond films deposited on steel substrates by use of a Cr–N interlayer"; *Diamond and Related Materials*, Vol. 8 (1999), p. 859–864.