

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL**  
**Facultad Regional Concepción del Uruguay**

**Ingeniería Electromecánica**

**Proyecto Final de Carrera**

**Influencia de los parámetros de proceso en la estructura y propiedades tribológicas de los recubrimientos tipo DLC**

**Autor:**

**Delfin, Francisco Andrés**

**Tutor:**

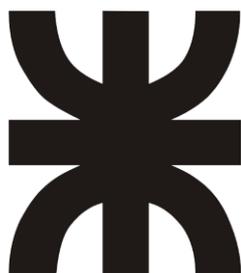
**Dra. Brühl, Sonia Patricia**

**Director del Proyecto:**

**Ing. Puente, Gustavo**

**2018**





**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL**  
**Facultad Regional Concepción del Uruguay**

**Ingeniería Electromecánica**

**Proyecto Final de Carrera**

**Influencia de los parámetros de proceso en la estructura y propiedades tribológicas de los recubrimientos tipo DLC**

Proyecto Final presentado en cumplimiento de las exigencias de la Carrera Ingeniería Electromecánica de la Facultad Regional Concepción del Uruguay, realizada por el estudiante:  
Delfin, Francisco Andrés

Tutor:  
Dra. Brühl, Sonia Patricia

**Concepción del Uruguay, Entre Ríos**

**Argentina**

**Año 2018**



*A mi familia y a mi novia, por su apoyo constante e  
incondicional durante toda mi carrera.*



## **AGRADECIMIENTOS**

A la UTN CDU, en especial al Departamento Electromecánica y todo su personal docente.

Al Grupo de Ingeniería de Superficies, docentes y becarios. En especial a mi tutora, la Dra. Sonia Brühl que me introdujo al mundo de la investigación científica.

A la Agencia Austríaca para la Movilidad Internacional y Cooperación en Educación, Ciencia e Investigación (OeAD GmbH) por la beca que me permitió viajar a Austria.

A la Universidad de Ciencias Aplicadas de la Alta Austria (FH-OOE), campus Wels, por recibirme y permitirme usar todo su equipamiento, y a mi tutor, Dr. Christian Forsich.

Al Departamento de Materiales de la Universidad de Saarland.



## RESUMEN

En este trabajo se utiliza la ingeniería de superficies como herramienta para mejorar las propiedades de los aceros empleados en la ingeniería mecánica. Los recubrimientos son una de las opciones más usuales para incrementar la dureza superficial sin afectar las propiedades núcleo del material, además de aumentar la resistencia al desgaste y a la corrosión.

Los recubrimientos hidrogenados en base carbono, como el DLC (*“Diamond Like Carbon”*), poseen interesantes propiedades, como un excelente comportamiento tribológico, bajo coeficiente de fricción, alta dureza superficial y buena resistencia al desgaste, además son químicamente inertes, con gran resistencia a la corrosión. Se obtienen por medio de PACVD (*“Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition”*), deposición química en fase vapor asistido por plasma. La capacidad de carga aumenta con el espesor, por lo que es posible depositar películas gruesas en aceros blandos (por ejemplo, aceros de baja aleación). Cuando se incrementa el espesor del recubrimiento, se generan defectos en la superficie durante el proceso de deposición, que comprometen sus excelentes propiedades.

En este proyecto, diferentes sustratos metálicos fueron utilizados para comparar resultados de adhesión, tribología y estudiar la formación de defectos superficiales: AISI 316L, AISI 4140 y AISI D2. Los recubrimientos se hicieron a diferentes temperaturas, variando el contenido de silicio y el espesor de la película. Las muestras fueron colocadas en el interior del reactor en diferentes posiciones (vertical, horizontal y boca abajo).

Los recubrimientos fueron analizados con microscopía óptica y electrónica, topografía 3D con perfilómetro óptico, y se testearon en condiciones de desgaste y adhesión. Se midió el coeficiente de fricción y volumen desgastado, obteniéndose un coeficiente de fricción inferior a 0,05, variable con el contenido de silicio de la película. Se obtuvo una mayor cantidad de defectos superficiales en las muestras horizontales comparadas con las muestras boca abajo. La cantidad de defectos se incrementó con el espesor del recubrimiento y con el contenido de silicio, y disminuyó con el aumento de la temperatura. Se analizó la geometría y el mecanismo de crecimiento de los defectos. En cuanto a la adhesión, la capacidad de carga del recubrimiento aumentó con el espesor, y se observó una mejora en la tenacidad a la fractura con el aumento de la temperatura de deposición.

Palabras clave: recubrimientos, películas delgadas, PACVD, DLC, defectos superficiales.



# ABSTRACT

## **Influence of the process parameters in the structure and tribological properties of DLC coatings**

In this work, surface engineering serve as a tool to improve steel properties, such as the ones used in mechanical engineering. Coatings are one of the most usual options to increase surface hardness without compromising material bulk properties, in addition to improve wear and corrosion resistance.

Hydrogenated carbon-based films, such as DLC (“Diamond Like Carbon”), have interesting properties such as excellent tribological behavior, low friction coefficient, high superficial hardness and good wear resistance; they are chemically inert and highly corrosion resistant. They are deposited by means of PACVD, plasma-assisted chemical vapor deposition. The load carrying capacity grows with the thickness, so it is possible to deposit thick films on “soft” steels (e.g. low alloyed steels). When increasing coating thickness, surface defects are generated during the deposition process compromising their excellent properties.

In this project, different metal substrates have been used to compare adhesion and quantify superficial defects: AISI 316L, AISI 4140 and AISI D2. The films were deposited at different temperatures, changing the silicon content and the coating thickness. The samples were placed in the furnace on different positions (standing, lying or up-side down).

The films were analyzed with optical and electron microscopy, 3D topography profilometer, and they were tested under sliding wear conditions and adhesion. Friction coefficient and wear volume were measured, with an average friction coefficient, which resulted below 0.05, variable with the films silicon content. A higher amount of surface defects was obtained on lying samples compared to the ones up-side down. The quantity of defects increased with the thickness and the silicon content of the coating, and decreased with a higher temperature. The geometry and the growth mechanism of the defects were analyzed. Adhesion results show that the load carrying capacity growth with the thickness and a better fracture toughness was obtained with the increment of the deposition temperature.

**Keywords:** Protective coatings, thick films, PACVD, DLC, surface defects.



# ÍNDICE GENERAL

<b>Capítulo 1 – Introducción.....</b>	<b>17</b>
1.1. Planteo del problema.....	17
1.2. Objetivos .....	18
1.3. Alcances .....	18
1.4. Metodología general .....	19
1.5. Estructura del manuscrito.....	19
<b>Capítulo 2 – Marco Teórico .....</b>	<b>21</b>
2.1. Ingeniería de superficies .....	21
2.2. Nitruración iónica .....	28
2.3. Procesos CVD/PVD asistidos por plasma .....	32
2.3.1. Chemical Vapor Deposition – CVD .....	33
2.3.2. Physical Vapor Deposition – PVD .....	35
2.4. Recubrimientos DLC .....	38
2.5. Revisión de antecedentes .....	43
<b>Capítulo 3 – Metodología .....</b>	<b>47</b>
3.1. Equipo de CVD.....	47
3.2. Muestras .....	50
3.3. Descripción del experimento .....	51
3.4. Técnicas de caracterización .....	52
3.4.1. Microscopio Óptico .....	52
3.4.2. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	53
3.4.3. Focused Ion Beam (FIB) .....	55
3.4.4. Microscopio Confocal .....	58
3.5. Ensayos .....	59
3.5.1. Calotest .....	60
3.5.2. Pin-On-Disk.....	61
3.5.3. Scratch Test .....	63
3.5.4. Indentación Rockwell C .....	65
<b>Capítulo 4 – Resultados y Discusión.....</b>	<b>67</b>
4.1. Espesor de recubrimiento.....	67

4.2. Cuantificación de defectos .....	68
4.2.1. Variación de la posición relativa.....	68
4.2.2. Variación de la temperatura .....	69
4.2.3. Variación del espesor de recubrimiento .....	70
4.2.4. Variación del contenido de silicio.....	71
4.2.5. Variación del sustrato.....	72
4.2.6. Defectos y conductividad.....	73
4.3. Análisis de la morfología de los defectos.....	74
4.4. Mecanismo de crecimiento de los defectos .....	77
4.5. Tribología .....	81
4.5.1. Fricción .....	81
4.5.2. Desgaste .....	82
4.6. Adhesión.....	85
4.6.1. Scratch Test.....	86
4.6.2. Indentación Rockwell C.....	88
<b>Capítulo 5 – Conclusiones.....</b>	<b>91</b>
5.1. Síntesis de resultados.....	91
5.2. Grado de cumplimiento de los objetivos .....	92
5.3. Valoración de resultados .....	92
5.4. Perspectivas futuras .....	93
<b>Referencias .....</b>	<b>95</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>101</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

## Capítulo 2 – Marco Teórico

Figura 2-01. Propiedades de las superficies.....	23
Figura 2-02. Diferencia entre recubrimiento y modificación superficial.....	24
Figura 2-03. Principales tratamientos de la ingeniería de superficies.....	25
Figura 2-04. Esquema de un material nitrurado y micrografía de la sección transversal de un acero nitrurado. ....	29
Figura 2-05. Dureza en profundidad de un acero AISI 4140 nitrurado. ....	30
Figura 2-06. Esquema del tratamiento de superficies asistido por plasma. ....	31
Figura 2-07. Recubrimientos CVD. ....	34
Figura 2-08. Esquema de un equipo RF PECVD.....	35
Figura 2-09. Piezas recubiertas con distintas películas PVD.....	36
Figura 2-10. Esquema de PVD por Arco Catódico y por Magnetron Sputtering. ....	38
Figura 2-11. Estructura del grafito y del diamante. ....	39
Figura 2-12. Diagrama ternario de uniones de carbono e hidrógeno.....	40
Figura 2-13. Coeficientes de fricción y desgaste con y sin recubrimiento DLC. ....	42
Figura 2-14. Cantidad de publicaciones sobre DLC por año.....	43

## Capítulo 3 – Metodología

Figura 3-01. Equipo PA-CVD de Rübige GmbH & Co KG. ....	47
Figura 3-02. Esquema de equipo de PA-CVD.....	48
Figura 3-03. Sistema de control SCADA.....	49
Figura 3-04. Posición de las muestras en el interior de la cámara CVD.....	52
Figura 3-05. Esquema SEM. ....	54
Figura 3-06. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) en FH-OOE.....	55
Figura 3-07. Esquema de la columna FIB.....	56
Figura 3-08. Sección transversal con FIB.....	57
Figura 3-09. Microscopio dual SEM/FIB en Universität des Saarlandes. ....	57
Figura 3-10. Escaneado de una estructura con microscopio confocal. ....	58
Figura 3-11. Microscopio Confocal en FH-OOE. ....	59
Figura 3-12. Ensayo de Calotest. ....	60
Figura 3-13. Esquema de impronta de calotest. ....	61

Figura 3-14. Esquema del ensayo Pin-on-Disk (PoD) .....	62
Figura 3-15. Máquina de ensayo Pin-On-Disk en FH-OOE. ....	63
Figura 3-16. Esquema de ensayo Scratch Test .....	64
Figura 3-17. Máquina de Scratch Test en FH-OOE. ....	65
Figura 3-18. Norma VDI 3198. Indentación Rockwell C. ....	65
Figura 3-19. Indentador Rockwell C en el GIS. ....	66

## Capítulo 4 – Resultados y Discusión

Figura 4-01. Densidad de defectos de las muestras con recubrimiento grueso en diferentes posiciones en el interior de la cámara. ....	69
Figura 4-02. Micrografías de muestras del ensayo G en diferentes posiciones en el interior de la cámara. ....	69
Figura 4-03. Densidad de defectos de las muestras con recubrimientos realizados a diferentes temperaturas. ....	70
Figura 4-04. Micrografías de muestras recubiertas variando la temperatura de proceso. ....	70
Figura 4-05. Densidad de defectos de las muestras con diferente espesor de recubrimiento. ....	71
Figura 4-06. Micrografías de muestras recubiertas con diferentes espesores de película .....	71
Figura 4-07. Densidad de defectos de las muestras con recubrimientos dopados con diferente cantidad de silicio. ....	72
Figura 4-08. Micrografías de muestras recubiertas con diferente contenido de silicio .....	72
Figura 4-09. Densidad de defectos de las muestras del ensayo G depositado sobre diferentes materiales base. ....	73
Figura 4-10. Micrografías de muestras del ensayo G depositado sobre distintos substratos .....	73
Figura 4-11. Morfología de defectos tipo protuberancia y formación de islas .....	74
Figura 4-12. Renderizado 3D de un defecto tipo protuberancia y medición de la sección transversal en su eje más largo. ....	75
Figura 4-13. Defecto tipo protuberancia en el ensayo BT. ....	75
Figura 4-14. Agujeros pasantes hasta el substrato y sus correspondientes perfiles. ....	76
Figura 4-15. Análisis EDS de un hoyo en el recubrimiento G. ....	77

Figura 4-16. Morfología subsuperficial caso I.....	78
Figura 4-17. Morfología subsuperficial caso II .....	78
Figura 4-18. Morfología subsuperficial caso III .....	79
Figura 4-19. Análisis EDX del caso III .....	79
Figura 4-20. Micrografía previa y posterior al lijado con #1000.....	80
Figura 4-21. Imágenes SEM de defectos desprendidos por lijado.....	80
Figura 4-22. Coeficiente de fricción en las muestras recubiertas con diferente contenido de silicio .....	82
Figura 4-23. Coeficiente de desgaste para muestras con diferente contenido de silicio.....	83
Figura 4-24. Imágenes SEM de la huella de desgaste.....	83
Figura 4-25. Perfil de las huellas de desgaste para los recubrimientos a diferente temperatura .....	84
Figura 4-26. Desgaste en la contraparte del ensayo de recubrimientos depositados a diferente temperatura .....	85
Figura 4-27. Carga crítica $L_{C2}$ para recubrimiento común y <i>dúplex</i> sobre AISI 4140 .....	86
Figura 4-28. Micrografías de las huellas de scratch test.....	87
Figura 4-29. Micrografías del final de las huellas de scratch test.....	87
Figura 4-30. Cargas críticas para el recubrimiento G en diferentes sustratos.....	88
Figura 4-31. Indentación Rockwell C para recubrimientos depositados a temperatura .....	88
Figura 4-32. Indentación Rockwell C para diferentes espesores de recubrimiento.....	89

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1. Composición de los materiales utilizados. ....	50
Tabla 3-2. Descripción de las muestras. ....	50
Tabla 3-3. Descripción de los procesos PACVD. ....	51
Tabla 4-1. Espesores de recubrimiento. ....	67
Tabla 4-2. Espesor de recubrimiento para distintos materiales. Ensayo G. ....	67

# 1. INTRODUCCION

## 1.1. Planteo del problema

En la ingeniería de componentes mecánicos, se deben tener en cuenta las condiciones que tendrá que soportar la superficie durante su vida útil. El desgaste y la corrosión, paulatinamente, destruyen los componentes, y es objeto de la ingeniería de superficies buscar una solución a estos problemas. Los recubrimientos protectores son una de las técnicas que se utilizan para extender la vida útil y mejorar la calidad del servicio de los componentes.

Particularmente, los recubrimientos hidrogenados en base carbono tipo DLC (*“Diamond Like Carbon”*) presentan excelentes propiedades tribológicas, con un muy bajo coeficiente de fricción, una alta dureza superficial y buena resistencia al desgaste. Además, son químicamente inertes y pueden ser dopados con ciertos metales para lograr diferentes cualidades en el recubrimiento, según las características requeridas en cada aplicación.

Por ejemplo, el agregado de silicio para conformar la película a-C:H:Si (carbono amorfo hidrogenado dopado con silicio), disminuye las tensiones intrínsecas del material, permitiendo depositar capas de mayor grosor. El incremento del espesor de los recubrimientos aumenta su capacidad de carga, lo que permite que sean depositados sobre metales más blandos, como los utilizados en la ingeniería mecánica.

Estas películas pueden ser obtenidas por medio de técnicas PACVD (*“Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition”*, deposición química en fase vapor asistida por plasma), una tecnología relativamente sencilla que no emite contaminación, por utilizar solamente gases inertes durante el proceso, que son activados con la energía provista por el plasma. Puede ser empleado a temperaturas inferiores que los métodos tradicionales y además es muy versátil. El equipo necesario es similar al utilizado para nitruración iónica, solamente lleva unas pocas adaptaciones y es sencillo modificarlo para incorporar los diferentes dopantes que se quieran agregar en el proceso.

A pesar de tener muy buenas características, la superficie del recubrimiento logrado mediante estas técnicas presenta defectos que pueden comprometer su integridad y disminuyen su calidad. Se ha detectado que algunos de estos defectos son pasantes hasta el sustrato y funcionan como canal directo que comunica la superficie con el metal base, dejando este expuesto a las condiciones exteriores de las cuales se lo quiere proteger. Por ejemplo, en el caso de corrosión puede ocasionar el desprendimiento de la película.

Hasta el momento, no hay mucho material en la literatura sobre la formación de estos defectos, qué es lo que los causa y cómo se podría solventar, cuanto menos disminuir la cantidad de los mismos.

Por otro lado, se debe constatar que las soluciones implementadas no afecten el buen comportamiento del recubrimiento, manteniendo su resistencia a la corrosión, bajo coeficiente de fricción y su resistencia al desgaste.

La motivación principal de esta investigación es haber contado con la posibilidad de trabajar un semestre en la Universidad de Ciencias Aplicadas de la Alta Austria (FH-OOE), campus Wels, en el laboratorio de materiales y superficies, donde se encuentra instalado un reactor de deposición PACVD de la empresa Rübige GmbH & Co KG, una firma local que desarrolla su tecnología de recubrimientos en conjunto con el grupo de la universidad. Ha sido una gran experiencia poder contar con el equipo a total disposición para ajustar los parámetros a conveniencia, además del resto del equipamiento disponible en la universidad para realizar los ensayos necesarios para poder llevar adelante esta investigación.

## 1.2. Objetivos

Los objetivos planteados al inicio del proyecto fueron:

- Estudiar la formación de defectos superficiales en los recubrimientos delgados tipo DLC, variando las condiciones de proceso.
- Analizar la incidencia de los defectos y de las condiciones de proceso en las propiedades tribológicas de los recubrimientos en base carbono tipo DLC.
- Comprender los mecanismos de formación de defectos superficiales en las películas tipo DLC.

## 1.3. Alcances

El estudio comprendió el análisis cualitativo y cuantitativo de los defectos superficiales de las películas delgadas a-C:H:Si realizadas con un equipo PACVD, más específicamente los equipos producidos por la compañía austríaca Rübige GmbH & Co KG. También se estudió el comportamiento tribológico, el desgaste y la adhesión.

No se realizaron estudios sobre el comportamiento a la corrosión de los DLC.

## 1.4. Metodología general

Se utilizaron diferentes metales como sustrato para comparar los resultados de adhesión y cantidad de defectos superficiales en cada uno: acero inoxidable austenítico AISI 316L, acero de media aleación DIN 42CrMo4 (AISI 4140) y acero para trabajo en frío Böhler K110 (AISI D2).

Se estudiaron los recubrimientos DLC a-C:H:Si depositados por PACVD a diferentes temperaturas, variando el contenido de silicio y el espesor de recubrimiento. Se utilizaron sustratos pulidos, arenados y nitrurados. Las muestras fueron colocadas en el interior del reactor en diferentes posiciones (vertical, horizontal o boca abajo).

Se analizaron los films mediante microscopía óptica y electrónica, topografía con perfilómetro 3D. Se realizaron cortes transversales de los defectos utilizando microscopía electrónica SEM-FIB. Se ensayaron condiciones de desgaste por adhesión, midiendo coeficiente de fricción y volumen desgastado. La adhesión fue evaluada por medio de Scratch Test y complementada con indentación Rockwell C.

## 1.5. Estructura del manuscrito

Este proyecto de investigación se encuentra dividido en capítulos, según la estructura usual de un artículo científico, con una introducción, un marco teórico, metodología, resultados y discusión y la conclusión final.

En el marco teórico, se expondrá sobre la base actual del conocimiento de los temas tratados en este proyecto, entre ellos la ingeniería de superficies y los procesos de tratamiento de las superficies, la modificación superficial asistida por plasma, los recubrimientos obtenidos por distintos métodos y particularmente los recubrimientos DLC, además de una revisión de los artículos científicos publicados recientemente sobre el tema.

En el capítulo de metodología, se encontrará información sobre todos los ensayos y análisis realizados sobre el recubrimiento DLC en estudio. Se describirá el equipo utilizado para lograr los recubrimientos, el método científico, las técnicas de caracterización y los ensayos normalizados. En el capítulo siguiente, se expondrán e interpretarán los resultados obtenidos por la aplicación de los ensayos descritos y se propondrán teorías para explicar el comportamiento del recubrimiento durante estas pruebas.

El trabajo finaliza con una conclusión global y un análisis del cumplimiento de objetivos, además de plantear incógnitas que podrán ser respondidas por trabajos posteriores. En la sección de anexos, se encontrarán las presentaciones hechas en congresos y las publicaciones en revistas que han surgido de este estudio, y que forman parte del proceso científico de difusión del conocimiento, interacción con los pares y discusión de los resultados.

## **2. MARCO TEÓRICO**

En el siguiente capítulo, se abordará la base teórica-científica de la investigación, comenzando por la ingeniería de superficies como una rama de la ingeniería de materiales, que a su vez deriva de la ingeniería mecánica. A continuación, se hará una introducción a los principales métodos del tratamiento de superficies y se analizarán en profundidad los métodos utilizados en este trabajo: la nitruración iónica y la deposición química en fase vapor asistida por plasma. Para finalizar, se tratará particularmente el caso de los recubrimientos DLC en general y los obtenidos por medio de CVD asistido por plasma utilizando una descarga DC pulsada, tal como el equipo de la empresa Rübiger GmbH & Co KG, que fue usado para realizar todos los recubrimientos estudiados.

Por último, se efectuará una breve descripción de los antecedentes de la investigación en el tema, acerca de la bibliografía moderna y los últimos artículos publicados en las revistas científicas.

### **2.1. Ingeniería de superficies**

Dentro de la ingeniería mecánica, los materiales son una parte importante a tener en cuenta cuando se diseña una pieza. Estos deben cumplir determinadas condiciones impuestas por los requerimientos del uso, como soportar los esfuerzos internos de tensión y compresión, o bien de torsión y flexión, además de resistir a la fatiga por la alternancia y repetitividad de los mismos. Todo esto limitado por el tamaño de la pieza, que debe ser exacto para acompañar el resto del mecanismo.

Este material que reúne las condiciones requeridas por los esfuerzos calculados para su tamaño y aplicación, puede no tener el mejor desenvolvimiento en cuanto a su superficie y la interacción con el medio, debido a que además puede estar expuesto a altas temperaturas, ambientes corrosivos o químicamente agresivos, o sometido a situaciones de desgaste ocasionado por el constante roce con otros componentes, ya sean metálicos o no.

La ingeniería de superficies permite aprovechar las cualidades mecánicas de un material y, a la vez, satisfacer las necesidades de la superficie. Como no existen los “supermateriales” que puedan cumplir con todos los requerimientos de diseño y una larga vida útil, es posible modificar los materiales disponibles para que su superficie sea funcional al diseño y la

ingeniería detrás de una pieza, logrando que el mismo tenga un núcleo mecánicamente resistente y una superficie que garantice su duración cuando sea sometido a los esfuerzos de fricción y desgaste. Por ejemplo, un acero inoxidable austenítico (tipo AISI 316L o 304) puede soportar un ambiente agresivo y además ser el indicado para trabajar en contacto con sustancias alimenticias, pero es posible que dicho acero no posea una superficie tan dura como para soportar las condiciones de desgaste a la que es expuesto. La ingeniería de superficies aporta las técnicas que permiten adecuar la cara externa del material para soportar ese desgaste, sin comprometer su funcionalidad.

La tarea del ingeniero, además de diseñar y crear una pieza que cumpla su función a lo largo del tiempo y sea eficiente, incluye una consideración adicional que es realizarlo de la forma más económica posible. La ingeniería de superficies permite utilizar materiales base que cumplan las especificaciones técnicas, y luego crear o modificar su superficie para cumplir con los requisitos del entorno y sus interfaces, sin recurrir a la selección de un material más costoso que cumpla a la vez con las condiciones de núcleo y de superficie requeridas. En el punto de vista económico, la ingeniería de superficies hace posible aumentar el tiempo de servicio de piezas sometidas al desgaste, utilizando para ello una superficie endurecida, lo que logra reducir las paradas de producción para sustituir la pieza.

Se puede definir a la “Ingeniería de Superficies” como el diseño del tratamiento o modificación de la estructura, la química o las propiedades de la cercana superficie para lograr un rendimiento superior o una nueva funcionalidad, diferente de la requerida en el material base. La principal aplicación es proteger la superficie del material, o cambiar la funcionalidad de la misma, aunque también se puede aplicar por cuestiones estéticas. Por otra parte, existe el caso de materiales que sólo se pueden obtener en la superficie, en forma de películas delgadas depositadas sobre un material base.

Algunos autores consideran a la ingeniería de superficies como una “*enabling technology*”, es decir, una tecnología que habilita o permite el desarrollo de nuevas tecnologías, como el caso ya nombrado de nuevos materiales que sólo pueden existir en forma de películas, o el diseño de piezas con funcionalidades que no serían posibles utilizando solo un material. Las propiedades de las superficies que se pueden mejorar son la resistencia a la abrasión debido al desgaste mecánico, la adhesión del recubrimiento o pinturas a la superficie, resistencia a la corrosión, afinidad química con el medio (por ejemplo, en biomedicina), la dureza superficial o resistencia al rayado, reducción en el coeficiente de fricción, conductividad o

aislación, hidrofobicidad o hidrofiliicidad, o también características decorativas, como el color, textura, micro y nano estructura, la sensación al tacto o el brillo.

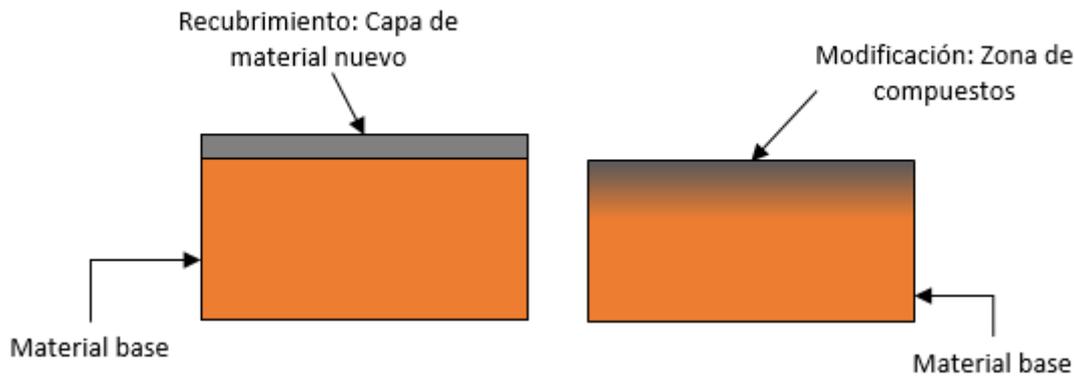


**Figura 2-1.** Propiedades de las superficies. (Extraído de apuntes de clase, Dra. Sonia P. Brühl, año 2017).

Para mejorar cualquiera de estas propiedades superficiales y obtener la funcionalidad deseada, la ingeniería de superficies cuenta básicamente con tres áreas: i) las técnicas de preparación de sustratos para su posterior tratamiento, ii) la modificación de la superficie existente del material base y iii) el recubrimiento de la superficie con un material diferente.

La preparación del material base incluye desde el acabado superficial (torneado, granallado, arenado, esmerilado, pulido, que depende de la rugosidad requerida) hasta su limpieza y los tratamientos relacionados a ésta, como un mero lavado superficial utilizando un agente químico, o algo más profundo como una limpieza por ultrasonido, por medio de ácidos o bases, por inmersión en baños de sales, por ataque químico (*etching*), por bombardeo iónico (*plasma sputtering*). [1]

Vale destacar una diferencia fundamental entre las técnicas ii) y iii), que son las dos ramas principales de tratamiento, donde una se enfoca en modificar la superficie existente, ya sea química o físicamente, y la segunda en agregar otro material que es completamente distinto e independiente, y que se adhiere o crece sobre el material sustrato, tal como sería por ejemplo una pintura. En la Figura 2-2 se observa claramente esta diferencia.



**Figura 2-2.** Diferencia entre recubrimiento y modificación superficial. (Extraído de apuntes de clase, Dra. Sonia P. Brühl, año 2016).

Una de las dos grandes ramas del tratamiento de superficies es la modificación por difusión de la misma, es decir, la introducción de cambios en la superficie cercana (que podrían ser unos pocos milímetros o bien micrómetros o nanómetros, referidos desde la superficie del material hacia su núcleo). Esta modificación puede realizar un cambio en la composición de la superficie o no: por ejemplo, se puede lograr un endurecimiento mecánico por medio de trabajado, por deformación o por granallado, lo que no implica un cambio en la composición superficial, pero sí aumenta su dureza; o bien se puede realizar una modificación que incluya cambios en la composición y estructura, como lo hacen los tratamientos de cementación, que consisten en aumentar el contenido de carbono en la superficie del acero para posteriormente templearlo, formando martensita, que es más dura. Un caso similar es la nitruración, donde se añade nitrógeno que debe difundir por la superficie, formando una solución sólida de nitrógeno y nitruros en el acero, lo que le da una alta dureza y además forma una capa que protege a la corrosión. También se utiliza una combinación de estas técnicas, llamada nitrocarburation, y otros procesos similares como la oxidación, donde se expone la superficie a un ambiente a temperatura y rico en oxígeno para crear una capa de óxido protector, que no ataca al material base y lo protege de ambientes agresivos. En la Figura 2-3, se pueden ver las técnicas más comunes de modificación superficial.

Sin duda que la modificación es una de las técnicas más antiguas y más utilizadas cuando se trata la superficie, como por ejemplo los tratamientos termoquímicos, que se realizan en inmersión de baños de sales y se encuentran perfectamente descritos en la bibliografía metalúrgica de mediados del siglo pasado. En los últimos años, se han desarrollado tratamientos tecnológicamente más avanzados que remplazan a los tradicionales, como son las técnicas asistidas por plasma, logrando no solo una disminución en las temperaturas de aplicación (y consecuentemente una menor alteración de la pieza), sino también eliminando las emisiones

tóxicas y los efluentes de los tratamientos clásicos, que afectan la salud del trabajador y dañan el medio ambiente.



**Figura 2-3.** Principales tratamientos de la ingeniería de superficies. (Extraído de apuntes de clase, Dra. Sonia P. Brühl, año 2017).

En cuanto al otro grupo de técnicas, dedicadas al recubrimiento de superficies, existen tratamientos muy conocidos, como el galvanizado en caliente, que consiste en la inmersión de la pieza en un baño de zinc a temperatura, o la deposición electroquímica, donde des-

tacan el zincado y el cromado. La pintura también es considerada como un recubrimiento, sobre todo teniendo en cuenta que hoy en día existen tratamientos como la cataforesis, que se utiliza para pintar autos, que hace reaccionar eléctricamente las partículas de pintura para que se adhieran mejor a la pieza. El *thermal spray* (spray térmico) también es un proceso muy utilizado, similar a la soldadura, en el cual un material en forma de polvo, alambre o barra, alimenta una antorcha que lo calienta a una temperatura levemente superior o cercana al punto de fusión, lo que resulta en pequeñas gotas de material líquido, que son impulsadas por medio de gas a presión contra la superficie a recubrir, logrando que en el impacto se formen partículas laminares que se adhieren al sustrato [2]. Existen otras técnicas de recubrimientos, de mayor impacto tecnológico –como la que se presenta en este proyecto–, que consisten en agregar diferentes materiales, como cerámicos o polímeros, materiales compuestos, cristalinos o amorfos, que se depositan en forma de películas delgadas a partir de un plasma. En la Figura 2-3, se enumeran los principales métodos de recubrimientos que se utilizan en la ingeniería de superficies.

Los recubrimientos realizados con técnicas asistidas por plasma más usuales son el *plasma spray*, similar al *thermal spray*, pero utilizando una descarga de alta frecuencia que ioniza el gas, generando plasma, lo que aumenta la temperatura y el volumen de material depositado; el CVD (*Chemical Vapor Deposition*, deposición química en fase vapor), donde se utiliza un precursor gaseoso que se activa con la energía aportada por un plasma, que además transporta las partículas reactivas a la superficie para comenzar el proceso de adsorción y crecimiento de la película, que puede ser de casi cualquier elemento o material; el otro proceso es PVD (*Physical Vapor Deposition*, deposición física en vapor), donde se hace crecer una película en base a partículas que fueron extraídas de un *target* o blanco sólido del material a depositar, que es evaporado o atacado por *sputtering*, y dichas partículas desprendidas son transportadas en el plasma hasta la superficie donde crece la capa del material.

Estas técnicas modernas son muy utilizadas, por ejemplo, en la microelectrónica, en la que por medio de CVD se deposita silicio policristalino y óxido de silicio, para formar, entre otras cosas, los miles de transistores que contienen los microprocesadores. El nitruro de titanio TiN, es un recubrimiento de color dorado, logrado por medio de PVD, muy usado en brocas y además como recubrimiento decorativo. También es común el uso de estas técnicas para tratar diferentes materiales con el fin de conferirle propiedades que no poseen, como el recubrimiento anti-reflejo que se hace en los vidrios de los anteojos.

Así como un material podría no ser lo suficientemente bueno para cumplir las especificaciones de tenacidad en su núcleo y de desgaste en su superficie, podría suceder lo mismo con los recubrimientos, que pueden necesitar el complemento con otros recubrimientos o tratamientos para lograr la funcionalidad deseada en la superficie, por lo que se han desarrollado films en múltiples capas, o *multilayers*. Esta técnica es muy empleada en la microelectrónica, donde se depositan diferentes capas de silicio policristalino semiconductor dopado con diferentes elementos para conformar los transistores, y se los separa entre sí con capas de óxido de silicio. En el área mecánica es posible depositar recubrimientos uno sobre otro, cada vez más duros (lo que aumenta la adhesión), o algunos que interactúen de forma diferente a medida que se presentan distintos requerimientos durante la vida útil, como una capa inferior que aporte resistencia a la fatiga, y una superior que resista al desgaste.

También se han desarrollado los llamados procesos *dúplex*, que son aquellos que llevan primero un tratamiento de modificación superficial y luego un recubrimiento. Este tipo de procesos es fundamental cuando, por ejemplo, el material base es demasiado blando y el recubrimiento que se desea depositar es demasiado duro: el recubrimiento se quebraría cuando se accione una fuerza sobre la pieza, debido a que la deformación elástica de la misma para absorber la fuerza sería superior a la aceptable por la fragilidad del recubrimiento. Esto se puede solucionar si primero se endurece la superficie del material base, con un método de modificación superficial, para posteriormente aplicar el recubrimiento deseado, logrando una transición más adecuada en la dureza del material, desde el núcleo hacia la superficie.

En general, esta última es la manera más habitual de trabajar con la ingeniería de superficies, para lo que es necesario recabar información y tener en cuenta todos los aspectos específicos de la pieza a tratar y las solicitaciones, lo que llevaría a diseñar un tratamiento o una serie de tratamientos que serían únicos para solucionar los problemas que se presenten en la pieza en cuestión. Como otros aspectos de la ingeniería, la superficie requiere un estudio pormenorizado y un tratamiento particular para resolver cada caso en especial.

Dentro de todas las áreas en las cuales tiene influencia la ingeniería de superficies, se puede destacar la electrónica, en la que permitió el nacimiento de la microelectrónica e incluso se puede hablar también de nanoelectrónica, ya que las técnicas de recubrimientos han revolucionado la forma en que se producen los transistores y demás elementos, permitiendo la miniaturización gracias a un nivel de precisión muy alto. La aeronáutica e industrias afines también han sido afectadas, dado que la ingeniería de superficies permitió la creación de materiales compuestos que reúnen las características necesarias para la altísima exigencia de esta

industrial. Hay que nombrar también el área energética, donde no sólo se han logrado muchos avances en la industria del petróleo, sino también en la energía nuclear, permitiendo maximizar la eficiencia y la seguridad de los reactores. Siguen, además, en constante desarrollo.

A pesar de todo lo expuesto, la ingeniería de superficies no está incluida en los planes de estudio de ingeniería mecánica o carreras afines en nuestro país, y aún en el mundo no se encuentra muy difundida, salvo en las carreras de materiales.

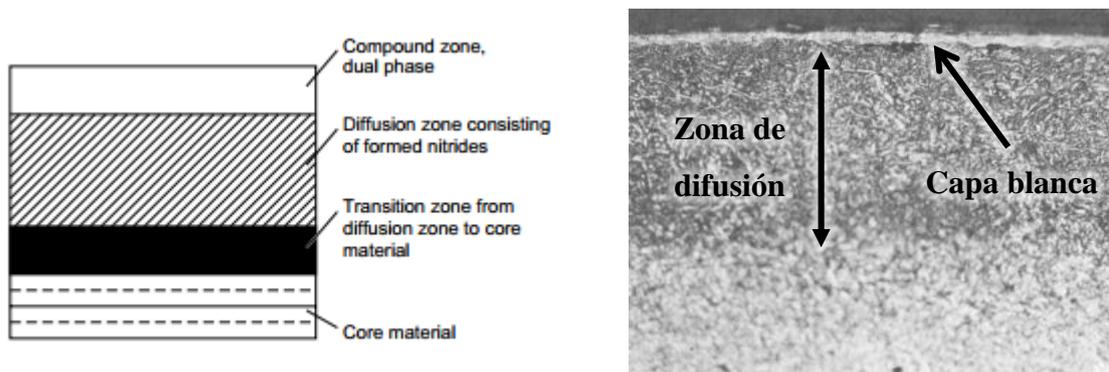
En cambio, en el ámbito científico es un área muy estudiada hoy en día. Hay numerosas revistas que publican investigaciones dedicadas al tema, e incluso algunas son muy específicas a determinados materiales o técnicas. Existen alrededor del mundo cientos de sociedades de científicos que estudian los diferentes tratamientos superficiales y anualmente tienen lugar congresos centrados en el tema, como el SMT (*Surface Modification Technologies*), o el PSE (*Plasma Surface Engineering*) que es un congreso bi-anual que se realiza en Alemania, también el ICMCTF (*International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*) anualmente en San Diego, EEUU. En nuestro país, la ingeniería de superficies forma parte de tópicos en los congresos dedicados a la ciencia de materiales, encabezados principalmente por la Asociación Argentina de Materiales (SAM), que realiza un congreso anual en conjunto con la Sociedad Chilena de Materiales (SOCHIM), llamado Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET.

## 2.2. Nitruración iónica

Como se refiere en el apartado anterior, una de las grandes áreas de tratamiento de la ingeniería de superficies es la modificación por difusión, y los tratamientos termoquímicos son los más utilizados para endurecer la mayoría de las superficies metálicas. Pero hoy en día hay planteados grandes retos para lograr su transición a tecnologías más limpias. Más puntualmente, dentro de estos tratamientos, la nitruración es un caso muy representativo: tradicionalmente se sumergía la pieza en un baño de sales de cianuro a temperaturas de 750-850°C, un proceso que también agrega carbono a la superficie y se conoce como cianuración, y que posee efluentes líquidos y gaseosos muy nocivos; en el proceso de nitruración gaseosa, la pieza se coloca en un horno con amoníaco a temperaturas de 500°C, lo suficiente para lograr la disociación de la molécula  $\text{NH}_3$  en nitrógeno e hidrógeno, lo que también deriva en efluentes gaseosos potencialmente nocivos.

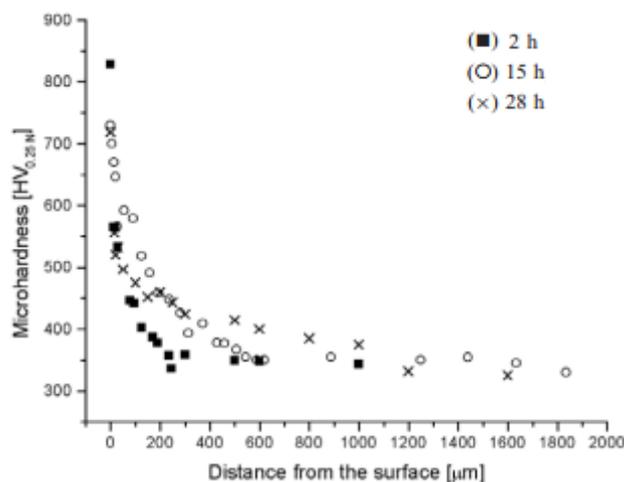
El objetivo de la nitruración es lograr el endurecimiento de la superficie de un acero por medio de la formación de nitruros con los diferentes elementos de aleación, principalmente aluminio, cromo y molibdeno. Que la composición de la aleación del acero a tratar no incluya estos elementos, no quiere decir que no se puedan formar nitruros de hierro en cualquier acero, pero los mejores resultados se obtienen con estos elementos, e incluso se conoce a estas aleaciones como “aceros para nitruración”.

En el proceso de endurecido por nitruración, se observa la formación de dos zonas distintas, como se puede ver claramente en la Figura 2-4: la capa superficial, que es una zona de compuestos conocida como “capa blanca”, donde se encuentran todos los nitruros y puede tener un espesor de entre 5  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$ , dependiendo del tiempo de tratamiento; por debajo de ésta se crea una zona de difusión, donde el nitrógeno queda en solución sólida, deformando la red cristalina del acero y aumentando su dureza y la resistencia al desgaste y a la fatiga. La capa blanca le confiere a la superficie una alta resistencia al desgaste y una elevada dureza, e incluso protege al acero de la corrosión, aunque puede que para algunas aplicaciones no sea deseable por su fragilidad, por lo que se somete a un segundo tratamiento térmico para lograr que difunda la mayor cantidad posible de nitrógeno hacia el interior del material, o bien se la remueve con esmerilado o torneado. Alcanzar una capa blanca gruesa y una zona de difusión aceptable, puede llevar hasta 60 h de tratamiento. [3]



**Figura 2-4.** Esquema de un material nitrurado y micrografía de la sección transversal de un acero nitrurado. (Extraído de “Practical Nitriding and Ferrocaburizing”, año 2003). [4]

En la Figura 2-5, se muestra un gráfico de dureza en profundidad para un acero nitrurado, hecho a partir de los valores de microdureza y la distancia de la superficie a la que fueron medidos. Este gráfico permite ver hasta qué profundidad difundió el nitrógeno, según el tiempo de proceso, superando 1 mm para una nitruración de 28 h, pero siendo apenas 0,3 mm en el caso de un proceso de 2 h. Por lo tanto, el objetivo de un proceso de nitruración largo es lograr una zona de difusión más amplia, y una capa blanca más gruesa, aunque menos dura.

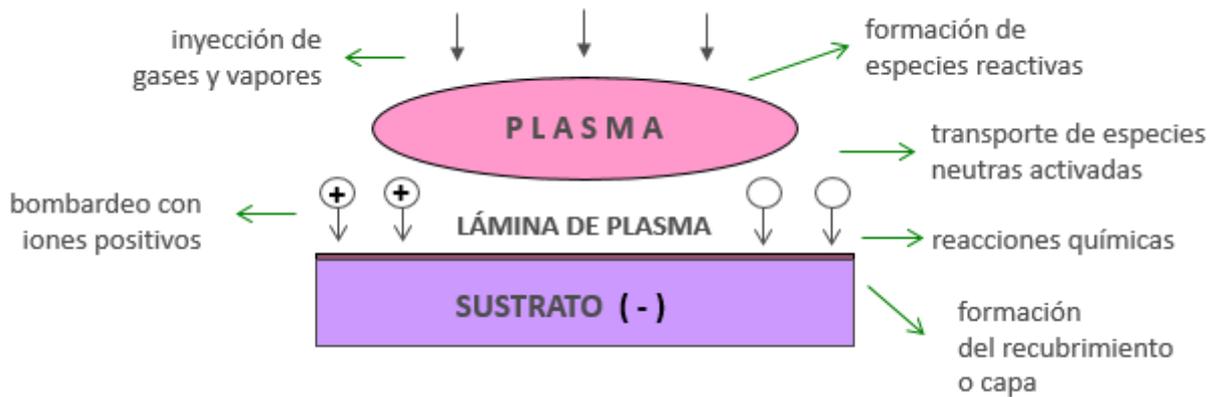


**Figura 2-5.** Dureza en profundidad de un acero AISI 4140 nitrurado. (Extraído de P. Co-rengia et al., año 2005). [5]

La contrapartida de estos tratamientos es su toxicidad para el ambiente. También hay que considerar el manejo de sustancias peligrosas en el lugar de trabajo, como son las sales de cianuro y el amoníaco gaseoso, que incluso se encuentran sujetas al control por parte del RENPRE y de SEDRONAR, por lo que su distribución es restringida. El desarrollo científico tecnológico de métodos alternativos para realizar estos procedimientos ha derivado en la utilización de técnicas asistidas por plasma, logrando no sólo evitar los efluentes riesgosos para el ambiente, sino permitir la utilización de las técnicas en otros materiales, reducir los tiempos de proceso, y la temperatura a la que son sometidas las piezas, logrando realizar el tratamiento sin deformación, lo que permite tratar piezas con el acabado final requerido sin tener que volver a trabajarlas luego del tratamiento y sin modificaciones en sus dimensiones.

En el proceso de nitruración asistida por plasma, se introduce nitrógeno puro gaseoso ( $N_2$ ) en una cámara a la que previamente se le hizo vacío y que contiene las piezas a tratar. A continuación, se aplica una descarga DC entre dos electrodos dentro de la cámara (donde uno de ellos es la pieza a tratar), que ioniza las partículas de gas a baja presión, las acelera y hace que impacten entre sí, dando lugar al plasma. La energía del plasma hace que las partículas de nitrógeno molecular se disocien en nitrógeno atómico, formando las especies reactivas. La diferencia de potencial entre la nube iónica y el substrato acelera estas partículas que impactan contra la superficie, difundiendo en el material y formando los diferentes nitruros tal como en la nitruración tradicional.

Las técnicas asistidas por plasma son intensivas en conocimiento, pero amigables para el medio ambiente, no sólo por no producir desechos, sino por ser muy eficientes en el uso de energía, dado que operan a baja presión y temperaturas menores que las tradicionales.



**Figura 2-6.** Esquema del proceso de tratamiento de superficies asistido por plasma. (Extraído de apuntes de clase, Dra. Sonia P. Brühl, año 2016).

Se han obtenido mejores resultados con una descarga DC pulsada, ya que disminuye el riesgo de arco eléctrico y favorece la penetración del plasma en ranuras y formas irregulares de la pieza a tratar. Además de nitrógeno, se emplea hidrógeno para sostener el plasma y mantener la superficie libre de óxidos. Para este proceso se requiere un nivel de bajo vacío, logrado por medio de una bomba mecánica, que es mucho más simple y económica que la requerida en otras tecnologías similares. Para lograr la solución sólida de nitrógeno en el acero, debe haber en el interior de la cámara una temperatura de entre 300°C y 500°C, que es menor que la requerida en los métodos tradicionales, lo que permite obtener mayor dureza en la superficie sin afectar las propiedades del núcleo y puede aplicarse para tratar otros materiales. Por sus características y parámetros, es posible lograr un mayor control de la composición y profundidad de la capa superficial. [4]

En la nitruración tradicional, la cantidad de nitrógeno e hidrógeno que reacciona en la superficie a tratar es fija, debido a que responde a la disociación del amoníaco  $\text{NH}_3$ , dando lugar a una molécula de nitrógeno cada tres moléculas de hidrógeno. En la nitruración por plasma, se aporta cada gas por separado, permitiendo ajustar la relación entre ambos según la metalurgia de la superficie a tratar lo requiera. En los aceros inoxidable, por ejemplo, un alto contenido de nitrógeno en el proceso de nitruración hace que se formen nitruros de cromo, que evitan la formación del óxido pasivante que protege la superficie, quitando su capacidad de inoxidable. Por lo tanto, con un buen ajuste de parámetros, la nitruración iónica facilita el tratamiento de aceros inoxidables austeníticos, martensíticos y PH (*Precipitation Hardening*, aceros inoxidables endurecibles por precipitación), sin perder su resistencia a la corrosión. Estos aceros son muy requeridos en la industria, por ejemplo, los inoxidables martensíticos de la serie SAE 400, que son muy utilizados en herramientas de corte y cuchillería, pueden ser

endurecidos para extender su vida útil en servicio, sin perder la resistencia a la corrosión. Los inoxidables de la serie SAE 300, de matriz austenítica, no pueden ser endurecidos por otros métodos, pero presentan una alta resistencia a la corrosión, lo que los hace muy utilizados en la industria alimenticia, a pesar de su baja resistencia al desgaste, lo que puede mejorar con este proceso.

El proceso es escalable a nivel industrial, y aunque en el mundo está muy desarrollado, en Latinoamérica es poco difundido. En nuestro país destaca la empresa IONAR S.A., que desarrolló tecnología propia para ofrecer este tipo de tratamiento a la industria “para mejorar la resistencia al desgaste, corrosión y fatiga de elementos mecánicos tales como: matrices de inyección, de forja y de extrusión; válvulas; engranajes; cigüeñales y piezas de precisión en general” [6]. Cabe destacar que además esta empresa contribuye a la investigación científica que se realiza en el Grupo de Ingeniería de Superficies de la Facultad Regional Concepción del Uruguay de la UTN, aportando sus equipos y realizando investigaciones conjuntas.

### 2.3. Procesos CVD/PVD asistidos por plasma

Las técnicas asistidas por plasma pueden ser usadas también para realizar procesos de recubrimientos superficiales, como los ya mencionados CVD (*Chemical Vapor Deposition*) y PVD (*Physical Vapor Deposition*). El primero usa un precursor gaseoso, cuyas moléculas se activan, transportan, reaccionan y depositan por medio del plasma. El segundo, en cambio, emplea un blanco de material sólido del que se extraen las partículas que luego son depositadas en la pieza. Los recubrimientos depositados por PVD son finos, hasta unos 5  $\mu\text{m}$ , mientras que los CVD pueden ser mucho más gruesos, hasta 100  $\mu\text{m}$ .

En general, los recubrimientos pueden ser muy útiles cuando se trata de conferirle a la superficie unas propiedades diferentes de las que ya posee el material base, ya sea depositando un material conductor, aislante o semiconductor, o modificando las propiedades ópticas, la capacidad de evitar la formación de bacterias, añadiendo elementos que permitan la biocompatibilidad o simplemente mejorando su dureza y resistencia al desgaste. En los últimos tiempos se han desarrollado métodos que habilitan incluso a recubrir textiles, entre los que se destacan aquellos que logran que no absorban el agua por medio de una modificación en la textura nanométrica de los mismos.

### 2.3.1. Chemical Vapor Deposition – CVD

El objetivo de la deposición química en fase vapor, o CVD por sus siglas en inglés, es la formación de una película sobre la superficie a tratar, a partir de la reacción química de especies contenidas en fase gaseosa. Esta película puede ser de una gran variedad de materiales, ya sean de estructura cristalina o no. También permite la deposición de varias capas y realizar gradientes de concentración muy precisos. El CVD térmico data de principios del siglo pasado y desde 1970 aproximadamente se incorporaron las técnicas asistidas por plasma.

Con el proceso CVD se pueden depositar películas metálicas y no metálicas, como carbono y silicio, nitruros, carburos, óxidos. Por ejemplo, una película muy utilizada para aumentar la resistencia al desgaste es el nitruro de titanio TiN, que se logra con tetracloruro de titanio  $\text{TiCl}_4$  y nitrógeno  $\text{N}_2$  como precursores; de características similares, también tenemos carburo de titanio TiC que se deposita usando  $\text{TiCl}_4$  y metano  $\text{CH}_4$ ; en el campo de la electrónica se utiliza mucho esta técnica para depositar silicio policristalino semiconductor  $\text{Si}_{(\text{sólido})}$  o silicio epitaxial, a partir de tetracloruro de silicio  $\text{SiCl}_4$  e hidrógeno  $\text{H}_2$ ; también óxidos de silicio  $\text{SiO}_2$ , que se obtiene con silano  $\text{SiH}_4$  y oxígeno  $\text{O}_2$ ; y un caso muy particular y de interés para este proyecto es la deposición de diamante tipo DLC (*Diamond-like carbon*), que se obtiene con esta técnica usando acetileno  $\text{C}_2\text{H}_2$  o metano  $\text{CH}_4$  como precursores de carbono, hidrógeno  $\text{H}_2$ , y dopado con silicio para obtener mejoras en la calidad del film y en las condiciones de desgaste, aunque también puede ser dopado con cualquier elemento para obtener las distintas cualidades que sean requeridas en la superficie.

Los CVD térmicos utilizan altas temperaturas, del orden de los  $950^\circ\text{C}$ , para lograr disociar y activar el gas precursor. Las especies reactivas son transportadas hasta la superficie caliente de la pieza donde reaccionan químicamente y se depositan. El principal problema de este proceso es la elevada temperatura a la que se debe someter el material. [7]

Las técnicas asistidas por plasma permiten lograr un recubrimiento CVD, donde éste aporta la energía para activar los precursores gaseosos. El plasma se obtiene en una cámara con gas a baja presión cuando se aplica una diferencia de potencial entre un electrodo y las piezas a recubrir. Como principal ventaja de su uso, se puede reducir la temperatura del proceso hasta unos  $300^\circ\text{C}$  o  $500^\circ\text{C}$  (incluso menos, según la aplicación), ya que no se necesita la energía térmica para disociar los gases precursores, la cual, sin embargo, podría ser útil para ayudar a la adsorción del nuevo material en la superficie.



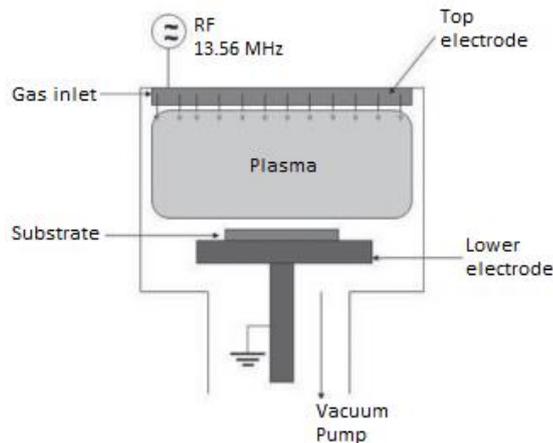
**Figura 2-7.** Recubrimientos CVD: DLC en interior y exterior de tubos (izquierda), TiN y TiCN (derecha), piezas en tratamiento por descarga glow (derecha). (Extraído del sitio web de Rübige GmbH & Co KG, año 2018) [8]

La disminución de temperatura permite tratar mayor cantidad de materiales, metales de bajo punto de fusión como el aluminio o aquellos que presentan cambios de fase estructural. Incluso afecta a los materiales depositados, ya que muchas películas obtenidas por CVD tradicional se rompen y se desprenden en el enfriamiento, por el estrés térmico al que son sometidas por la diferencia en la disipación del calor entre ambos materiales. [9]

Las especies reactivas del elemento precursor se producen en el plasma por la aplicación de una diferencia de potencial, que aporta energía cinética a las partículas para que estas colisionen entre sí. El plasma también actúa como medio de transporte para que las especies activadas lleguen a la pieza, y luego se adsorben a la superficie del material donde se dan las distintas reacciones químicas que permiten el crecimiento del recubrimiento. El proceso se realiza bajo un constante bombardeo iónico, que ayuda eliminando contaminantes y rompiendo las ligaduras débiles que se hayan formado en la adsorción. [7] [10]

Existen diversos tipos de reactores PA-CVD, que pueden ser de muros calientes, que tienen resistencias eléctricas en las paredes y se calienta toda la cámara, o de muros fríos, donde sólo se calientan las piezas a tratar. Además, el plasma puede ser logrado por distintas fuentes, como descarga DC, o descarga DC pulsada, que utiliza fuentes simples y económicas que llegan al orden de los 1000 V y potencia acorde al tamaño del equipo, con un pulsado configurable según la energía necesaria. Las fuentes más usadas en investigación son las de descarga por radiofrecuencia RF, como el esquema de la Figura 2-7, que usan frecuencias de 13.56 MHz y generan películas de mejor calidad, pero requieren un tiempo de deposición

muy largo. También se suele usar descarga por microondas MW, que utiliza una frecuencia estándar de 2.45 GHz. Una nueva técnica en desarrollo es el ECR (*Electron Cyclotron Resonance*), que utiliza la resonancia entre la oscilación de un campo eléctrico y los electrones que orbitan las líneas de fuerza de un campo magnético, y es principalmente utilizada para producción de semiconductores.



**Figura 2-8.** Esquema de un equipo RF PECVD. (Extraído de R. Birney et al., año 2011) [11]

Los equipos también se clasifican en el tipo de proceso, que puede ser directo, donde el plasma forma las especies reactivas y estas son depositadas en la superficie en la misma cámara en que está la pieza; y el proceso indirecto, donde el plasma se genera en una cámara en la cual se forman las especies reactivas que luego son transportadas a una segunda cámara donde se depositan, sin la presencia de la descarga. Los equipos ECR son de este último tipo.

Industrialmente, los equipos CVD más utilizados para recubrimientos protectores son los térmicos, pero están siendo remplazados por plasma RF, que emplea menores temperaturas. En la industria metalmecánica se usa el PA-CVD para la deposición de recubrimientos en base carbono, a partir de una descarga DC. Los otros equipos descritos son muy utilizados en la industria electrónica para producir transistores a escalas nanométricas.

### 2.3.2. Physical Vapor Deposition – PVD

Las películas PVD se obtienen por medio de la deposición de partículas que fueron arrancadas de un blanco del material de interés (platino, oro, grafito, titanio, etc.) por medio de evaporación (al vacío, *ion plating*, arco voltaico), o por medio de *plasma sputtering* (bombardeo iónico con un gas inerte, como el Argón). Estas especies activas son transportadas en forma de vapor en una atmósfera a baja presión y condensadas sobre la superficie que se

desea recubrir. Se forman películas delgadas (del orden del micrómetro) a una velocidad muy alta, que pueden ser depositadas sobre cualquier material, ya que no es necesario que sea conductor y tampoco se requiere calentar la cámara de trabajo ni la pieza.

Los recubrimientos más comunes que se obtienen con esta técnica son el nitruro de titanio TiN, muy duro y de color dorado, que usualmente se usa para recubrir las brocas; el carbonitruro de titanio TiCN, más duro que el anterior y con menor coeficiente de fricción; el nitruro de titanio aluminio TiAlN, muy utilizado para insertos, con alta dureza y resistencia a la oxidación; el nitruro de cromo CrN, de color plateado; óxidos de silicio, sobre todo para electrónica, donde se depositan diferentes capas semiconductoras; óxidos y nitruros de zirconio y de aluminio; también existe un tipo de DLC, que es depositado en base a un blanco de grafito, formando una capa muy delgada (hasta 4  $\mu\text{m}$ ) y muy dura, con muy buena adhesión y bajo coeficiente de fricción.



**Figura 2-9.** Piezas recubiertas con distintas películas PVD. (Extraído del sitio web de Surface Technology Coatings, año 2017). [12]

La extracción de especies reactivas del blanco de material a depositar se logra por dos métodos: evaporación o *sputtering*. La evaporación consiste en extraer átomos y moléculas del blanco por medio del calentamiento en una cámara al vacío, utilizando una resistencia eléctrica, lo que llevaría a una sublimación del material y el desprendimiento de vapores, que son transportados y luego condensan en la superficie de la pieza. Para lograr algunos recubrimientos, como el nitruro de titanio TiN, se utiliza un plasma generado por un gas reactivo para transportar las partículas vaporizadas, logrando la mezcla que se deposita en el sustrato, como en el ejemplo, de gas nitrógeno y vapor de un blanco de titanio.

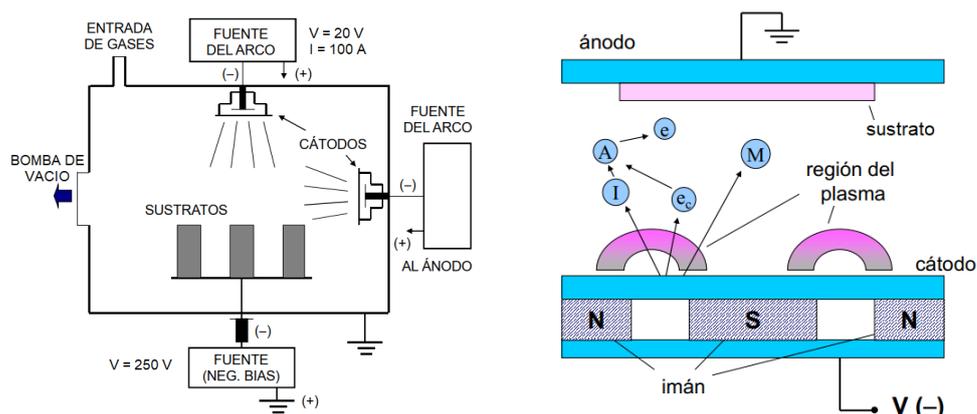
La evaporación también puede lograrse por medio de un haz de iones de baja y alta potencia, disperso o focalizado (*focused electron beam*). Este último es utilizado para materia-

les refractarios o para grandes cantidades de material. También es posible realizar un calentamiento inductivo (por radiofrecuencia), siempre que se aporte la cantidad de energía suficiente para vaporizar los átomos de la superficie del blanco. [13]

Los otros métodos de evaporación más comunes son el *ion plating* y la deposición por arco. El *ion plating* es un proceso donde se emplea un haz de iones como fuente de evaporación, que desprende las partículas del blanco que luego son transportadas por una diferencia de potencial entre el blanco y el sustrato [14]. La evaporación por arco requiere mayor potencia, pero logra recubrimientos con mayor densidad, pureza y adhesión. Se utiliza una corriente de unos 100 A, que vaporiza e ioniza los átomos del blanco, y que debido a esta carga eléctrica que les confiere el arco, son transportados al sustrato. El arco más común es del tipo catódico (ver Figura 2-10), y se realizan varias descargas pulsadas, logrando una muy alta velocidad de deposición. Este método es muy usado en la industria para realizar los recubrimientos de nitruro de titanio TiN en todo tipo de piezas, incluso de gran tamaño, a muy bajas temperaturas. También es utilizado para depositar recubrimientos carbonosos de muy alta dureza. [15]

En cambio, el *sputtering* consiste en arrancar los átomos de la superficie del blanco por medio del bombardeo iónico realizado por un plasma de un gas inerte, generalmente Argón. Este plasma, además, se encarga de transportar las partículas activas hacia la superficie a tratar. La adherencia del recubrimiento es mucho mejor que en los métodos por evaporación. Este proceso es muy utilizado para recubrir muestras no conductoras con baños de oro, para poder obtener mejores imágenes en el microscopio electrónico de barrido (SEM), ya que es rápido y deposita una fina capa conductora, sin requerir mucho equipamiento ni altos niveles de vacío. Para aumentar la eficiencia del *sputtering*, se puede incorporar un campo magnético perpendicular al campo eléctrico, tecnología conocida como *Magnetron Sputtering* (ver Figura 2-10), que confina el plasma a la zona del blanco, lo que mejora la eficiencia de la descarga y genera un film de alta calidad con pocas impurezas, a una mayor velocidad de deposición. Este método es el segundo más utilizado en la industria para los recubrimientos PVD, después de la evaporación por arco. [16]

Hoy en día, la investigación en *sputtering* PVD está centrada en el sistema HIPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*), que es similar al *magnetron sputtering*, pero utiliza muy alta densidad de potencia en impulsos cortos de décimas de microsegundos, consiguiendo una alta ionización de las partículas metálicas, como con el arco catódico, logrando recubrimientos más densos y más duros, con una alta tasa de deposición.



**Figura 2-10.** Esquema de un equipo PVD por Arco Catódico (Izquierda) y por Magnetron Sputtering (derecha). (Extraído de Apuntes de clase de Dra. Sonia P. Brühl, año 2016).

En comparación con el CVD, el equipamiento necesario para los procesos PVD es más costoso, principalmente porque se requiere alto vacío, que necesita bombas difusoras, turbomoleculares o criogénicas para lograr niveles del orden de  $1 \times 10^{-6}$  mbar, además de las cámaras que deben mantener la presión de vacío sin fugas. Las fuentes requeridas para lograr el arco, el soporte aislante para alta tensión y corriente, y los controladores de presión que midan niveles de alto vacío tienen un elevado costo si se los compara con la tecnología más sencilla que es requerida por el CVD con descarga DC. No obstante, la versatilidad en los tipos de recubrimientos posibles, su espesor y calidad, la han hecho dominadora en el mercado frente al CVD, salvo en el caso de los recubrimientos tipo DLC.

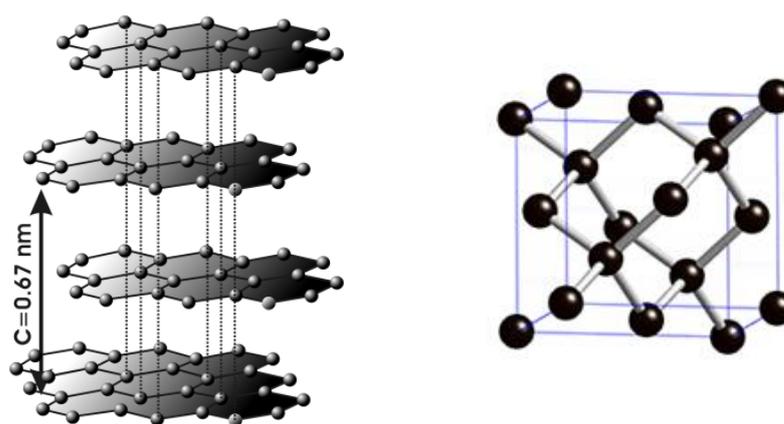
## 2.4. Recubrimientos DLC

Los *Diamond-like Carbon* son recubrimientos en base carbono que fueron concebidos durante la investigación para lograr recubrimientos de diamante, el material más duro conocido, para utilizarlo en aplicaciones tribológicas. El carbono es uno de los elementos más comunes en la composición química de las sustancias conocidas y el que tiene mayor cantidad de alotropías, incluyendo una tan dura como el diamante y una tan blanda como el grafito.

Ya se ha comentado anteriormente el uso de carbono en la ingeniería de superficies, desde lo más básico, como en las técnicas termoquímicas de cementación, o para formar carburos en diversas películas depositadas por distintas técnicas, o en los últimos avances en ciencia de materiales relacionados con el grafeno, fullereno y los nanotubos de carbono. Como sucede en muchos casos, estos recubrimientos no podrían existir en forma de material, sólo pueden ser depositados en finas capas, que tienen un espesor máximo en el orden de las

decenas de micrones. Es utilizado en la industria como recubrimiento protector, en afeitadoras, discos duros magnéticos, microelectrónica, inyectores de combustible de alto rendimiento y otras partes de motores y automóviles, biomedicina, lentes, interior de tubos sometidos a erosión, y varias aplicaciones que requieran un control en la fricción y el desgaste.

El carbono forma varias estructuras cristalinas y desordenadas, ya que puede existir en tres hibridaciones,  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp^1$ . Las hibridaciones son las combinaciones de orbitales y las distintas distribuciones de los electrones de valencia en los mismos, lo que posibilita distintos tipos de uniones entre los átomos de carbono, y, por ende, distintas estructuras. La configuración  $sp^3$  es la del diamante, donde se unen un orbital s y tres orbitales p ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ), produciendo cuatro orbitales híbridos con un electrón cada uno, lo que permite que cada orbital pueda enlazarse con otro átomo, componiendo átomos de carbono tetravalentes. Estos átomos constituyen enlaces covalentes simples C – C, con un ángulo de  $109^\circ$ , lo que da como resultado la estructura tetraédrica del diamante, como se puede ver en la Figura 2-11. En cambio, la hibridación  $sp^2$ , que aparece en el grafito, combina un orbital s con dos orbitales p ( $p_x$ ,  $p_y$ ), creando un triángulo equilátero plano, lo que permite uniones dobles C = C, mientras que el cuarto electrón de valencia cae en un orbital  $p_\pi$ , normal al plano de las uniones covalentes, y que forma uniones débiles de van der Waals con otros electrones en orbitales  $p_\pi$ , permitiendo su fácil desprendimiento como en las capas del grafito, mostrado en la Figura 2-11. La hibridación  $sp^1$  es similar a la  $sp^2$ , con uniones triples lineales, repartidos dos electrones en un plano y dos electrones en otros dos planos  $\pi$  normales. [17]



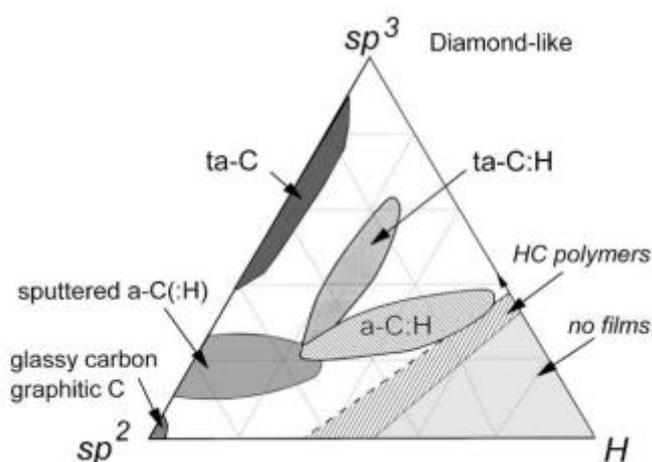
**Figura 2-11.** Estructura del grafito, uniones  $sp^2$  (izquierda). Estructura tetraédrica del diamante, uniones  $sp^3$  (derecha).

Estructuralmente, el DLC es una forma metaestable de carbono amorfo, con una cantidad significativa de uniones  $sp^3$ , por lo que es similar al diamante en cuanto a dureza, módulo elástico, transparencia e inercia química, aunque con un alto grado de desorden isotrópico y

no cristalino, lo que lo hace más sencillo y económico de producir. Además del carbono amorfo, el DLC puede poseer hidrógeno, como en el recubrimiento a-C:H, que es el estudiado en el presente trabajo. En la Figura 2-12 se ve un diagrama de fases ternario con los diferentes compuestos que se logran a partir de las uniones de carbono e hidrógeno.

En el margen izquierdo del diagrama ternario, se encuentra a-C (carbono amorfo) sin hidrógeno. La esquina inferior no representa recubrimientos DLC, ya que estos no poseen suficiente cantidad de uniones  $sp^3$ . Cuando aumenta el número de uniones  $sp^3$ , se puede considerar un DLC hecho solamente de a-C, que se logra por medio de *sputtering*. Con mayor cantidad de uniones  $sp^3$ , resulta un cambio en el ordenamiento, llamado carbono amorfo tetraédrico, o ta-C, y se obtiene empleando PVD por arco catódico.

Utilizando procesos CVD asistidos por plasma, y con la incorporación de hidrógeno, se logran los recubrimientos a-C:H, que se obtienen a partir de hidrocarburos como el metano o el acetileno. Con plasmas de alta densidad de ionización, como en el ECR (*Electron Cyclotron Resonance*), es posible lograr la deposición de carbono amorfo tetraédrico hidrogenado, o ta-C:H, más denso que el a-C:H, pero con un mayor costo de producción. [18]



**Figura 2-12.** Diagrama ternario de uniones de carbono e hidrógeno. (Extraído de J. Robertson, año 2002). [17]

Esta gran variedad de tipos de DLC que se pueden lograr, permite ajustar el recubrimiento a las necesidades de la aplicación en particular. A pesar de que también se utilizan otros métodos, los DLC más usuales son los a-C:H obtenidos por medio de PA-CVD, dentro de los cuales encontramos dos grandes categorías: los DLC *hard* (duros) y los DLC *soft* (blandos). Los primeros son recubrimientos finos, entre 2 y 4  $\mu\text{m}$ , tienen un alto contenido de hidrógeno, poseen una alta dureza, entre 10 y 40 GPa, y alto módulo de elasticidad; mientras que los DLC *soft* son blandos y más gruesos, entre 20 y 50  $\mu\text{m}$ , con durezas menores a 5 GPa.

Si bien ambos tienen buena resistencia al desgaste, los DLC *soft* son preferidos para aceros más blandos, puesto que la adhesión mejora a medida que son más gruesos. En cambio, los DLC *hard*, requieren un tratamiento previo de la superficie para lograr una mejor adhesión.

Los recubrimientos duros poseen altas tensiones residuales, lo que limita su espesor, por lo que, si se depositan capas muy gruesas, estas ceden y se desprenden. Esto no sucede con los recubrimientos más blandos, ya que poseen menor cantidad de uniones  $sp^3$  y mayor contenido de hidrógeno, por lo que su estado tensional no es tan crítico y permite la deposición de capas de mayor espesor. Como la adhesión mejora notablemente con el aumento del grosor de la película, por tener mayor capacidad de carga, capas gruesas de DLC *soft* pueden ser depositadas en aceros blandos, como los aceros inoxidable, sin correr el riesgo de que se desprenda.

Una forma de mejorar la adhesión de estas películas es mediante limpieza con bombardeo iónico. Otra técnica muy utilizada es la deposición previa de una capa que promueva la formación de carburos, que puede ser de silicio amorfo, cromo o tungsteno. Esta capa es conocida como *interlayer*, se deposita sobre el sustrato y tiene un grosor del orden de los nanómetros. En esta investigación, se deposita una fina capa de silicio amorfo previo a la deposición del DLC, que ha demostrado mejorar la adhesión del recubrimiento y disminuir las tensiones internas del mismo. [19]

Además de las uniones de carbono y el contenido de hidrógeno, los DLC pueden ser dopados con diferentes elementos que mejoren ciertas características, según la necesidad de la aplicación. Por ejemplo, si son dopados con metales, como titanio, cromo, boro, aluminio o tungsteno, se logran recubrimientos a-C:H:Me, que son conductores. También se utiliza nitrógeno y se pueden lograr recubrimientos aislantes con la incorporación de flúor. Un dopante muy común es el silicio, que ayuda a disminuir las tensiones intrínsecas del material, permite depositar capas más gruesas, mejora la estabilidad térmica y además mantiene el coeficiente de fricción muy bajo a pesar de las variaciones de humedad. Este recubrimiento es conocido como a-C:H:Si, y es el utilizado en el presente trabajo.

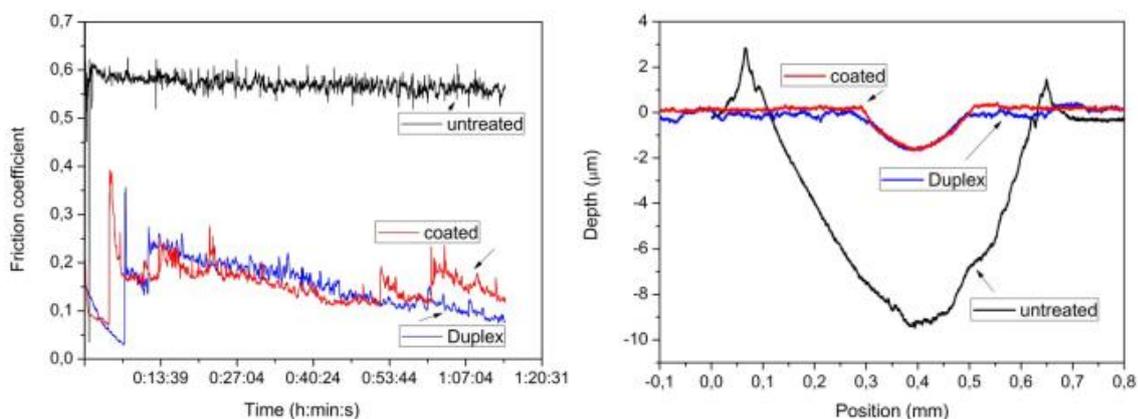
Una característica requerida en todos los recubrimientos es la adhesión, es decir, que se fijen bien al sustrato y no cedan ante las diversas sollicitaciones que tendrán durante la vida útil de la pieza. Como el DLC es un recubrimiento muy duro, si una capa fina es depositada sobre un sustrato blando, su adhesión no será muy buena y se romperá con una carga muy baja. Una forma de aumentar la adhesión es lograr un gradiente de dureza en el sustrato,

por medio de alguna técnica de endurecimiento superficial, como la nitruración, para aplicar el recubrimiento posteriormente, lo que se conoce como tratamiento *dúplex*.

En el caso del DLC obtenido por CVD, es posible incluso utilizar el mismo equipo para efectuar los dos ensayos: primero se puede realizar una nitruración iónica para endurecer la superficie, creando una capa blanca apreciable y una buena zona de difusión, generando el gradiente de dureza requerido para, posteriormente, depositar un recubrimiento DLC, sin tener que retirar las piezas del reactor, logrando una adhesión muy buena e incluso mejorando levemente la resistencia al desgaste.

Si bien todos los recubrimientos en general logran endurecer la superficie tratada, los DLC además tienen un muy bajo coeficiente de fricción y una muy alta resistencia al desgaste, características que no son frecuentes de encontrar en el mismo material. Para el recubrimiento de herramientas de corte, por ejemplo, un bajo coeficiente de fricción ayuda a reducir el costo energético operativo. Lo mismo sucede con piezas que están en contacto por deslizamiento, que además de reducir la energía consumida y el calor emitido, extienden su vida útil por la reducción en el desgaste.

Estas excelentes propiedades tribológicas, convierten al DLC en un recubrimiento ideal para aplicaciones que requieran control de fricción y desgaste, donde se han logrado coeficientes de fricción comparables a un lubricante sólido, con valores inferiores a 0,1. En la Figura 2-13, se muestra la evolución del coeficiente de fricción cuando se recubre con DLC un acero inoxidable austenítico AISI 316L, que se reduce en 6 veces cuando se compara con el material sin tratar. En cuanto al desgaste, la imagen muestra el perfil de una huella realizada por contacto deslizante, donde la profundidad de penetración se reduce 5 veces entre el material sin tratar y el que tiene recubrimiento. [20]

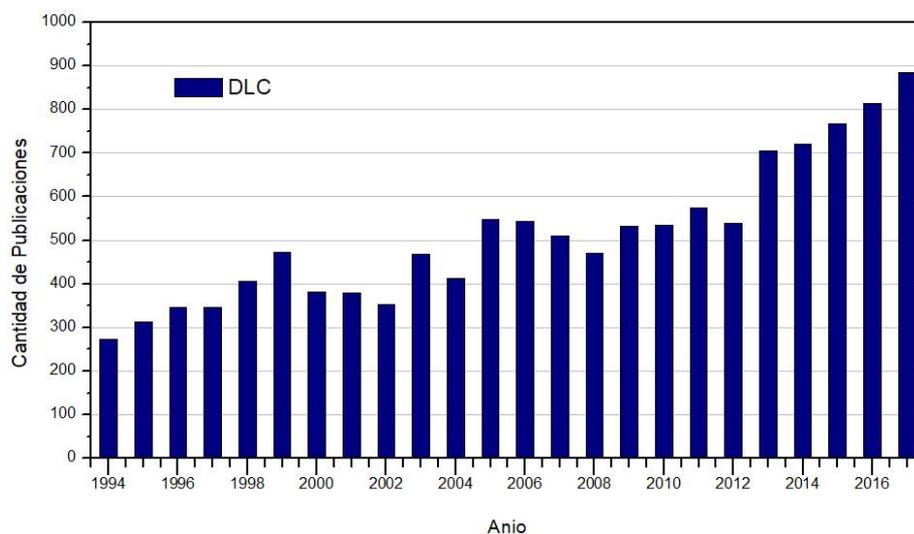


**Figura 2-13.** Coeficientes de fricción (izquierda) y desgaste (derecha) en muestras con y sin recubrimientos DLC. (Extraído de E.L. Dalibon et al., año 2015). [20]

Esta combinación poco usual de alta dureza, bajo coeficiente de fricción y baja tasa de desgaste, puede ser explicada por la formación de una interfaz de transferencia durante la fricción. La capa superior del recubrimiento DLC se transforma en un material de baja resistencia al esfuerzo de corte, en un proceso llamado grafitización, que es inducido por la fricción, probablemente por el calentamiento y el esfuerzo de deformación en la zona del deslizamiento. Esta capa de transferencia entre los dos cuerpos en contacto con muy baja resistencia al corte es la razón del bajo coeficiente de fricción del DLC, ya que actúa como un lubricante sólido. Su comportamiento se puede ver afectado por el material de la contraparte o por las condiciones del medio en que se produce el contacto. Por ejemplo, se sabe que al aumentar la humedad ambiente, también aumenta el coeficiente de fricción del DLC hidrogenado, efecto que puede ser mitigado con el dopaje con silicio, como se explicó anteriormente. [21]

## 2.5. Revisión de antecedentes

En los últimos años se ha disparado el interés en la investigación de recubrimientos en base carbono, con numerosa cantidad de trabajos publicados, libros e incluso, existe una revista llamada “*Diamond and Related Materials*”, que publica mensualmente artículos sobre DLC y otros materiales en base carbono. A partir de una búsqueda en el sitio web de *Science Direct* (donde aparecen las publicaciones de las diferentes revistas científicas), se puede observar cómo ha ganado importancia la investigación sobre el DLC en los últimos años.



**Figura 2-14.** Cantidad de publicaciones sobre DLC por año, según *Science Direct*. [22]

En el año 1971, S. Aisenberg y R. Chabot publicaban en el “*Journal of Applied Physics*” acerca de su nuevo descubrimiento: recubrimientos finos de carbono con propiedades

similares al diamante, al que dieron el nombre de “*Diamond-like Carbon*” (DLC), obtenido mediante haz de iones en un intento por sintetizar diamante en un laboratorio. Las propiedades que destacaron sobre el mismo son transparencia, índice de refracción mayor a 2.0, altamente aislante, capaz de rayar vidrio, resistente al ácido fluorhídrico por largos períodos de tiempo, constante dieléctrica entre 8 y 14. La primera aplicación de este DLC fue en la construcción de transistores. [23]

Con el paso de los años, este nuevo material, sólo posible como una capa fina depositada sobre otro material, fue adquiriendo popularidad en la comunidad científica. Desde la década del 90, se encuentran numerosos trabajos sobre el estado del arte del carbono amorfo, con una exhaustiva caracterización de los diferentes tipos de DLC, sus propiedades mecánicas, estructura atómica y electrónica, y los métodos de deposición más utilizados, destacando su uso para recubrimientos de los platos magnéticos, que forman parte de los discos duros de las computadoras, y una patente presentada por Gillette, que utiliza este recubrimiento en sus afeitadoras. [17] [21] [24]

Uno de los tópicos más estudiados sobre los recubrimientos DLC es su comportamiento tribológico. Entre numerosa cantidad de publicaciones, libros y secciones, se destacan las excelentes propiedades tribológicas del DLC para su uso como recubrimiento protector en aplicaciones mecánicas y micro-electromecánicas, aprovechando su bajísimo coeficiente de fricción, del cual se reportan valores tan bajos como 0,01, y su alta resistencia al desgaste, con o sin uso de lubricante. También se menciona su aplicación en biomedicina, ya que se ha demostrado la biocompatibilidad del DLC. [18] [25] [26] [27]

Existe una significativa cantidad de autores que realizaron investigaciones sobre el desarrollo de equipos económicos para depositar recubrimientos DLC en diferentes sustratos, incluso cilíndricos. Entre ellos, la mayor parte utiliza la técnica RF-PACVD, que es CVD asistido por plasma generado con radiofrecuencia, que logra recubrimientos finos de muy buena calidad. Varios trabajos estudian los efectos de diferentes gases precursores de carbono, como CH<sub>4</sub>, CO y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Se reporta también una gran cantidad de recubrimientos dopados con diferentes elementos, como nanopartículas de diamante cristalino (usado en biomedicina, mejora notablemente el coeficiente de fricción), óxido de oro (mejora resistencia a la corrosión), silicio (mejora tribología), boro, cromo, tungsteno y aluminio (disminuye tensiones intrínsecas). [28] [29] [30] [11] [31] [32] [33] [34] [35] [36]

Particularmente sobre los recubrimientos a-C:H:Si obtenidos por PA-CVD, utilizado en el presente trabajo, existen varias publicaciones realizadas por los docentes a cargo de la

investigación en el Departamento de Materiales de la Universidad de Ciencias Aplicadas de la Alta Austria (FH-OOE), donde se destaca un trabajo de comparación de recubrimientos DLC depositados sobre acero AISI 4140 con diferentes tratamientos térmicos previos y a diferentes temperaturas de deposición. Otra publicación del mismo grupo propone el uso de recubrimientos DLC gruesos (hasta 58  $\mu\text{m}$ ) para remplazar los recubrimientos tradicionales de cromo duro, cuyo proceso de obtención es contaminante. El DLC muestra una mejora en la adhesión a medida que aumenta el grosor de la capa depositada, un coeficiente de fricción 25 veces menor y un comportamiento a la corrosión superior al cromo duro. Como contrapartida, se encuentran defectos en la superficie del DLC que pueden afectar sus buenas propiedades. Cabe destacar que este grupo también ha ensayado el comportamiento tribológico de estos recubrimientos utilizando lubricación, donde si bien se observó una baja en el coeficiente de fricción por el uso de una fina película de aceite, también se detectó un sensible aumento en el desgaste, que pudo ser reducido prácticamente a cero al ensayar el sistema completamente embebido en aceite. [37] [38] [39]

Por otra parte, existen varias publicaciones de los integrantes del Grupo de Ingeniería de Superficies (GIS) de nuestra facultad, en trabajo conjunto con el Departamento de Materiales de FH-OOE y el área de corrosión del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) de la Universidad Nacional de Mar del Plata, acerca de este tipo de recubrimientos a-C:H:Si depositados sobre aceros inoxidable usando PA-CVD, donde se evalúan sus propiedades mecánicas, tribológicas y resistencia a la erosión y la corrosión. El uso de un proceso previo de nitruración iónica sobre los aceros inoxidable (proceso *dúplex*), para lograr un gradiente de dureza, mejora notablemente la adhesión de los DLC en estos aceros, que son más blandos. En cuanto al comportamiento a la corrosión, también mejora en los tratamientos dúplex, así como en los ensayos de erosión. En una de estas publicaciones, también se reporta la presencia de defectos en la superficie del recubrimiento, algunos de los cuales contienen impurezas. [40] [41] [42] [43] [20]

La interfaz entre el sustrato y el recubrimiento resulta un tema interesante para estudiar, porque es diferente para cada material y para cada recubrimiento que se quiera depositar. En los últimos años, surgen muchas publicaciones sobre el tratamiento previo de la superficie de la muestra y el uso de una capa intermedia o *interlayer* de un material diferente sobre el cual depositar finalmente el recubrimiento. Existen estudios sobre diferentes tipos de superficies de adherencia, como capas nitruradas, nitrocarbурadas, depósitos de titanio, nitruro de titanio, nitruro de cromo, boro o silicio, en busca de un material sobre el cual se obtengan los

mejores resultados al momento de recubrir la capa final. En el caso del DLC, el silicio tiende a ser más utilizado por su afinidad a formar enlaces de carbono, por lo que existe una cantidad apreciable de trabajos sobre el tema. [19] [44] [45] [46] [47]

No se han encontrado muchas publicaciones recientes sobre el análisis de defectos en los DLC. Se destaca un estudio que utiliza la técnica de *Focused Ion Beam* (FIB-SEM) para encontrar defectos sub-superficiales de DLC dopado con cromo, obtenido por medio de *magnetron sputtering*. Los defectos se detectan también por ultrasonido, que los localiza mayormente en la interfaz entre el DLC y el acero, y no como un defecto de crecimiento de la película de DLC. [48] [49]

### 3. METODOLOGÍA

En el siguiente capítulo se describirán los procedimientos de los diferentes ensayos y análisis realizados, comenzando por el equipo PACVD de la firma Rübige GmbH & Co KG, que fue empleado para realizar los recubrimientos DLC, las muestras que se utilizaron y cómo fueron preparadas, el diseño de una matriz de ensayos, que abarcó todas las variables manejables para posteriormente poder comparar los resultados, las técnicas de caracterización (microscopía óptica y electrónica), y los ensayos estandarizados, que fueron llevados a cabo para obtener la información que permite comparar la funcionalidad de cada recubrimiento.

#### 3.1. Equipo de CVD

Para realizar los recubrimientos a-C:H:Si se utilizó un equipo comercial provisto por la empresa Rübige GmbH & Co KG, emplazado en el Departamento de Materiales de la Facultad de Ciencias Aplicadas de la Alta Austria (FH-OOE), campus de la ciudad de Wels. Es un reactor de muros calientes que puede ser utilizado tanto para nitruración iónica, nitrocarbura- ción por plasma, oxidación como también para deposición CVD de distintos elementos.

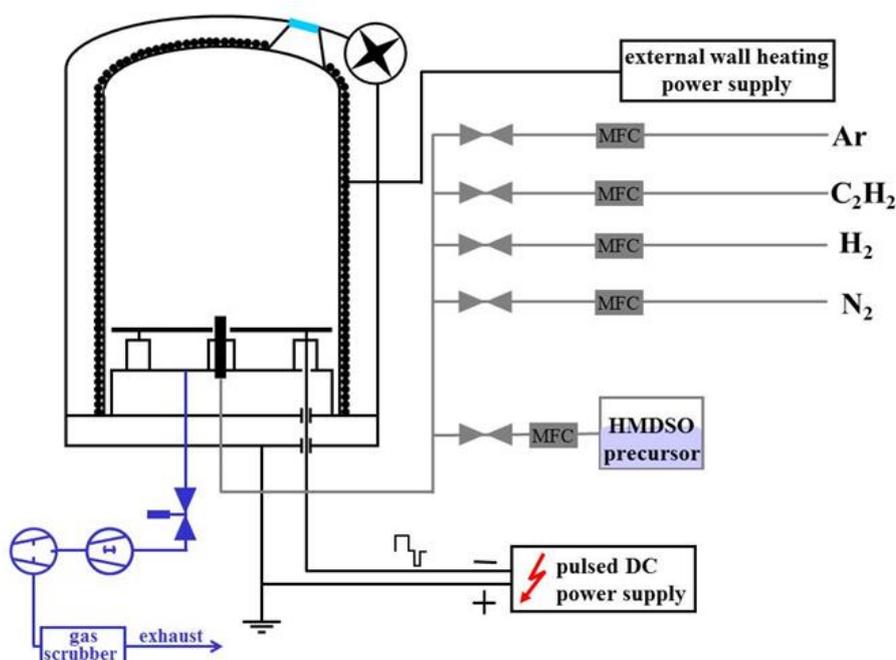


**Figura 3-1.** Equipo PA-CVD de Rübige GmbH & Co KG disponible en el departamento de materiales de la FH-OOE.

El sistema cuenta con una cámara de proceso de acero inoxidable, con un diámetro interior de 400 mm y 600 mm de altura, calentada por medio de resistencias eléctricas desde

sus muros exteriores (*hot wall*). La descarga se realiza por medio de una fuente DC (“*Micro-pulse Plasmagenerator*”) que genera pulsos unipolares o bipolares, es decir, de cátodo a ánodo y viceversa, permitiendo variar la tensión aplicada ( $V_{\text{pico}} = 1000 \text{ V}$ ), la potencia ( $I_{\text{max}} = 50 \text{ A}$ ), la frecuencia (de 500 Hz a 50 kHz) y el tiempo activo. Las piezas a recubrir se colocan sobre un plato conductor en la base de la cámara, que se conecta al cátodo, mientras que la carcasa metálica del reactor está puesta a tierra.

Las presiones de trabajo se alcanzan utilizando dos bombas de vacío marca Busch conectadas en serie. La primera bomba es a tornillo y alcanza un nivel de vacío de 0,02 mbar y la segunda (*boost*), una bomba tipo *root* que lleva la presión de vacío hasta 0,003 mbar. Una válvula regula la depresión deseada. La descarga se conecta a un filtro y luego se libera al exterior.



**Figura 3-2.** Esquema de equipo de PA-CVD. (Extraído de C. Forsich et al., año 2014) [38]

Los gases precursores ingresan a la cámara a través de controladores de flujo másico (MFC: *Mass Flow Controller*). En el proceso de mejora del equipo, los investigadores de la facultad agregaron un dispositivo de almacenamiento de Hexametildisiloxano (HMDSO), un compuesto que funciona como precursor de silicio. Este compuesto es líquido a temperatura ambiente, por lo que debe ser vaporizado previamente. Para ello, el tanque cuenta con calentadores, como así también la cañería que lo lleva al reactor, para evitar condensación. Este sistema se encuentra al vacío y a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$ .

Para controlar todo el proceso, se utiliza un sistema SCADA, que maneja las diferentes “recetas” que se ejecutan a partir de la temperatura de proceso, la presión, qué gases y en qué cantidad usar, la potencia y la frecuencia de la descarga eléctrica. El sistema está completamente automatizado, por lo que, luego de cargar en la cámara los materiales a tratar se debe programar o seleccionar la receta acorde, y los parámetros se ajustarán según lo requerido.

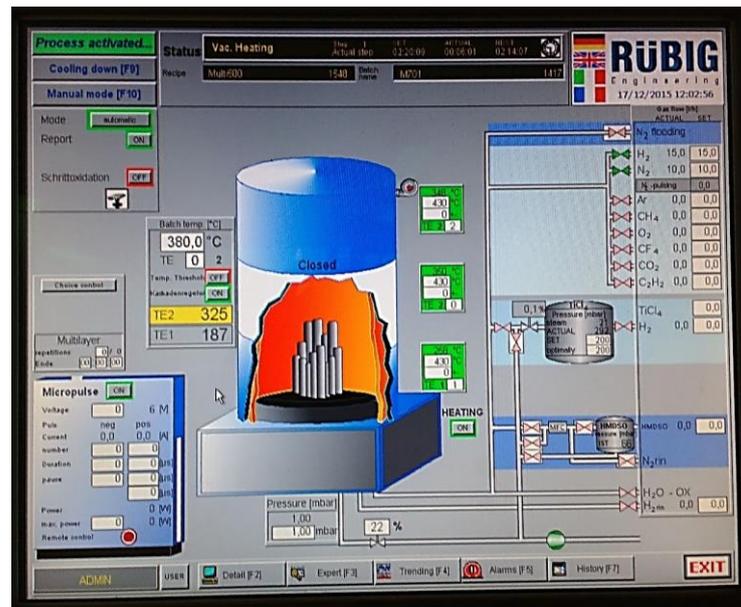


Figura 3-3. Sistema de control SCADA.

El sistema resulta escalable a nivel industrial sin mayores modificaciones. La empresa Rübigh GmbH & Co. KG provee el servicio de recubrimiento de piezas de grandes dimensiones, además de vender estos equipos que resultan muy versátiles, en cualquier tamaño que se requieran.

Para esta investigación, se emplearon temperaturas de trabajo entre 400°C y 550°C, con un plasma generado por descarga DC pulsada de 450 V a 1 kHz, con un tiempo activo del 20%, a una potencia de 150 W. La presión de trabajo fue de 2 mbar. El gas precursor de carbono fue acetileno  $C_2H_2$  a 380 sccm, y además se agregaron 1000 sccm de argón para sostener el plasma. Se utilizaron entre 8 y 16 sccm de HMDSO como precursor de silicio.

Además de usar silicio para dopar el recubrimiento DLC, también se lo empleó para depositar una capa fina como interfaz o *interlayer* sobre el sustrato, previo a la deposición de la película de carbono. Se aplicaron los mismos parámetros que para el resto del proceso, con 42 sccm de HMDSO, además de argón e hidrógeno, para lograr una capa de silicio amorfo de 300 nm de espesor promedio en 30 minutos de proceso, con una plasma DC pulsado de 100 W de potencia.

Para el endurecimiento previo de los aceros por medio de nitruración iónica, se utilizó el mismo equipo de la firma Rübige GmbH, a una presión de 2 mbar, por 6 h a una temperatura de 410°C, en una atmósfera de 20% de nitrógeno y 80% de hidrógeno. El plasma fue generado por tensión DC pulsada a 450 V con una potencia de 500 W.

### 3.2. Muestras

Para depositar los recubrimientos DLC, se utilizaron tres metales diferentes como sustratos: el acero de baja aleación DIN 42CrMo4, muy frecuente en elementos de máquinas y conocido en nuestro país como AISI 4140, el acero para trabajo en frío Böhler K110 (símil AISI D2) y el acero inoxidable austenítico AISI 316L, empleado extensamente en la industria alimenticia. En la Tabla 3-1, se ve la composición normalizada de cada acero.

**Tabla 3-1.** Composición de los sustratos utilizados.

Acero	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Otros
DIN 42CrMo4	0,42	0,25	0,75	1,10		0,22		Pb, S
K110	1,55	0,30	0,30	11,30		0,75	0,75	
AISI 316L	0,02	0,33	1,44	16,25	10,07	2,03		Cu, S

Las muestras tienen forma de disco y sus características se ven en la Tabla 3-2. En el proceso de preparación, todas fueron pulidas a espejo utilizando el sistema Tegra de Struers, con cabezal rotatorio, fijación neumática y platos intercambiables de carburo de silicio, para lograr un lijado progresivo de grano #220, #400, #600, #1200, y finalizando con pulido fino por paño con solución de diamante de 3 µm.

**Tabla 3-2.** Descripción de las muestras.

Acero	Código	Diámetro	Espesor	Dureza
DIN 42CrMo4	C	40 mm	10 mm	30 HRc ± 1,5
K110	A	36 mm	10 mm	60 HRc ± 2,1
AISI 316L	SS	25 mm	5,5 mm	20 HRc ± 1,1

Para comparar la formación de defectos en diferentes condiciones de rugosidad, se emplearon tres acabados superficiales en las muestras: pulido, arenado y nitrurado. Para obtener resultados parejos en el acabado superficial, todas las muestras fueron pulidas a espejo primero, a una rugosidad de Ra = 0,05 µm. Luego, se tomó un grupo para arenar la mitad de la muestra, protegiendo la sección pulida con un enmascarado, y se obtuvo una rugosidad de Ra = 0,8 µm. Otro grupo de muestras fue nitrurado en un reactor comercial de la empresa

Rübig, con los parámetros que fueron descritos anteriormente, y se logró una superficie de rugosidad intermedia con  $R_a = 0,1 \mu\text{m}$ .

### 3.3. Descripción del experimento

Se recubrieron las muestras con diferentes películas a-C:H:Si, utilizando el equipo PACVD descrito. Para controlar la incidencia de los diferentes parámetros, se realizaron un total de 7 procesos sistemáticos, en los que se varió solamente un parámetro por vez: la temperatura de proceso, el contenido de silicio y el tiempo de tratamiento (como se especifica en la Tabla 3-3). El tiempo de proceso está ligado directamente al espesor de la capa obtenida, con una tasa de deposición promedio de alrededor de  $1 \mu\text{m/h}$ .

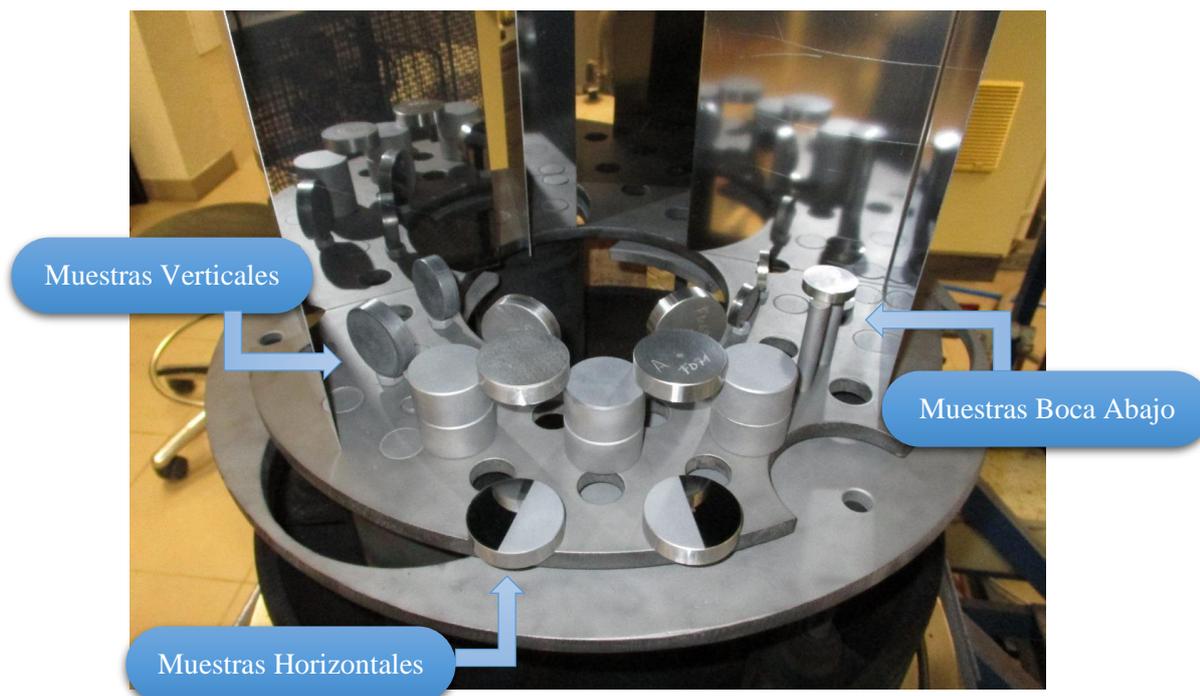
**Tabla 3-3.** Descripción de los procesos PACVD.

Proceso	Código	Tiempo	Temperatura	HMDSO (%)
Grueso	G	35 h	450°C	0,5 %
Medio	M	15 h	450°C	0,5 %
Fino	F	3 h	450°C	0,5 %
Alta Temperatura	AT	35 h	550°C	0,5 %
Baja Temperatura	BT	35 h	400°C	0,5 %
Alto Silicio	AS	35 h	450°C	1 %
Sin Silicio	NS	35 h	450°C	0 %

Además de la variación de los parámetros de proceso, se emplearon tres aceros diferentes como sustrato, tres acabados superficiales (como se describió anteriormente) y tres posiciones relativas diferentes para las muestras en el interior de la cámara. Esto permitirá conocer qué parámetro específico influyó más en la generación de defectos y cómo afectó a las propiedades mecánicas y tribológicas del recubrimiento.

En la carga del reactor para cada proceso de deposición, se colocaron cuatro muestras de cada material: una nitrurada, una en posición horizontal (acostada, simplemente apoyada sobre el plato), una en posición vertical (parada, con el canto sobre una tuerca) y otra boca abajo, sostenida con suplementos, donde se toma en cuenta la cara inferior que queda enfrentada a la base del reactor.

Las muestras fueron dispuestas en el interior del reactor respetando siempre la misma posición en cada proceso para cada material, acabado superficial y posición relativa, como se puede ver en la Figura 3-4.



**Figura 3-4.** Posición de las muestras en el interior de la cámara CVD.

Para eliminar restos de polvo que puedan afectar el resultado, todas las muestras a recubrir fueron limpiadas con alcohol y acetona antes de ser colocadas en el interior del reactor. Con una aspiradora se remueve la suciedad de la cámara cada vez que ésta es abierta; y se repasan los sellos con alcohol antes del cierre. El plato y las demás piezas reutilizables se arenan y se limpian antes de cada proceso. La sala de trabajo se aspira diariamente.

### 3.4. Técnicas de caracterización

Para obtener información de la morfología de la superficie y de los defectos en ella, se utilizó microscopio óptico, electrónico y confocal. A partir de las imágenes y datos recopilados de cada uno, se pudo realizar el conteo, medición y caracterización de los defectos superficiales en cada condición de recubrimiento estudiado.

#### 3.4.1. Microscopio Óptico

Observando la superficie de las muestras con un microscopio óptico, se pueden ver defectos en el recubrimiento DLC, aún con poco aumento. Para poder comparar la calidad, de acuerdo con los diferentes parámetros empleados en el proceso de deposición, y ver cuál de ellos tiene más incidencia en la formación de defectos, se diseñó un procedimiento para tomar micrografías y analizarlas con software.

En este trabajo se utilizó un microscopio óptico marca Olympus GX-51 con cámara integrada, para tomar micrografías de cinco zonas al azar de cada muestra, con un aumento de 50x, que permite observar que la superficie tiene defectos que se ven generalmente como círculos negros. Usando un software de análisis de imágenes, se convirtieron las micrografías a imágenes binarias (que contienen sólo blanco y negro, sin grises), lo que permite contar y medir los defectos, para luego clasificarlos y poder compararlos en cantidad y tamaño para cada condición de recubrimiento.

Además del análisis superficial, se ocupó el microscopio óptico para realizar mediciones en otros ensayos, como el espesor con calotest, las cargas críticas y el estado de las huellas en el scratch test y las indentaciones Rockwell C.

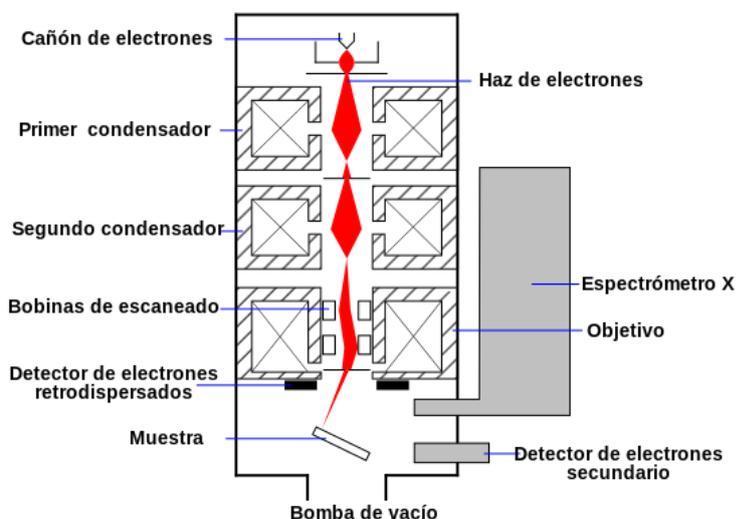
### 3.4.2. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido o SEM (del inglés: *Scanning Electron Microscope*) se basa en el principio de interacción entre electrones y materia para producir imágenes superficiales de alta resolución. A diferencia de los microscopios ópticos que reflejan un haz de luz para formar la imagen, un microscopio electrónico utiliza un haz de electrones que “reflejan” de diferente manera cuando interactúan con la superficie, lo que permite visualizar una imagen muy real, aunque solamente en escala de grises. En comparación con un microscopio óptico, el SEM tiene mayor profundidad de campo, es decir, puede enfocar una mayor parte de la muestra, a pesar de que esta tenga diferentes alturas.

La estructura es, básicamente, una columna vertical con una pequeña cámara inferior donde se introduce la muestra, que debe estar al vacío. En la parte superior de la columna, se encuentra un filamento de tungsteno, que se calienta y actúa como fuente del haz de electrones, que son acelerados por la aplicación de una tensión entre 50 V y 30 kV. A diferencia de los microscopios ópticos que utilizan lentes para focalizar el haz lumínico, estos microscopios utilizan bobinas electromagnéticas para condensar y enfocar el haz de electrones. Las bobinas de escaneado son las responsables de realizar un barrido constante sobre la región de interés en la muestra, obteniendo así los datos punto por punto para poder generar el gráfico en la pantalla.

Cuando un haz de electrones impacta contra una muestra, se generan varias señales que son captadas por distintos sensores ubicados en la columna del SEM. Estas señales pueden ser electrones, como los *secondary electrons* (electrones secundarios), que son los que se

utilizan para generar la imagen en la mayoría de los SEM, los electrones dispersivos (*backscattered electrons*), que también se emplean para generar imagen, o electrones de Auger. Los electrones que atraviesan la muestra se conocen como electrones transmitidos y son utilizados en otro sistema, los microscopios electrónicos de transmisión TEM. Además, en el impacto del haz con la muestra se generan rayos X, que son capturados con un dispositivo para realizar espectroscopia por energía dispersa, llamado *energy-dispersive spectroscopy* o EDS por sus siglas en inglés. [50]



**Figura 3-5.** Esquema SEM. (Extraído de NanoScience Instruments, año 2016) [51]

El dispositivo EDS permite detectar cada elemento químico que compone la muestra y su concentración. Esto es posible porque, cuando un electrón del haz incide con un átomo de la muestra, desplaza un electrón de un orbital de energía mayor a uno de energía menor, emitiendo un fotón, que se encuentra en el rango de los rayos X del espectro electromagnético. Esta emisión tiene una determinada longitud de onda según la distancia entre los orbitales de cada átomo, lo que es característico de cada elemento. La concentración del elemento está determinada por la intensidad energética del fotón. La penetración del haz de electrones usualmente llega hasta los 5  $\mu\text{m}$ , lo que limita a esa distancia el máximo espesor de material del que se puede determinar su composición con esta técnica.

La resolución alcanzada hoy en día por un microscopio electrónico de barrido es de una fracción de nanómetro. Además, este instrumento posee una gran distancia de trabajo (*working distance*), que es la distancia entre el objetivo y la muestra, la cual permite ajustar la altura de observación, para poder hacer foco en cualquier superficie, sin importar el tamaño de la muestra.

Para poder ser observada al microscopio electrónico, la probeta debe ser conductora. En aquellas aplicaciones donde se analizan objetos no conductores, es necesario recubrirlos con una capa delgada de un material conductor, como oro o platino. Para los materiales semiconductores, como el caso de las muestras DLC analizadas en este proyecto, se puede utilizar cinta de cobre, que mejora la conductividad en la zona de observación, para lograr así una mejor resolución sin alterar la composición química de la superficie.

En esta investigación se ocupó un microscopio electrónico de barrido marca Tescan Vega emplazado en la FH-OOE (Figura 3-6), que posee una fuente de hasta 20 kV y un filamento de tungsteno como fuente de electrones. Está equipado con un detector EDS de la marca EDAX. Anexo al equipo, hay un pequeño reactor PVD *sputtering* para depositar un recubrimiento de oro, a fin de mejorar la conductividad de las muestras por analizar.

Con este equipo se observaron en detalle los diferentes defectos encontrados en la superficie del recubrimiento. Con el detector EDS se realizaron análisis de composición química para saber si los defectos tenían diferente composición que los alrededores, y para comprobar si los “pozos” observados como defectos eran pasantes hasta el sustrato.



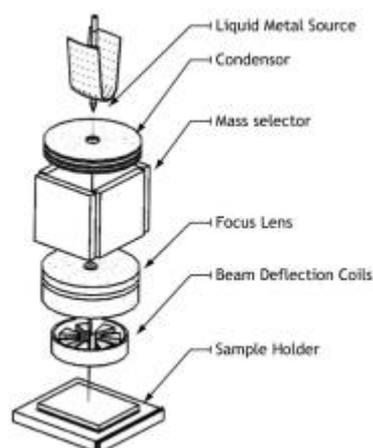
**Figura 3-6.** Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) en FH-OOE.

### 3.4.3. Focused Ion Beam (FIB)

Es una tecnología muy similar al microscopio electrónico de barrido SEM, pero en vez de un haz de electrones, el *Focused Ion Beam* (haz de iones focalizado) utiliza un haz de

iones, usualmente de galio, que impactan contra la superficie de la muestra. Generalmente, se monta en un mismo aparato junto con un SEM, para poder utilizar los dos dispositivos simultáneamente. Con esta tecnología es posible mecanizar la muestra a niveles micro y nanométricos, aplicando el principio del *sputtering* (desprendimiento de átomos por medio del impacto de iones) para realizar operaciones muy precisas, como preparar láminas para el microscopio electrónico de transmisión (TEM), efectuar litografías, pequeños cortes en la superficie del material para visualizar su sección transversal, o micro-grabados en la muestra. También permite depositar una fina capa de otro material, como platino o tungsteno, cuando se dispone de un sistema de inyección de gases, que también se usa para depositar materiales aislantes o para realizar ataques químicos con reactivos (*etching*). El impacto del haz de iones también causa desprendimiento de electrones secundarios (*secondary electrons*) y dispersos (*backscattered electrons*), lo que permite generar una imagen de manera similar al SEM, revelando gran cantidad de información sobre la morfología de la superficie. [50]

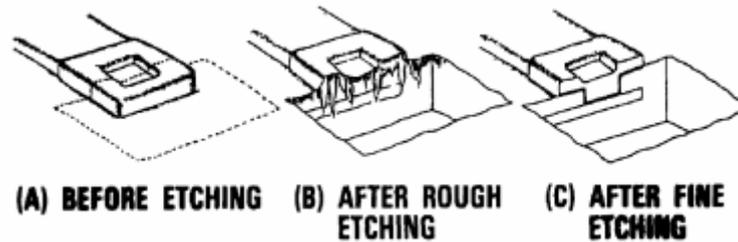
La columna FIB, que está ubicada usualmente a 52° de la columna SEM, consta de una fuente generadora de iones metálicos  $\text{Ga}^+$ , donde se producen los haces iónicos al aplicar una tensión del orden de 30 kV para acelerarlos contra la muestra. A diferencia del SEM, que utiliza lentes electromagnéticas, el haz iónico pasa por lentes electrostáticas para ser focalizado sobre la zona de trabajo, debido a la mayor masa de los iones. El equipo también cuenta con inyectores de gas para depositar material, detectores, micromanipuladores y un sistema para colocar la muestra, que se desplaza en los tres planos, además de rotar e inclinarse. [52]



**Figura 3-7.** Esquema de la columna FIB. (Extraído de J. Morillas López, año 2015) [52]

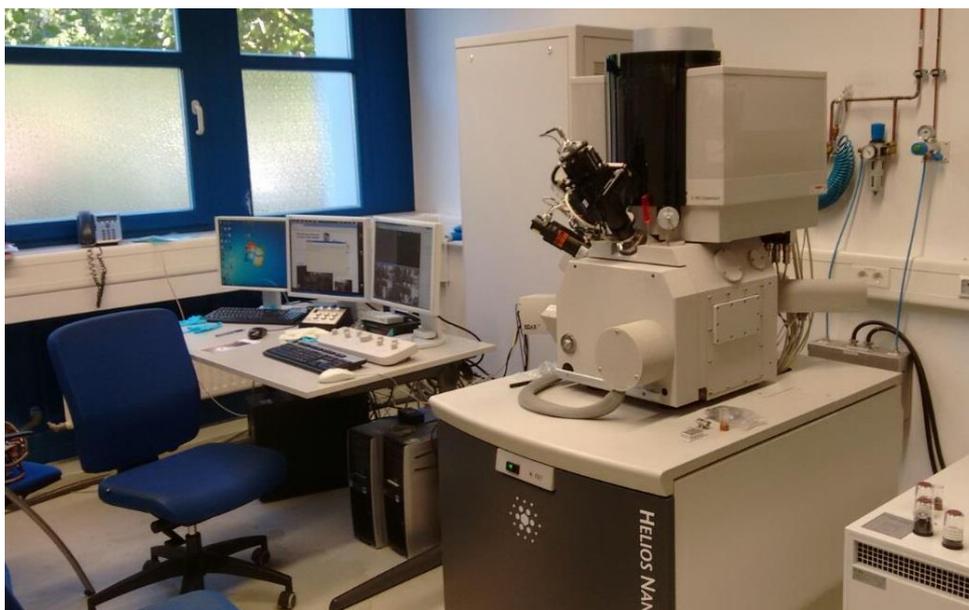
Para este proyecto de investigación, se utilizó el FIB para realizar micromecanizado en la superficie del recubrimiento, particularmente sobre los defectos, para poder visualizar

por debajo de la capa. Estos cortes transversales se hicieron por pasos, como en la Figura 3-8, depositando primero una capa de platino sobre la sección a trabajar para proteger los alrededores. Luego se hizo un bombardeo grueso con alta corriente, para realizar la “caja”, que permite observar la sección transversal. Por último, se efectuó un bombardeo fino con baja corriente sobre la cara por visualizar, para lograr una superficie suave y definida.



**Figura 3-8.** Sección transversal con FIB. (Extraído de J. Morillas López, año 2015) [52]

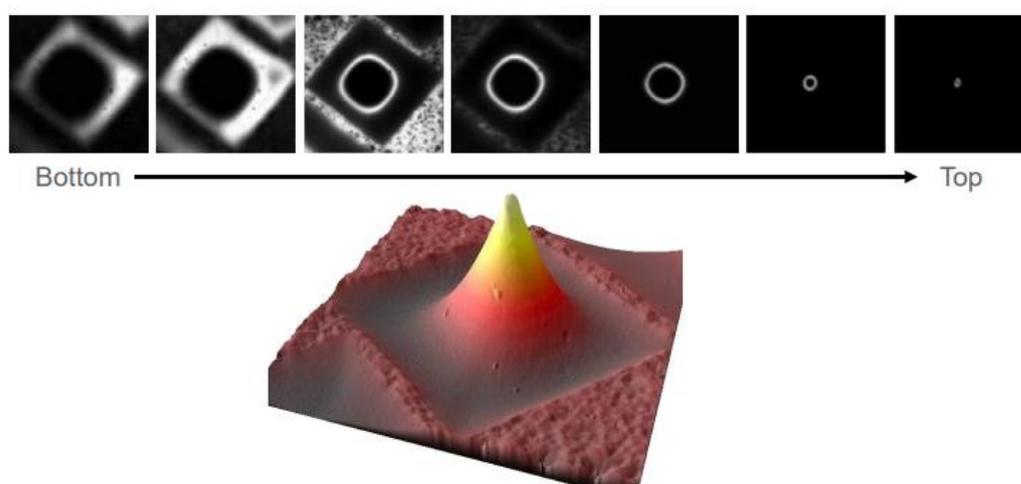
En el presente trabajo se empleó un microscopio electrónico SEM con columna FIB Helios Nanolab DualBeam, de la marca Thermo Scientific, que se encuentra instalado en el Departamento de Materiales de la Universidad de Saarland, en Saarbrücken, Alemania, y fue empleado para cortar y analizar la sección transversal de algunos defectos, con el objetivo de estudiar su morfología sub-superficial. El instrumento también cuenta con un detector EDX con el que se llevó a cabo un análisis para conocer en detalle la composición química de los defectos. Debido a una limitación en el tiempo disponible para el uso del equipo, solamente se realizaron cortes en muestras con recubrimiento fino.



**Figura 3-9.** Microscopio dual SEM/FIB en Universidad de Saarland.

### 3.4.4. Microscopio Confocal

Este tipo de microscopio permite obtener imágenes topográficas en 3D a partir de la composición de varios planos ópticos tomados a diferentes alturas, como se ve en el ejemplo de la Figura 3-10. La alta resolución se logra restringiendo la luz que llega al detector, que sólo debe provenir del plano focal que se está midiendo en ese momento, utilizando filtros espaciales para bloquear la luz proveniente de afuera del plano enfocado. Se logra una mayor resolución cuanto menor es el salto en el eje Z entre plano y plano medido, limitado por la capacidad del movimiento y la apertura mínima del objetivo.



**Figura 3-10.** Escaneado de una estructura con microscopio confocal. (Extraído del sitio web de Leica Microsystems, año 2008). [53]

Además de la imagen, el microscopio guarda la información punto por punto de las distancias relativas, por lo que es un instrumento útil para realizar mediciones en cualquier dirección con grandes niveles de precisión tanto en escalas milimétricas como nanométricas, permitiendo incluso determinar la rugosidad de la superficie que se está analizando. Para lograr la medición en altura, se emplea un algoritmo que permite determinar la posición en el eje Z de acuerdo con la intensidad lumínica recibida, con una precisión de 1/100 del valor del espaciado de los planos focales.

El tamaño del área medida está limitado por el tamaño del haz de luz, que es más pequeño a medida que se requiera mayor precisión. Para ampliar el campo observable, mediante software es posible programar la medición de varias áreas consecutivas, y luego montarlas en una sola imagen. Esta técnica permite recorrer varios milímetros de superficie, incluso una muestra entera, si esta es menor que el máximo desplazamiento del portaprobeta.

En este trabajo se empleó un microscopio confocal Leica DCM 3D, que posee aumentos de 5x a 100x y un interferómetro de luz blanca (WLI). Utiliza una fuente de luz LED, y puede ser usado también como microscopio óptico. Se encuentra apoyado sobre una mesa que anula los desbalances y filtra los movimientos y vibraciones para lograr una resolución óptima. Posee dispositivos de control electrónicos que le permiten hacer movimientos muy precisos en los tres ejes. La resolución máxima llega a 0,1 nm.

Con este microscopio se realizaron las mediciones de las huellas de desgaste del ensayo Pin-On-Disk (ver descripción más adelante), para obtener los datos del perfil de la huella a partir de la superficie escaneada. También se observaron los defectos presentes en la superficie del recubrimiento, y se realizó la medición de los mismos, tanto en diámetro como en profundidad de penetración, para verificar si llegaban al sustrato. Para el caso de los defectos que se observaron que sobresalían de la superficie, se logró tomar la altura máxima. Además, se realizaron mediciones de rugosidad para comparar entre los diferentes sustratos y recubrimientos logrados en los distintos ensayos de deposición.



**Figura 3-11.** Microscopio Confocal en FH-OOE.

### 3.5. Ensayos

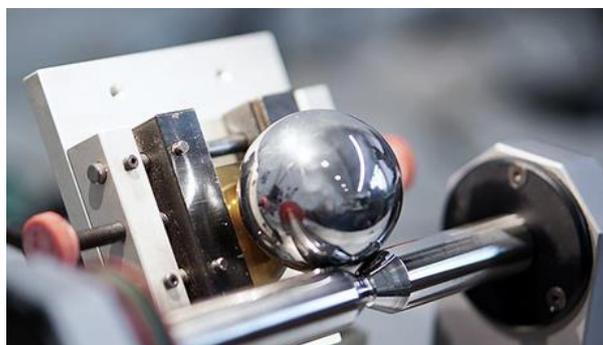
Se realizaron ensayos para determinar las cualidades mecánicas de los recubrimientos depositados, el espesor de los mismos, el comportamiento tribológico (fricción y desgaste)

y la adhesión al sustrato. El objetivo es determinar cómo afectan en el comportamiento mecánico los diferentes parámetros que se han variado en el proceso de deposición.

Excepto la indentación Rockwell C (que se hizo en el laboratorio del GIS), todos los ensayos fueron realizados en el laboratorio de materiales del campus Wels de la Universidad de Ciencias Aplicadas de la Alta Austria (FH-OOE).

### 3.5.1. Calotest

Para medir el espesor del recubrimiento DLC obtenido, se utilizó una máquina tipo “calotest” construida en el laboratorio de la FH-OOE, similar a la de la Figura 3-12. Esta consiste en una bolilla de acero inoxidable de 25,4 mm lubricada con solución de diamante de 3  $\mu\text{m}$ , que gira deslizando sobre la muestra a medir, accionada por un eje que tiene un biselado en donde cabe la bolilla y que es impulsado por un pequeño motorreductor eléctrico. El movimiento deslizante entre la bolilla y la muestra desgasta la superficie del recubrimiento hasta que se descubre el sustrato. [54]



**Figura 3-12.** Ensayo de Calotest.

Este ensayo deja una impresión en forma de anillo en la muestra, como se puede ver en la Figura 3-13, que luego debe ser medido con un microscopio óptico. La relación de diámetro entre las dos circunferencias es proporcional al espesor del recubrimiento, y se calcula según la siguiente ecuación:

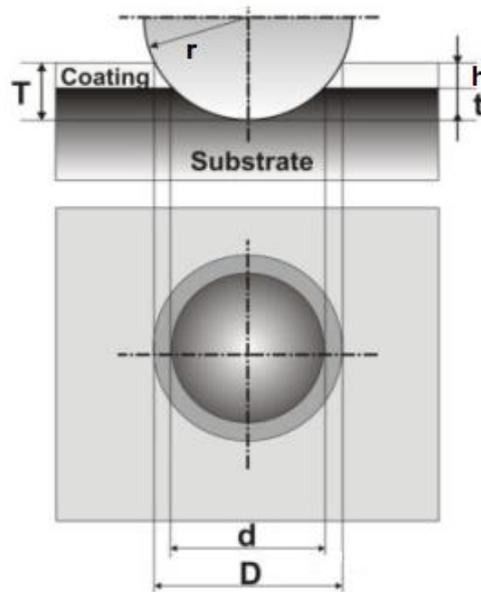
$$h = \frac{1}{2} \left( \sqrt{4r^2 - d^2} - \sqrt{4r^2 - D^2} \right) \quad (3-1)$$

Donde:

- $h$  es el espesor a determinar.
- $r$  es el radio de la bolilla utilizada.

- $d$  es el diámetro interior.
- $D$  es el diámetro exterior.

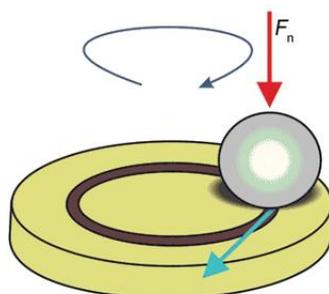
Todas las variables deben corresponder a la misma unidad de medida, generalmente se utiliza micrones [ $\mu\text{m}$ ]. En este trabajo se tomaron al menos tres mediciones de cada muestra y se calculó el espesor de recubrimiento como un promedio entre los resultados obtenidos, con su respectiva desviación estándar y estimación de error.



**Figura 3-13.** Esquema de impronta de calotest. (Extraído de L. C. Hernández et al., año 2011). [54]

### 3.5.2. Pin-On-Disk

Para determinar las características de fricción y desgaste de los recubrimientos, se utilizó un tribómetro tipo Pin-On-Disk. El ensayo consiste, básicamente, en una bolilla, llamada contraparte, que gira a velocidad constante sobre la muestra por ensayar, dibujando un círculo. Sobre la contraparte se aplica una fuerza normal, perpendicular a la superficie de la muestra, como se puede ver en el esquema de la Figura 3-14. Este deslizamiento de la contraparte sobre la muestra genera un desgaste en ambos cuerpos, además de una fuerza de reacción en sentido opuesto a la fuerza normal aplicada, que debe ser medida por la máquina durante todo el transcurso del ensayo, y es proporcional a la fricción entre las dos piezas. A través de un ensayo lo suficientemente largo, cuando no se presenten mayores variaciones en los valores, se podrá determinar el coeficiente de fricción de estado estable.



**Figura 3-14.** Esquema del ensayo Pin-on-Disk (PoD)

Finalizado el ensayo, se debe realizar una medición precisa de las huellas de desgaste, tanto en la muestra como en la contraparte. Se pueden utilizar medios mecánicos, como un palpador o perfilómetro, o bien medios ópticos como un microscopio óptico, microscopio confocal o un interferómetro de luz blanca (WLI). En la muestra, se debe medir el área de la sección transversal del surco para luego, a través de aproximaciones geométricas a un toroide, obtener el volumen desgastado. En la bolilla, el volumen desgastado será un casquete esférico, que puede ser calculado a partir de la medición de la huella de desgaste, que es una circunferencia cuando se la observa con un microscopio óptico.

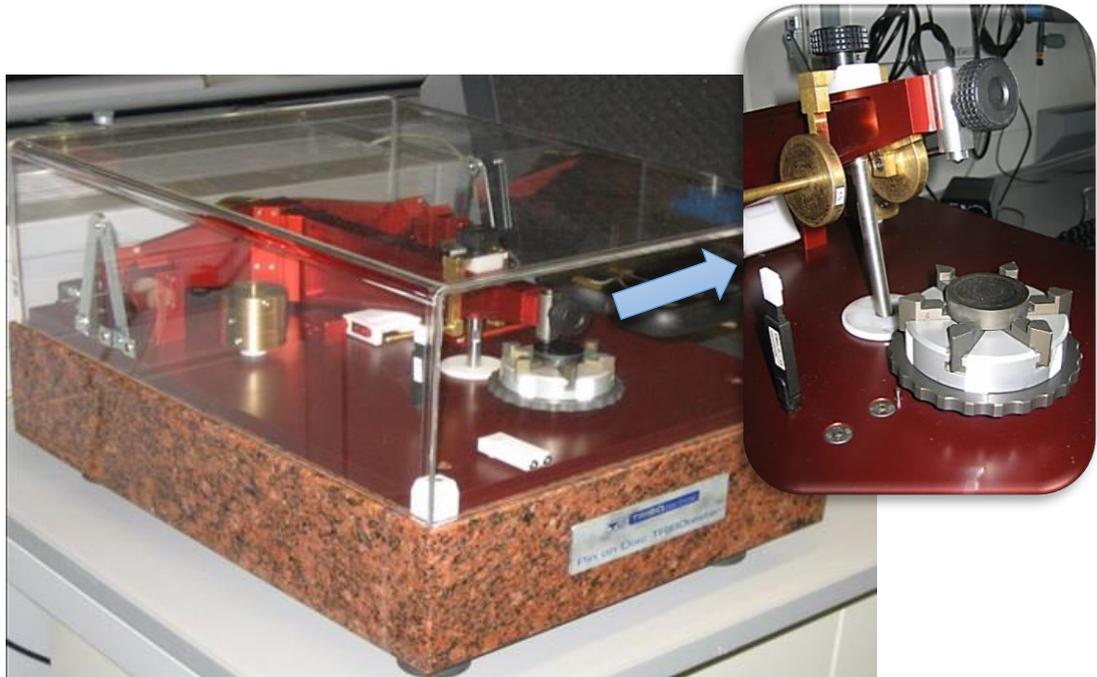
Con el microscopio electrónico de barrido (SEM) es posible analizar el mecanismo de desgaste en la huella de la muestra. Esta información es útil para comparar la interacción entre muestra y contraparte y su reacción cuando se aplica una fuerza deslizante de determinada magnitud.

El ensayo se encuentra normalizado según normas ASTM G99: “*Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-On-Disk Apparatus*”. (Método de prueba estándar para ensayos de desgaste con un aparato Pin-On-Disk).

Los parámetros por variar en los ensayos tribológicos son: la carga, por medio del agregado de pesas calibradas, la contraparte, que puede ser de diferentes materiales, la velocidad de giro de la muestra y la distancia recorrida o tiempo de duración del ensayo. Además, se deben considerar los parámetros ambientales como la temperatura y la humedad, que inciden en el comportamiento del sistema de desgaste, por lo que deben ser registrados e incluso pueden ser variados si se cuenta con los medios para lograrlo. También se considera como parámetro el agregado de lubricación.

Para este trabajo se usó un tribómetro de la marca *TRIBOtechnic* (ver Figura 3-15), con una carga de 12 N, en un radio de 15 mm (desde el centro de la muestra) con un recorrido de 3000 m a una velocidad de 450 mm/s. Como contraparte, se utilizó una bolilla de acero

100Cr6 de 6 mm de diámetro. Una vez obtenido el coeficiente de fricción de estado estable, se midió la huella en la muestra por medio de microscopía confocal, y el desgaste en la contraparte por medio de microscopía óptica. Finalmente, se analizaron los resultados de desgaste en la muestra por medio de un software especializado.



**Figura 3-15.** Máquina de ensayo Pin-On-Disk en FH-OOE.

### 3.5.3. Scratch Test

El *Scratch Test* es un ensayo utilizado para medir la adhesión del recubrimiento al sustrato. Consiste en una punta de diamante que raya (de ahí el nombre en inglés, *scratch*) la superficie del recubrimiento, mientras se aplica sobre ella una fuerza normal constante o progresiva creciente y se desplaza a una velocidad invariable hasta obtener una impronta de algunos milímetros de largo. El resultado se evalúa con un microscopio óptico, analizando el daño que ha generado la punta de diamante.

La carga crítica  $L_C$  se define como la fuerza normal aplicada sobre la muestra que corresponde a una falla en el sistema recubrimiento – sustrato. Esta carga está relacionada con la fuerza de adhesión práctica y la resistencia al daño del sistema. Depende de los parámetros del ensayo, como también de las características de la muestra recubierta: el espesor de recubrimiento, la rugosidad superficial y microestructura, el mecanismo de daño, la dureza, el módulo de elasticidad y la resistencia a la fractura. El daño en la muestra puede ser clasificado

como agrietamiento, deformación, pandeo, astillado o delaminación del recubrimiento. En el caso de los recubrimientos cerámicos de alta dureza, como los DLC estudiados en este proyecto, la norma recomienda reportar dos cargas críticas, donde  $L_{C1}$  corresponde al comienzo del *cracking* tipo chevron (agrietamiento en v), que indica una falla cohesiva del recubrimiento; y  $L_{C2}$  corresponde al punto en el que el daño se vuelve continuo y comienza el astillado y la delaminación completa del recubrimiento, es decir, una falla de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato. En este punto es posible observar el sustrato metálico con un microscopio óptico. [55]

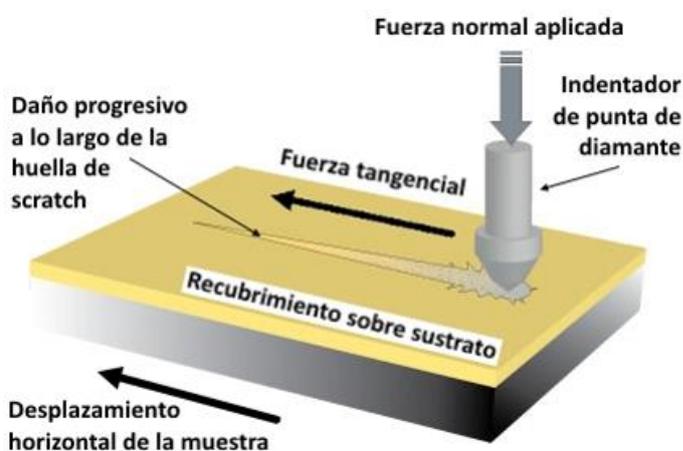


Figura 3-16. Esquema de ensayo Scratch Test

Este ensayo se encuentra normalizado en el sistema ASTM con el código C1624 y se llama: “*Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing.*” (Método de prueba estándar para la fuerza de adhesión y de los modos de falla mecánicas de los recubrimientos cerámicos mediante un ensayo de rayado cuantitativo de punto simple).

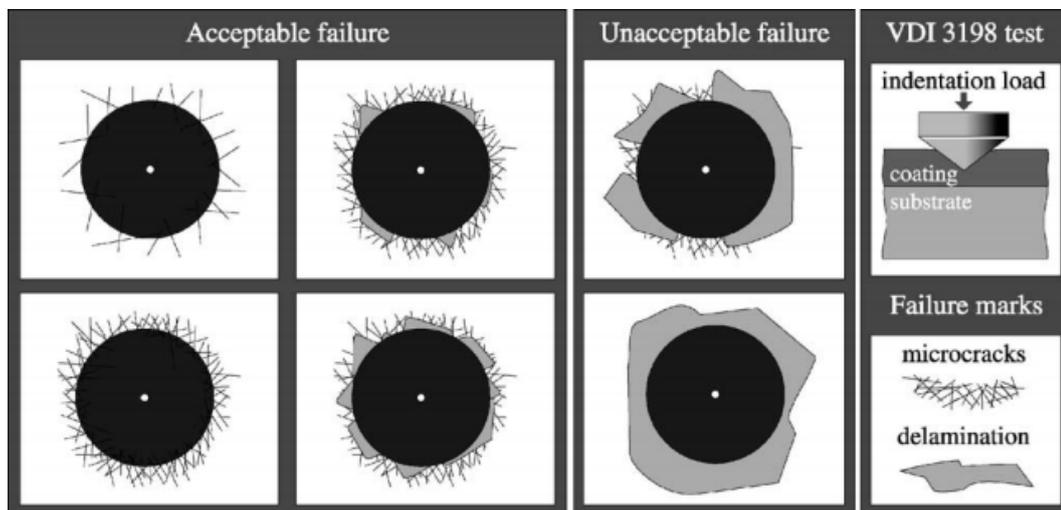
En el presente trabajo, se utilizó una máquina de ensayo CSM REVETEST (ver Figura 3-17) de carga variable, con carga máxima de 201 N, que permite registrar la fuerza aplicada, la profundidad de penetración del indenteador y la emisión acústica. La mesa donde se coloca la muestra se mueve con un sistema muy preciso. En todas las muestras estudiadas se realizó un *scratch* de 10 mm de largo con un indenteador Rockwell Z con punta semiesférica de diamante de 200  $\mu\text{m}$  de radio, al que se aplicó una carga normal progresiva de 100 N/min, variando la carga de 1 a 101 N, mientras la muestra se movía a una velocidad de 10 mm/min. Luego se tomaron micrografías con un microscopio óptico y se realizaron las mediciones de las dos cargas críticas correspondientes.



**Figura 3-17.** Máquina de Scratch Test en FH-OOE.

### 3.5.4. Indentación Rockwell C

Es un ensayo destructivo donde se aplica sobre la muestra recubierta una carga con un indentador de punta de diamante Rockwell C que penetra en la superficie, lo que induce una deformación plástica masiva en el sustrato, causando la fractura del recubrimiento. Se observa la impronta con la zona de falla a su alrededor con un microscopio óptico y se compara con la norma VDI 3198, para obtener el resultado de falla aceptable o no aceptable. La información recabada en este ensayo permite evaluar la adhesión y la tenacidad a la fractura del recubrimiento. [56]



**Figura 3-18.** Norma VDI 3198: Indentación Rockwell C.

Las fallas, como en el caso del *Scratch Test*, pueden ser clasificadas en agrietamiento (*cracking*) o delaminación del recubrimiento en la zona que rodea a la indentación. La interfaz entre substrato y recubrimiento es compleja, pero básicamente son dos materiales con diferentes propiedades, como dureza y módulo elástico. Por lo tanto, cuando se realiza la indentación, la respuesta más elástica del metal contra la fragilidad de un recubrimiento duro, causa fallas de adhesión, con la consecuente delaminación del film. Cuando el recubrimiento es capaz de soportar este estado tensional, y transmitirlo al substrato, siempre que este tenga el soporte adecuado, la indentación puede producir una zona de falla que se encuentre dentro de las aceptables por la norma.

En este trabajo se utilizó un indentador tipo Rockwell C, que se encuentra en el laboratorio del GIS, con el cual se aplicaron cargas de entre 20 y 100 kg por 10 segundos sobre las muestras por analizar. Con un microscopio óptico, se observaron los mecanismos de falla y se los comparó con la norma para obtener un resultado.



**Figura 3-19.** Indentador Rockwell C en el GIS.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el siguiente capítulo se expondrán los resultados obtenidos en la caracterización y a partir de los métodos de ensayo descritos en el capítulo anterior. Cuando sea factible, se propondrán teorías para explicar los comportamientos observados.

### 4.1. Espesor de recubrimiento

Por medio del ensayo de calotest, se realizó la medición del espesor de los recubrimientos obtenidos. En la Tabla 4-1, se muestran los espesores promedios, de todas las muestras, de los recubrimientos en las diferentes condiciones de proceso. Este promedio no diferencia material ni posición relativa de la muestra en el reactor.

**Tabla 4-1.** Espesores de recubrimiento.

Proceso	Código	Espesor	Desviación	Error
Grueso	G	40,2 $\mu\text{m}$	1,8	4,5 %
Medio	M	20,0 $\mu\text{m}$	2,8	14,2 %
Fino	F	4,0 $\mu\text{m}$	0,5	12,6 %
Alta Temperatura	AT	40,9 $\mu\text{m}$	1,7	4,2 %
Baja Temperatura	BT	38,6 $\mu\text{m}$	1,0	2,5 %
Alto Silicio	AS	37,9 $\mu\text{m}$	1,1	2,8 %
Sin Silicio	NS	42,6 $\mu\text{m}$	2,1	4,9 %

La tasa de deposición promedio resulta un poco mayor a 1  $\mu\text{m}/\text{h}$ , lo que está dentro de los rangos esperados. Se observa que, a mayor temperatura, se logra mayor espesor de película para el mismo tiempo de proceso. El contenido de silicio también influye en la tasa de deposición, disminuyendo el espesor del recubrimiento si se aumenta el dopaje de silicio, para el mismo tiempo de proceso.

Si comparamos el espesor de recubrimiento para cada sustrato, tomando como referencia solamente el ensayo G, se puede observar una muy leve diferencia en la tasa de crecimiento del recubrimiento, que está prácticamente dentro de los límites del error experimental.

**Tabla 4-2.** Espesor de recubrimiento para distintos materiales. Ensayo G.

Material	Espesor	Desviación	Error
AISI 4140	40,9 $\mu\text{m}$	1,8	4,4 %
AISI D2	40,0 $\mu\text{m}$	2,0	5,0 %
AISI 316 L	39,2 $\mu\text{m}$	0,3	0,7 %

Para las muestras en diferentes posiciones relativas dentro del mismo proceso de deposición, también se encontró una muy leve diferencia en la tasa de crecimiento del DLC, ya que las muestras horizontales resultaron con un espesor menor si se las comparaba con las muestras colocadas boca abajo en el mismo ensayo.

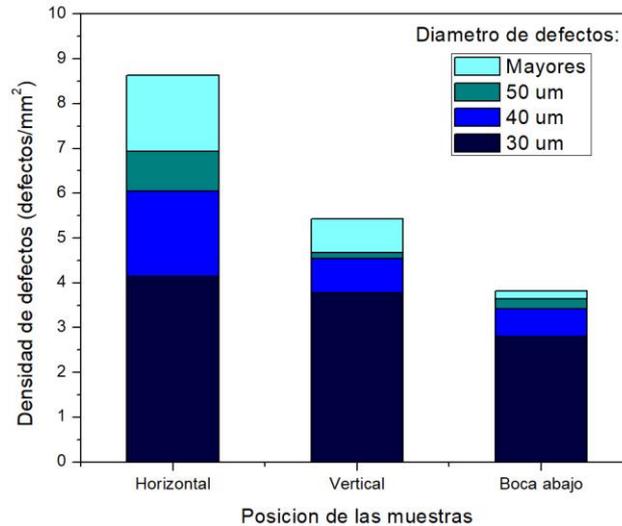
## 4.2. Cuantificación de defectos

Se contó la cantidad de defectos en cada muestra por medio del análisis de micrografías que fueron tomadas al azar en cinco puntos de cada muestra. Para obtener valores numéricos que pudieran ser comparados, se procesaron las imágenes con software para contar la cantidad de defectos y medir su tamaño en cada muestra. Estos datos se expondrán en rango de tamaño de defectos y como densidad, es decir, la cantidad de defectos por  $\text{mm}^2$  de superficie. La comparativa se realizará para cada material y para cada parámetro del ensayo de recubrimiento que ha sido variado.

En cuanto a las distintas rugosidades superficiales que se emplearon en las muestras (pulido, nitrurado y arenado), se observa que el recubrimiento copia la superficie sobre la cual es depositado, por lo que las superficies más rugosas resultaron en un recubrimiento rugoso. Por lo tanto, para la cuantificación de los defectos se optó por utilizar solamente los substratos pulidos, ya que la imagen al microscopio óptico es más clara y definida que en las otras superficies tratadas.

### 4.2.1. Variación de la posición relativa

Luego del conteo por software, se analizan los datos obtenidos. En la Figura 4-1, se observa la variación de la densidad de defectos cuando se cambia la posición de la muestra en el interior de la cámara de deposición, donde existe una mayor cantidad de defectos en las muestras colocadas horizontalmente, sobre todo para los de diámetros mayores a  $50 \mu\text{m}$ . La menor cantidad de defectos se obtiene para las muestras colocadas boca abajo, mientras que las muestras en posición vertical presentan un resultado intermedio que podría considerarse aceptable. Los resultados mostrados son para los recubrimientos del ensayo G sobre AISI 4140, pero se observó el mismo comportamiento en todos los casos, tanto en diferentes parámetros como en diferentes materiales base.



**Figura 4-1.** Densidad de defectos de las muestras con recubrimiento grueso sobre AISI 4140 en diferentes posiciones en el interior de la cámara.

A continuación, en la Figura 4-2, se muestran micrografías representativas de la superficie de cada muestra según su posición en el interior del reactor, que confirman los datos del gráfico anterior. Puede observarse claramente una mayor cantidad de defectos, con un mayor tamaño, en la muestra horizontal y una menor cantidad en la muestra colocada boca abajo, tal como se mencionó anteriormente.

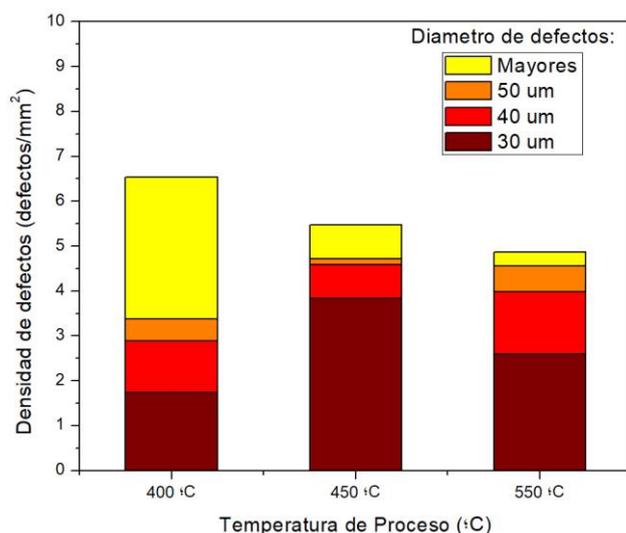


**Figura 4-2.** Micrografías de muestras del ensayo G sobre AISI 4140 en diferentes posiciones en el interior de la cámara. (a) Horizontal, (b) Vertical y (c) Boca abajo.

#### 4.2.2. Variación de la temperatura

Otro parámetro que incide en la formación de defectos es la temperatura de proceso. Los resultados del conteo por software se muestran en la Figura 4-3 y corresponden a los ensayos BT (400°C), G (450°C) y AT (550°C). Se pudo observar un claro aumento en la cantidad, pero sobre todo en el tamaño de los defectos en el proceso de más baja temperatura, aunque no se aprecia una diferencia tan significativa entre los procesos G (450°C) y AT (550°C).

Las muestras analizadas para este gráfico corresponden a las de AISI 4140, pero se visualizó un comportamiento similar en los otros materiales.



**Figura 4-3.** Densidad de defectos de las muestras de AISI 4140 con recubrimientos realizados a diferentes temperaturas.

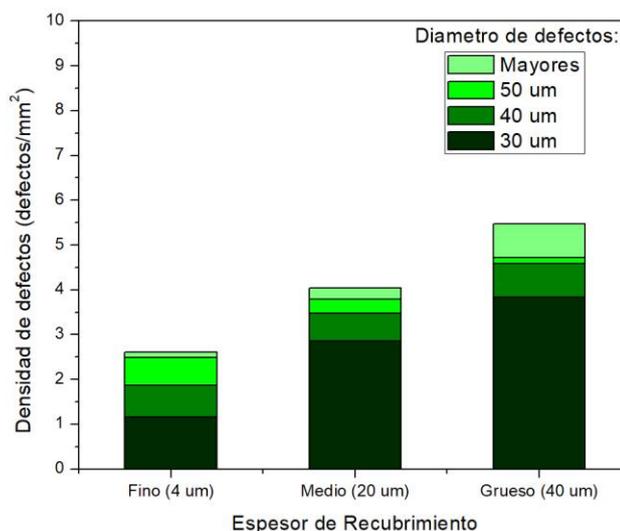
Las micrografías de la Figura 4-4 son representativas de la superficie de cada muestra para la variación de temperatura en el proceso de deposición. La cantidad y el tamaño de los defectos es notablemente mayor para las muestras recubiertas a menor temperatura. Incluso la morfología del defecto aparenta ser diferente, un tema que será abordado más adelante con el análisis por SEM y microscopio confocal.



**Figura 4-4.** Micrografías de muestras de AISI 4140 en posición vertical, variando la temperatura de proceso. (a) 400°C, (b) 450°C y (c) 550°C.

#### 4.2.3. Variación del espesor de recubrimiento

Se encontró una diferencia en la cantidad y tamaño de defectos cuando se varió el espesor del recubrimiento depositado. Como se ve en la Figura 4-5, cuando aumenta el espesor también aumenta notablemente la cantidad de defectos.



**Figura 4-5.** Densidad de defectos de las muestras con diferente espesor de recubrimiento sobre AISI 4140.

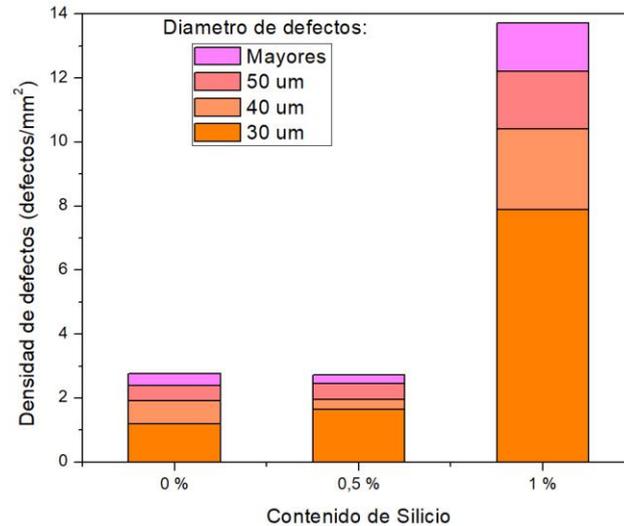
En la Figura 4-6, se pueden apreciar micrografías de muestras de AISI 4140 recubiertas en los ensayos fino (4 µm), medio (20 µm) y grueso (40 µm), donde la superficie del recubrimiento fino se observa mucho más limpia, mientras que el recubrimiento grueso presenta mayor cantidad de defectos, de los cuales algunos son de mayor tamaño que en las otras muestras de menor espesor.



**Figura 4-6.** Micrografías de muestras de AISI 4140 recubiertas con diferentes espesores de película (a) 4 µm, (b) 20 µm y (c) 40 µm.

#### 4.2.4. Variación del contenido de silicio

En las muestras recubiertas del ensayo AS (Si 1%) con sustrato AISI D2, se observó un incremento substancial en la cantidad de defectos, si se los compara con los ensayos G (Si 0,5%) y NS (Si 0%), que no presentan grandes diferencias entre sí. Si bien este fenómeno también se apreció en los otros materiales usados como sustrato, no se encontró tanta variación como en el caso de estas muestras.



**Figura 4-7.** Densidad de defectos de las muestras con recubrimientos dopados con diferente cantidad de silicio. Substrato AISI D2.

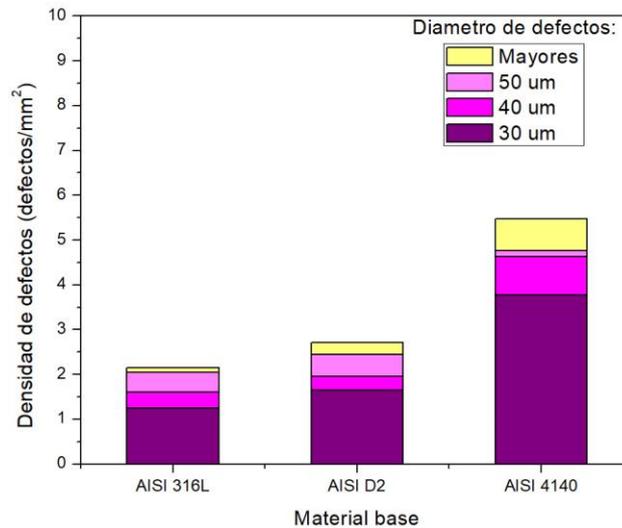
Para comparar visualmente estos resultados, en la Figura 4-8 se muestran las micrografías representativas de cada muestra de AISI D2 en cada condición de recubrimiento con diferente contenido de silicio, donde se observa una gran cantidad de defectos en la muestra que está recubierta con dopaje del 1%, mientras que las muestras sin silicio y con 0,5% de silicio presentan aproximadamente las mismas superficies.



**Figura 4-8.** Micrografías de muestras de AISI D2 recubiertas con diferente contenido de silicio (a) Si 0%, (b) Si 0,5% y (c) Si 1%.

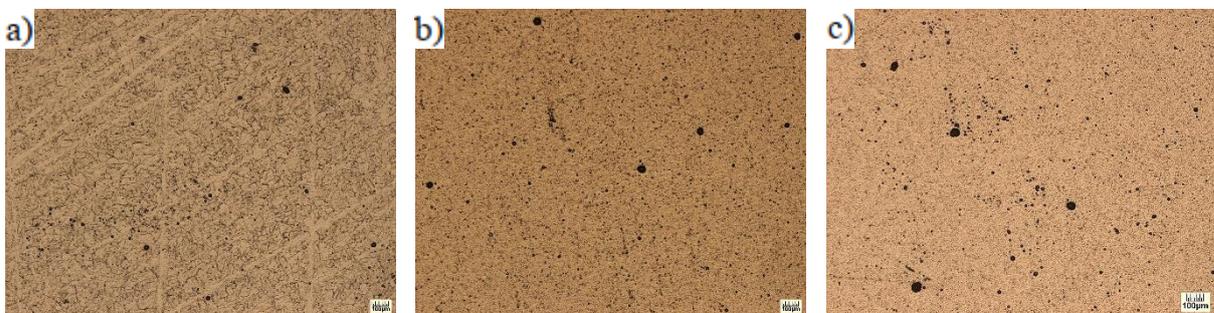
#### 4.2.5. Variación del sustrato

En cuanto a la variación del sustrato, la diferencia entre la composición y la dureza entre los tres materiales empleados hacen que la capa crezca de diferentes formas sobre ellos, generando mayor cantidad de defectos sobre las muestras de AISI 4140, y una menor cantidad sobre las muestras del acero inoxidable AISI 316L.



**Figura 4-9.** Densidad de defectos de las muestras del ensayo G depositado sobre diferentes materiales base.

Las micrografías que representan estos resultados promedio de superficie se muestran en la Figura 4-10, donde los defectos en el acero AISI 316L son escasos y de menor tamaño, mientras que en el acero D2 se observan unos pocos defectos más grandes y en el AISI 4140 se encuentran los de mayor tamaño, además de algunos defectos de menor diámetro, pero en mayor cantidad.



**Figura 4-10.** Micrografías de muestras del ensayo G depositado sobre (a) AISI 316L, (b) AISI D2 y (c) AISI 4140.

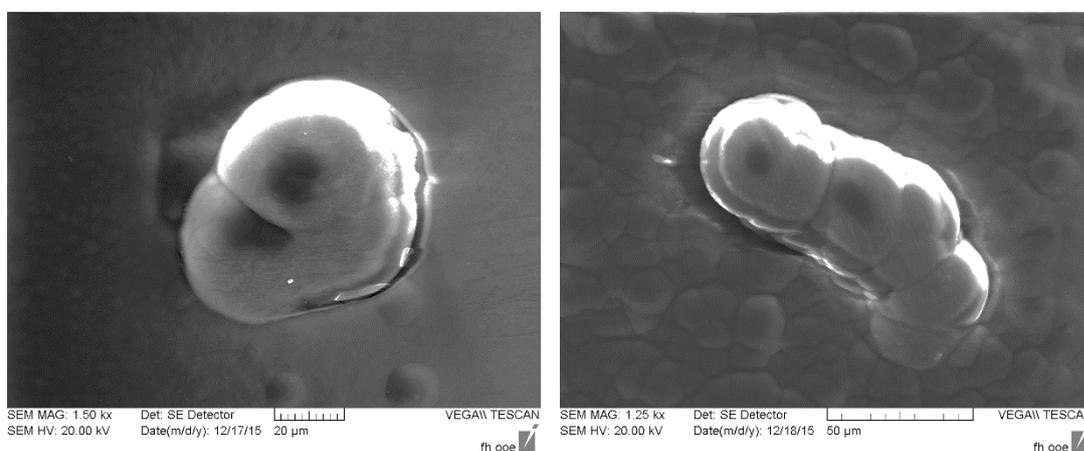
#### 4.2.6. Defectos y conductividad

Luego de analizar los resultados anteriores, surge una hipótesis que relaciona la formación de defectos con la conductividad eléctrica del recubrimiento. Se hallan más defectos cuando disminuye la conductividad, ya sea por un incremento del espesor, por una disminución de la temperatura o por un mayor contenido de silicio. Si bien no se ha medido efectivamente la conductividad del recubrimiento, esta hipótesis es plausible dada la forma en que el

recubrimiento crece durante el proceso de deposición, que es por medio de una descarga eléctrica unipolar, que requiere continuidad eléctrica entre el ánodo y el sustrato, que funciona como cátodo. Por lo tanto, a medida que crece el recubrimiento, que teóricamente tiene menor conductividad que el sustrato, se generan puntos donde se concentra el plasma (llamados *hot spots* o puntos calientes), que permiten una mejor conducción, pero causan un defecto de crecimiento en dicho lugar.

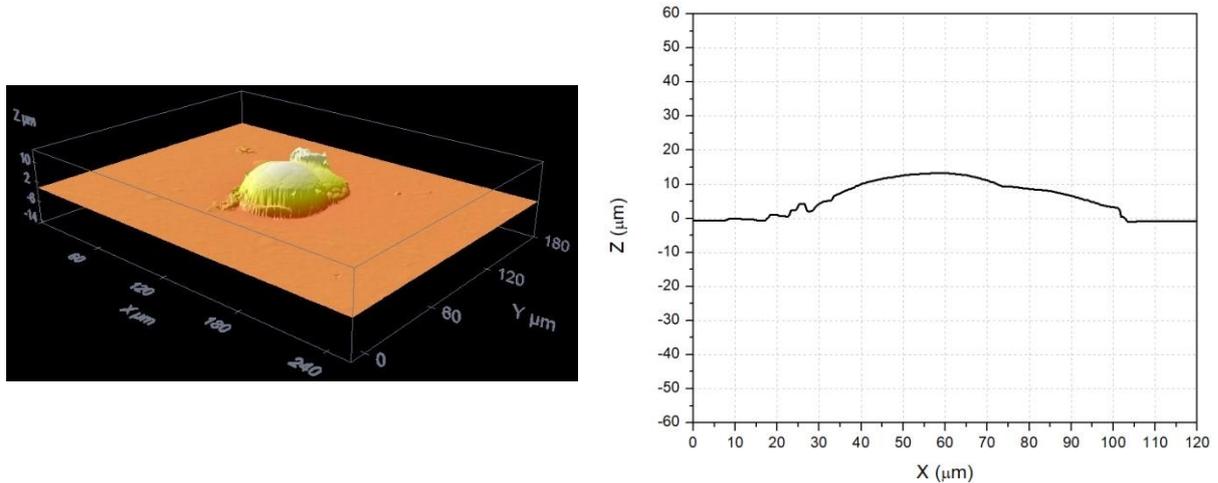
### 4.3. Análisis de la morfología de los defectos

Debido a que los defectos se asimilan a un círculo negro cuando se los examina con microscopio óptico, se utilizó un microscopio electrónico de barrido SEM para observar en detalle la morfología de los mismos. Este análisis revela la presencia de diferentes tipos de defectos en la superficie de los recubrimientos, entre los que se destacan, por su cantidad, los defectos tipo protuberancia, cuya forma se ve en la Figura 4-11 (izquierda). Se ha visualizado incluso que estos mismos defectos se agrupan en “islas” para formar defectos más grandes, tal como se muestra en la Figura 4-11 (derecha). Un análisis con EDS reveló que la composición de estos defectos es la misma que la del recubrimiento.



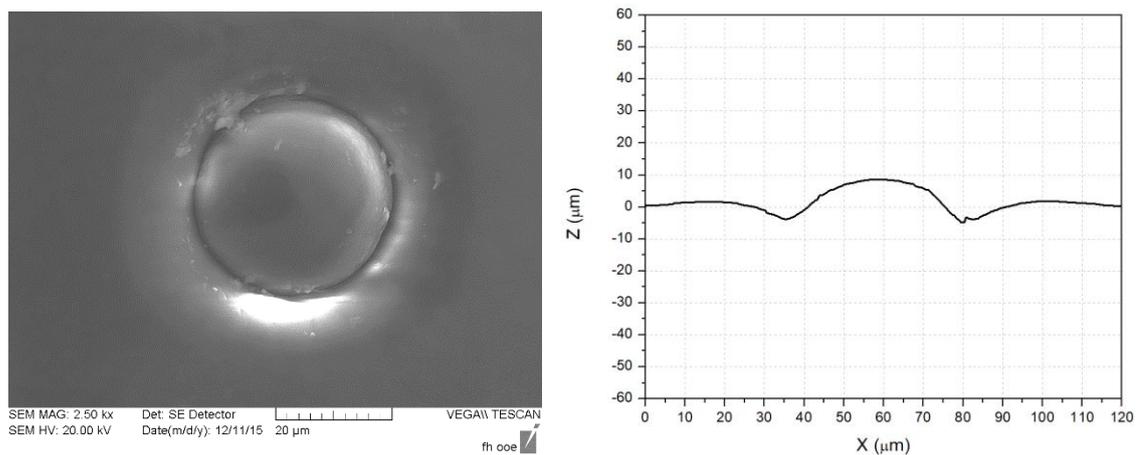
**Figura 4-11.** Morfología de defectos tipo protuberancia (izquierda) y formación de islas (derecha). Recubrimiento G sobre AISI 4140.

Estos defectos también fueron medidos con un microscopio confocal. En la Figura 4-12 se muestra el resultado del renderizado 3D y la medición del perfil de la protuberancia de la Figura 4-11 (izquierda). En su sección más larga, este defecto tiene una longitud de 80  $\mu\text{m}$ , y en su sección más corta unos 60  $\mu\text{m}$ ; su altura máxima es de 15  $\mu\text{m}$  por sobre la superficie, lo que representa un 35% del espesor del recubrimiento. Cabe destacar que este fue uno de los defectos más grandes que se ha encontrado en todas las muestras.



**Figura 4-12.** Renderizado 3D de un defecto tipo protuberancia y medición de la sección transversal en su eje más largo.

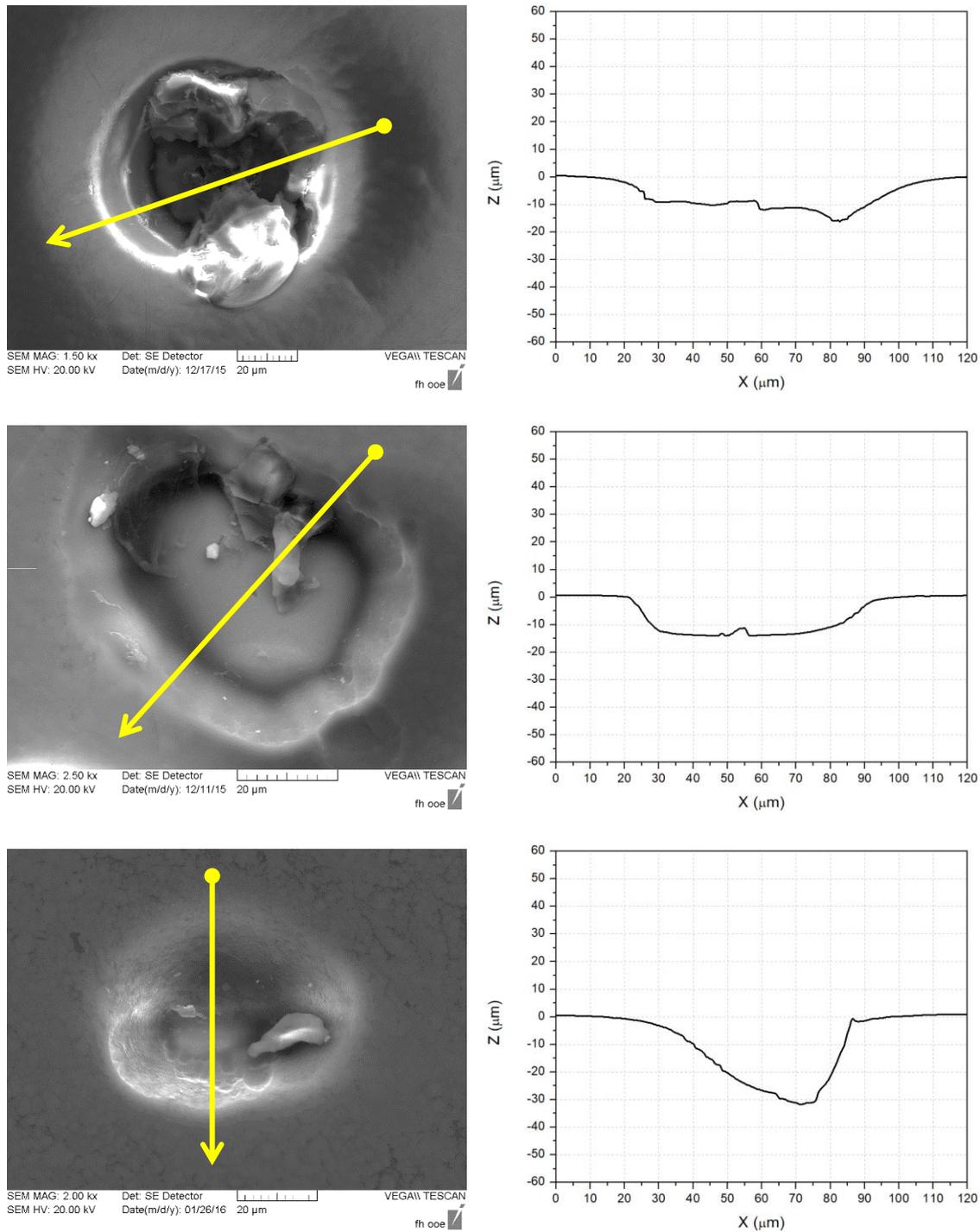
Particularmente en los recubrimientos del ensayo BT (baja temperatura de proceso, 400°C), se encontraron defectos reconocibles aún con microscopio óptico por su diferente morfología, y que no fueron hallados en otras condiciones de proceso. Estas protuberancias, como la que se muestra en la Figura 4-13, tienen la misma forma que las descritas anteriormente, pero poseen una suerte de “trincheras” que rodea completamente el defecto. Con el microscopio confocal fue posible realizar las mediciones pertinentes. La protuberancia tiene un diámetro de 45  $\mu\text{m}$  y el canal que la rodea, una profundidad máxima de 5  $\mu\text{m}$ , mientras que el defecto sobresale hasta un máximo de 10  $\mu\text{m}$  por encima de la superficie.



**Figura 4-13.** Defecto tipo protuberancia en el ensayo BT.

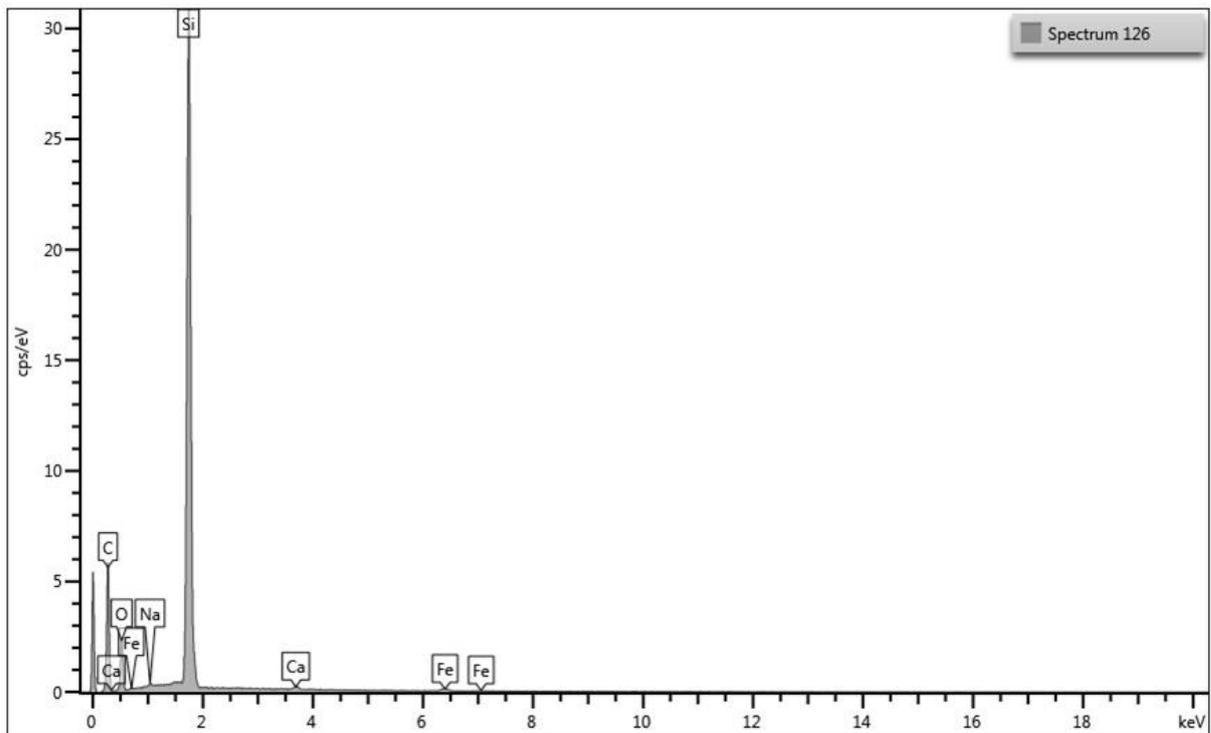
Por otro lado, se observaron agujeros, hoyos o pozos, como los mostrados en la Figura 4-14. Un análisis de la composición química de estos defectos determinó que pueden llegar hasta el sustrato, ya que en su interior se encontraron contenidos de hierro, lo que indica que el sustrato debe encontrarse por lo menos a 4  $\mu\text{m}$  de distancia, dependiendo de la intensidad

de la señal. Se realizaron las mediciones correspondientes con microscopio confocal, para intentar determinar la profundidad de penetración de estos agujeros, que representan fracciones de entre el 40% y el 90% del espesor del recubrimiento, con diámetros entre 50 y 80  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4-14.** Agujeros pasantes hasta el sustrato y sus correspondientes perfiles. (a) Recubrimiento G sobre AISI 4140. (b) Recubrimiento M sobre AISI 4140. (c) Recubrimiento NS sobre AISI D2

Con el análisis de composición química EDS, además de hierro se detectaron algunas impurezas de calcio, sodio, magnesio, cobre y aluminio en el fondo de estos huecos, como el de la Figura 4-14 (a), cuyo análisis composicional se muestra en la Figura 4-15. Se desconoce el origen de estas impurezas, aunque es posible que provengan del polvillo que naturalmente hay en el ambiente del laboratorio.



**Figura 4-15.** Análisis EDS de un hoyo en el recubrimiento G.

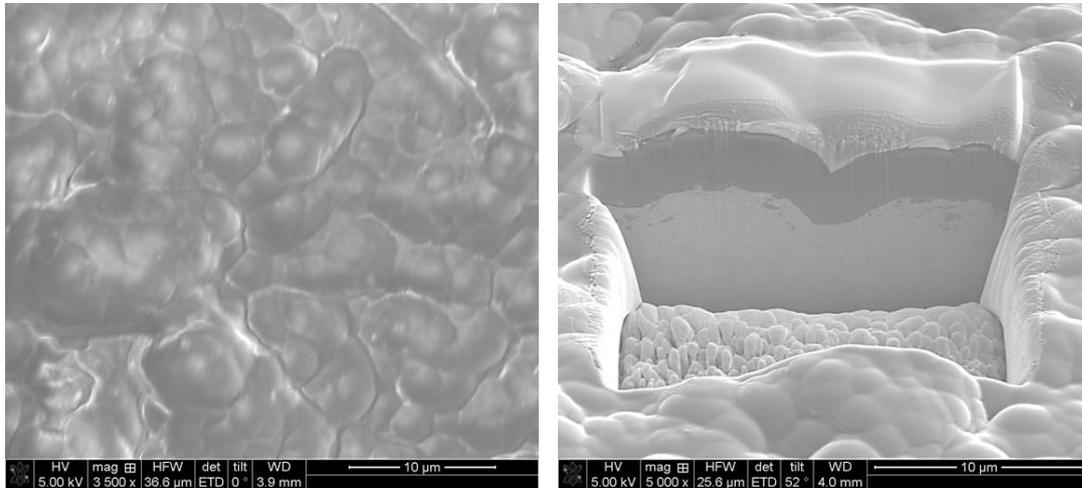
Cabe destacar que estos no fueron todos los defectos hallados, sino que se ha intentado hacer un resumen de los más comunes y representativos que están presentes en la superficie de todas las muestras con todos los recubrimientos DLC investigados en este trabajo.

#### 4.4. Mecanismo de crecimiento de los defectos

Utilizando un microscopio SEM/FIB, se realizaron cortes transversales en los defectos tipo protuberancia de las muestras con recubrimiento fino (4  $\mu\text{m}$ ), para poder observar la morfología subsuperficial de estos defectos y determinar su origen.

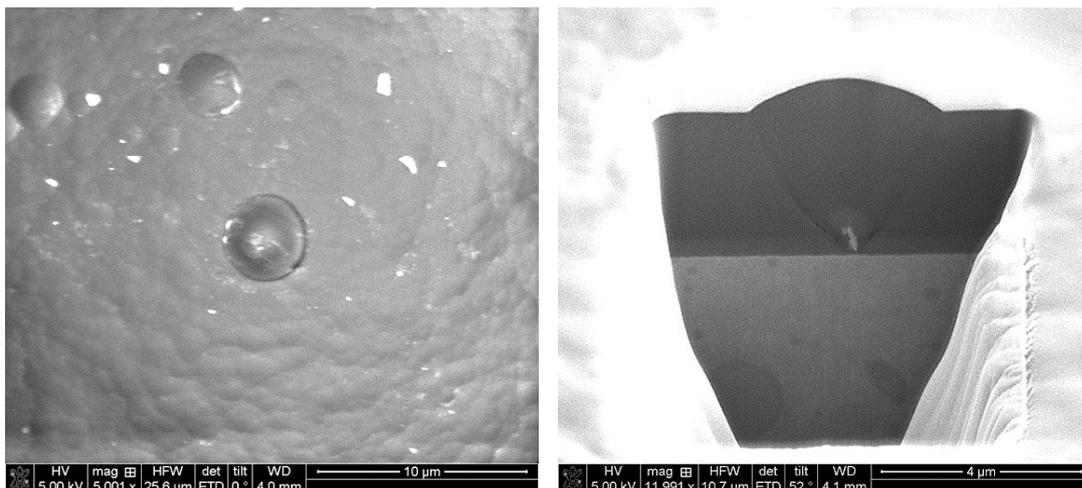
Se hallaron tres tipos de mecanismo de crecimiento de defectos. En el primer caso estudiado, correspondiente a la Figura 4-16, se nota claramente que el recubrimiento copia las imperfecciones que tiene la superficie de la muestra, por ejemplo, si esta tuviera porosidad o una alta rugosidad, como corresponde a la sección de la probeta que fue arenada. En el corte

se puede ver que el espesor de recubrimiento es constante, a pesar de las imperfecciones del sustrato.



**Figura 4-16.** Morfología subsuperficial caso I: El recubrimiento copia imperfecciones del sustrato. Ensayo F sobre AISI 4140.

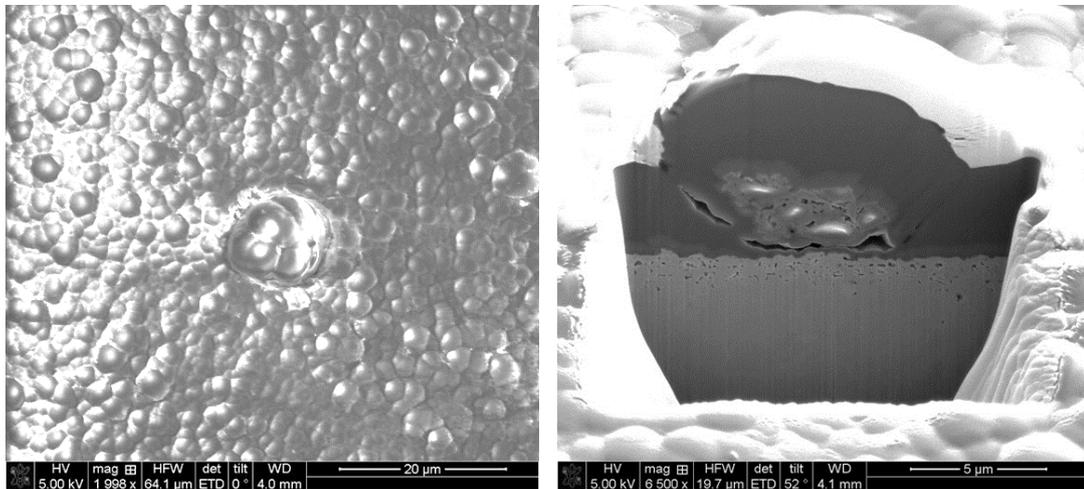
En la Figura 4-17, se muestra el segundo caso, donde se observa que pequeñas partículas de polvo se depositaron sobre el sustrato y actuaron como puntos de nucleación para el crecimiento de la película. Se pueden reconocer estos defectos con el microscopio porque tienen una circunferencia bien definida. En un análisis con EDX se comprueba que la composición química no cambia en el defecto ni en los alrededores. No se pudo determinar de qué material es la partícula.



**Figura 4-17.** Morfología subsuperficial caso II: partícula núcleo en el sustrato. Ensayo F sobre AISI D2.

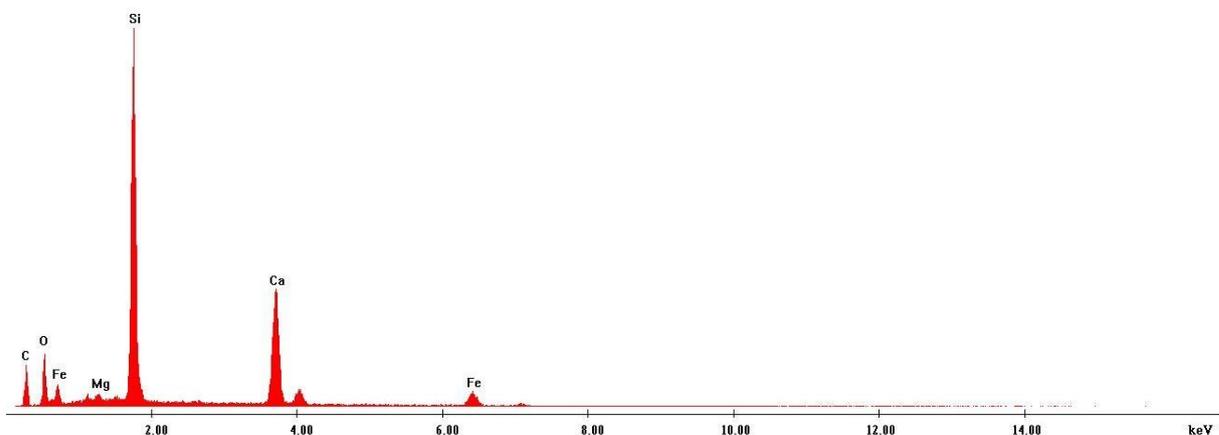
Por último, también se observaron defectos como el mostrado en la Figura 4-18, donde se han formado poros en el recubrimiento, y se depositaron impurezas sobre el *interla-*

yer de silicio. Particularmente este defecto mide 11  $\mu\text{m}$  de diámetro, con una altura de 4  $\mu\text{m}$  por sobre la superficie, es decir, duplica el espesor del recubrimiento en el punto más alto. Se puede reconocer al microscopio porque tiene bordes irregulares.



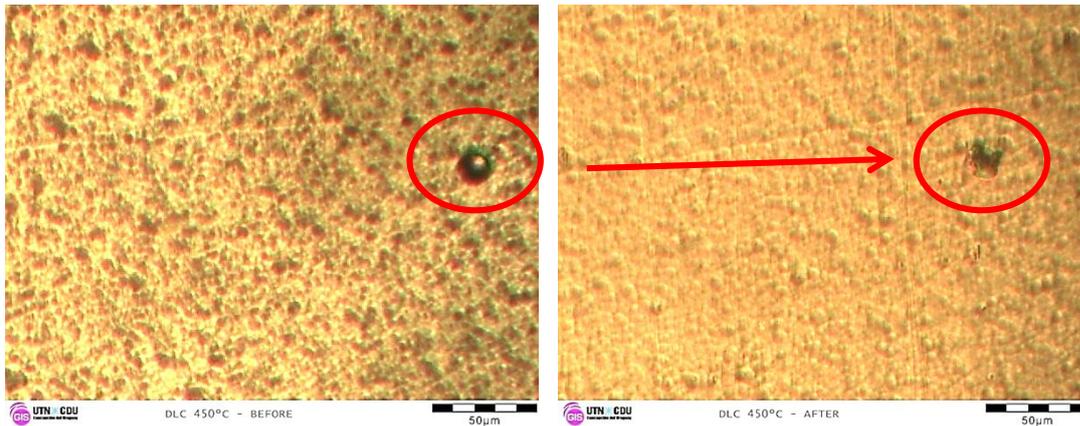
**Figura 4-18.** Morfología subsuperficial caso III: impurezas sobre el sustrato. Ensayo F sobre AISI 4140.

En un análisis con EDX de estos defectos se encontraron impurezas de calcio y aluminio, como se muestra en la Figura 4-19. La morfología subsuperficial que poseen y las impurezas encontradas en su interior, sugieren considerar como hipótesis que los defectos encontrados como huecos pasantes en el examen con SEM (mostrados en la sección anterior) hayan sido anteriormente protuberancias, que se desprendieron por la acción de una fuerza externa. Esta hipótesis también se podría aplicar para el segundo caso, debido al soporte débil de la nucleación y a la forma en que parecen interactuar las paredes del defecto y del recubrimiento, que se asemejan a la una unión metálica por soldadura.



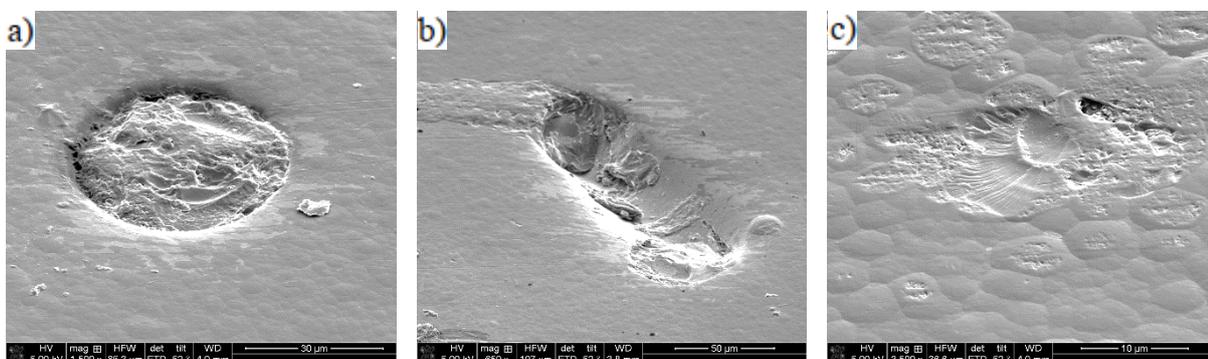
**Figura 4-19.** Análisis EDX del caso III.

Para comprobar esta hipótesis, se simuló la aplicación de una fuerza mecánica externa que pudiera causar el desprendimiento de las protuberancias, lijando las muestras del ensayo G. En la Figura 4-20 se observa que, donde antes hubo un defecto de este tipo, se creó un hueco luego de que la muestra fuera lijada con papel de lija de granulometría #1000. El proceso se repitió con otras muestras, en las que se encontró un comportamiento similar.



**Figura 4-20.** Micrografía previa y posterior al lijado con #1000.

Cuando se observan estas muestras con SEM, se revela que hay daño en las protuberancias luego del lijado, pero no se aprecia desprendimiento del recubrimiento hasta el sustrato. En la Figura 4-21 (a) se ve un defecto de unos 40 µm de diámetro, cuyo domo ha sido desbastado, pero no así la protuberancia entera, por lo que no se llegó al sustrato. En cambio, en la Figura 4-21 (b) se ve una “isla de protuberancias”, la mitad de la cual fue desprendida completamente, y aun así no se observa que se haya alcanzado el sustrato. Por último, la Figura 4-21 (c) corresponde a un área más rugosa, donde se visualiza desbaste y aplanamiento en la parte superior de las protuberancias, junto con el desprendimiento de un defecto que ocasionó una falla adhesiva en la superficie del recubrimiento.



**Figura 4-21.** Imágenes SEM de defectos desprendidos por lijado. (a) Protuberancia desprendida. (b) Isla de protuberancias. (c) Varios defectos aplastados y desprendidos.

Estos resultados llevan a considerar que la hipótesis es posible y que los defectos tipo protuberancia que sobresalen a mayor altura de la superficie del recubrimiento pueden ser arrancados por la debilidad de su fijación al resto de la película, aunque no llegando siempre hasta la raíz en el sustrato.

## 4.5. Tribología

Como se describió en el capítulo anterior, se realizaron los ensayos de Pin-On-Disk sobre las muestras en todas las condiciones de recubrimiento, pero con una sola condición de rugosidad. Estos se llevaron a cabo en un ambiente seco ( $H_R$  19%) a 25°C de temperatura.

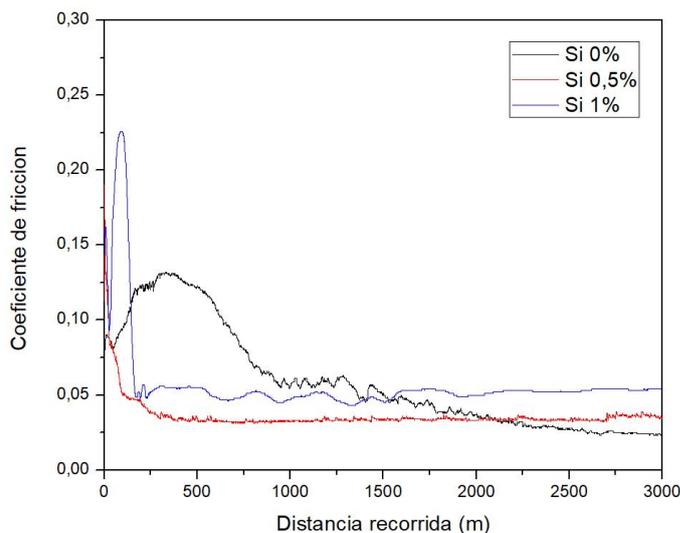
El coeficiente de fricción promedio fue de 0,035, un valor 20 veces inferior al de un acero pulido. La tasa de desgaste promedio fue de  $0,75 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ .

### 4.5.1. Fricción

Para todas las condiciones de recubrimiento utilizadas en este trabajo, el coeficiente de fricción siempre fue muy bajo, menor a 0,1. Estos son valores muy inferiores a los de otros recubrimientos comerciales como nitruro de titanio, e incluso comparados con los reportados para otros DLC obtenidos por procesos similares.

Se pudo apreciar una variación mínima del coeficiente de fricción de estado estable para los recubrimientos con diferente contenido de silicio, como se observa en la Figura 4-22, donde la película NS (Si 0%) obtuvo un valor final de 0,025; el ensayo G (Si 0,5%), un coeficiente de 0,035, y el AS (Si 1%) fue el mayor con una fricción de 0,054, es decir, que se incrementó la fricción con el aumento del dopaje con silicio. También existe una diferencia en el arranque de cada ensayo, momento en el que se reportaron los valores más altos. Con la variación del material del sustrato no se encontraron diferencias en el comportamiento tribológico, debido a que el espesor del recubrimiento es lo suficientemente grueso para no interferir en el sistema del deslizamiento.

En cuanto a la variación de la temperatura del proceso, si bien el coeficiente de fricción de estado estable es el mismo para los tres casos, el arranque del ensayo muestra algunas diferencias, con picos más altos en la muestra AT (550°C), disminuyendo a medida que baja la temperatura de deposición, con el pico más bajo en los recubrimientos BT (400°C), aunque luego de los primeros 100 m de deslizamiento tienden a los mismos valores.



**Figura 4-22.** Coeficiente de fricción en las muestras recubiertas con diferente contenido de silicio. (Substrato AISI 4140).

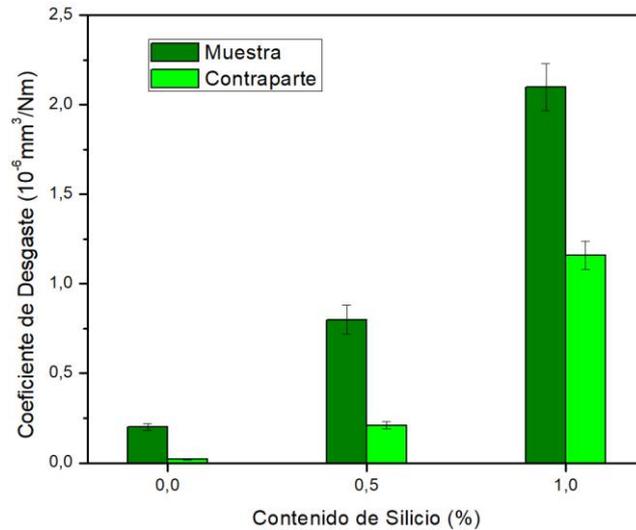
La principal diferencia en el coeficiente de fricción, entonces, se encuentra en el inicio del proceso de desgaste, donde el sistema comienza a funcionar como conjunto, barriendo primero los picos e imperfecciones de la muestra, lo que está relacionado con la rugosidad de la superficie. También influye la formación del contacto superficie-contraparte, hasta que el sistema se estabiliza y el desgaste se realiza de forma más pareja.

#### 4.5.2. Desgaste

Se encontró incidencia de tres parámetros del recubrimiento en la tasa de desgaste: el contenido de silicio, el espesor de recubrimiento y la temperatura de deposición. En los apartados siguientes, se analizarán estos resultados en detalle.

##### 4.5.2.1. Contenido de silicio

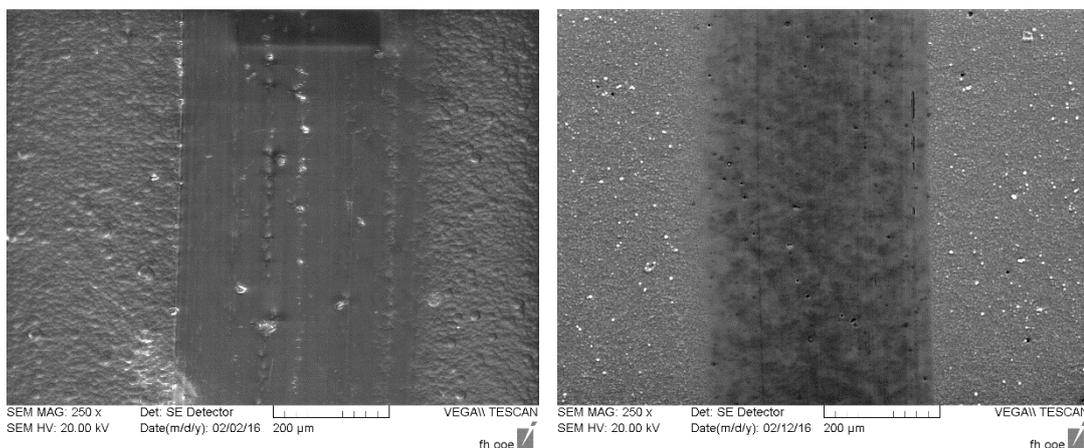
En la Figura 4-23, se muestra la tasa de desgaste de los recubrimientos con diferente contenido de silicio, correspondientes a los ensayos NS (Si 0%), G (Si 0,5%) y AS (Si 1%), en los cuales se observa una incidencia de este parámetro en el comportamiento tribológico, puesto que la muestra NS tiene una tasa de desgaste muy pequeña, que se incrementa a medida que aumenta el dopaje con silicio, llegando a un valor 10 veces superior en la muestra AS. Este comportamiento está correlacionado con el del coeficiente de fricción, que también mostró valores mayores para el recubrimiento con más alto contenido de silicio.



**Figura 4-23.** Coeficiente de desgaste para muestras con diferente contenido de silicio. (Substrato: AISI 4140).

#### 4.5.2.2. Espesor de recubrimiento

Para analizar el comportamiento del desgaste en los diferentes espesores de recubrimiento, en la Figura 4-23 se muestran micrografías SEM de la huella de Pin-On-Disk en los recubrimientos G y F. La tasa de desgaste para el ensayo fino fue de  $0,5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , mientras que para el grueso fue de  $0,8 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . Si bien la diferencia es mínima, en las imágenes se puede apreciar un mayor daño en el recubrimiento grueso. Esto puede ser atribuido a la mayor presencia de defectos en esta película, lo que finalmente es una diferencia de rugosidad entre ambas superficies.



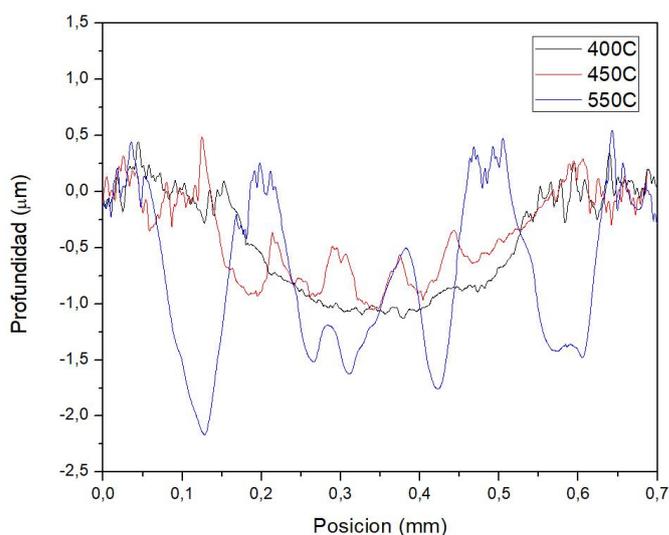
**Figura 4-24.** Imágenes SEM de la huella de desgaste. Recubrimiento grueso (izquierda) y recubrimiento fino (derecha).

Esta diferencia de rugosidad podría explicar el comportamiento de la variación del espesor de recubrimiento en el comienzo del ensayo de desgaste, ya que se requiere más distancia de deslizamiento (o tiempo de ensayo) para barrer con los picos de la superficie cuando ésta es más rugosa, lo que lleva a un coeficiente de fricción más elevado durante el inicio.

#### 4.5.2.3. Temperatura de proceso

Cuando se estudia el desgaste de las muestras recubiertas a distintas temperaturas, se observa un comportamiento diferente a medida que ésta se incrementa, dado que la película BT (400°C) presenta una tasa de desgaste de  $0,7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , mientras que en la G (450°C) es de  $0,8 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  y aumenta aún más hasta  $1,1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  en el recubrimiento AT (550°C). Si bien el coeficiente de fricción en estos casos fue similar, presentó variaciones en el arranque.

En la Figura 4-25, se muestran los perfiles de las huellas de desgaste en estos recubrimientos, que fueron obtenidos por medio de microscopía confocal. Si bien la muestra BT tiene un perfil regular, las muestras depositadas a mayor temperatura muestran picos o canales de diferente ancho y profundidad, destacando que el área desgastada registra valores más altos en la película de alta temperatura, con picos que penetran hasta  $2 \mu\text{m}$  de profundidad, pero con algunas secciones que se conservan a la altura de la superficie original del recubrimiento.



**Figura 4-25.** Perfil de las huellas de desgaste para los recubrimientos a diferente temperatura. (Substrato AISI 4140).

Este fenómeno se podría explicar por la formación de regiones cristalinas con mayor cantidad de uniones  $\text{sp}^3$  en el DLC cuando aumenta la temperatura de deposición. Estas regio-

nes resultan más duras y están mezcladas de forma no homogénea con otras áreas que poseen menor cantidad de uniones  $sp^3$  y que, por lo tanto, son mucho más blandas, provocando que el mecanismo de desgaste sea desparejo en la superficie de la muestra, con secciones que se desgastan mucho más que otras. Incluso es posible que alguna de estas partes más duras se haya desprendido del recubrimiento y adherido a la contraparte, formando un sistema de desgaste más agresivo para las partes más blandas, lo que explicaría el mayor desgaste.

También es interesante analizar qué sucede con la contraparte en estos casos, ya que complementa la información del sistema tribológico. En la Figura 4-26, se muestran micrografías del área de la bolilla de acero que estuvo en contacto con la superficie de la probeta, donde se muestra un desgaste cada vez mayor a medida que aumenta la temperatura de deposición del recubrimiento. Se puede apreciar el mismo acabado irregular con picos y canales que se obtuvo en el perfil de las muestras G y AT, pero con un desgaste excesivo en la muestra de alta temperatura, que en medidas de volumen es unas 20 veces mayor que el de la muestra G, lo que contribuye a la teoría de la formación de regiones más duras en el recubrimiento a medida que aumenta la temperatura.

Cabe destacar que el acero utilizado en la contraparte (100Cr6, mismo material que las bolillas de rodamiento), resultó muy blando para esta última parte del análisis. Se hubiesen logrado otros resultados con una bolilla más dura, por ejemplo, de alúmina.



**Figura 4-26.** Desgaste en la contraparte del ensayo de recubrimientos depositados a diferente temperatura (a) 400°C, (b) 450°C y (c) 550°C.

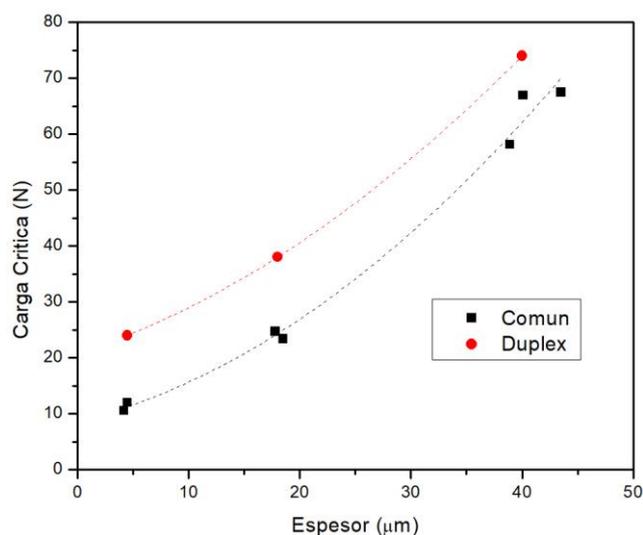
#### 4.6. Adhesión

Dentro de los ensayos de adhesión del recubrimiento, se realizaron dos tipos: por un lado, el *scratch test* con carga variable; y por otro, la indentación Rockwell C, que también ofrece resultados de la tenacidad a la fractura de la película.

#### 4.6.1. Scratch Test

Fueron ensayadas mediante *scratch test* las muestras con diferentes espesores de recubrimiento. Como se esperaba, y acorde al reporte de otros autores [38], la capacidad de carga del DLC aumentó con el espesor del film, como se muestra en el gráfico de la Figura 4-27, llegando hasta 65 N para el recubrimiento grueso, muy por encima de los valores promedios de otros recubrimientos comerciales, como el nitruro de titanio obtenido por PVD.

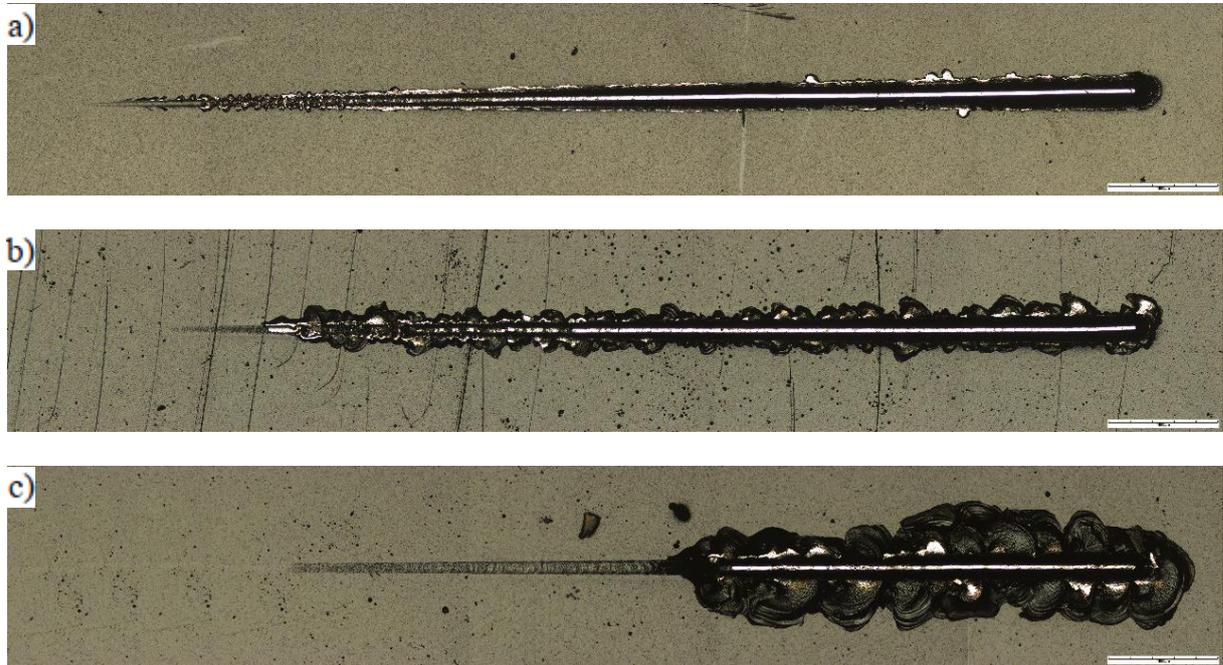
Es posible mejorar aún más la adhesión si se realiza un endurecimiento del acero base antes de depositar el DLC. En este trabajo se efectuó previamente un proceso de nitruración iónica en algunas muestras, lo que es conocido como tratamiento *dúplex*. La nitruración provee de un gradiente de dureza en el sustrato, lo que mejora la interface. Como se puede ver en la Figura 4-27, la capacidad de carga aumentó para todos los espesores de recubrimiento en las muestras con tratamiento *dúplex*.



**Figura 4-27.** Carga crítica  $L_{C2}$  para recubrimiento común y *dúplex* sobre AISI 4140.

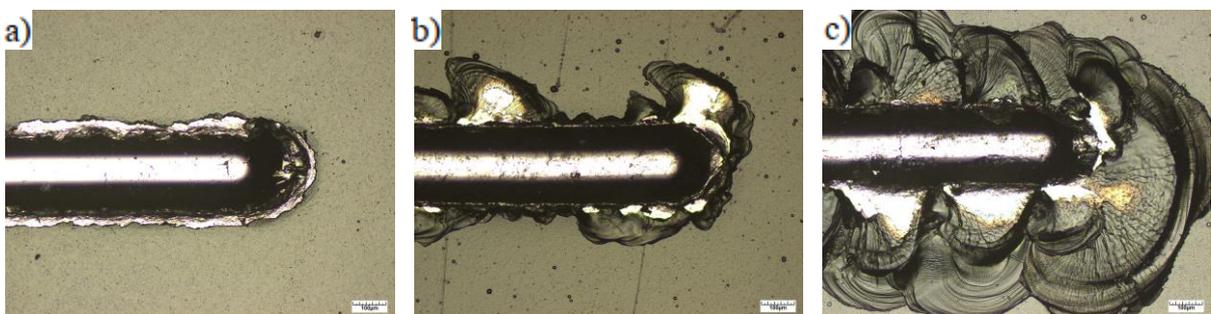
Para analizar los diferentes tipos de falla de adherencia en los ensayos realizados, se tomaron micrografías de las huellas de *scratch*, que se muestran en la Figura 4-28. En el recubrimiento fino ( $4 \mu\text{m}$ ), no es posible identificar el inicio del *cracking* (lo que sería la carga crítica  $L_{C1}$ ), y el punto donde se comienza a ver el sustrato metálico, que corresponde al rompimiento del recubrimiento (carga crítica  $L_{C2}$ ), ocurre en los primeros milímetros de la huella. En cambio, los recubrimientos más gruesos muestran un comportamiento casi elástico en los primeros tramos del recorrido, seguido de una sección de *cracking* (cada vez más larga a medida que aumenta el espesor de la capa), hasta que el recubrimiento rompe en forma de

escamas delaminadas al llegar a la carga crítica  $L_{C2}$ . Si bien la rotura parece ser mayor en el recubrimiento grueso, éste soporta entre 3 y 6 veces más carga que los otros dos.



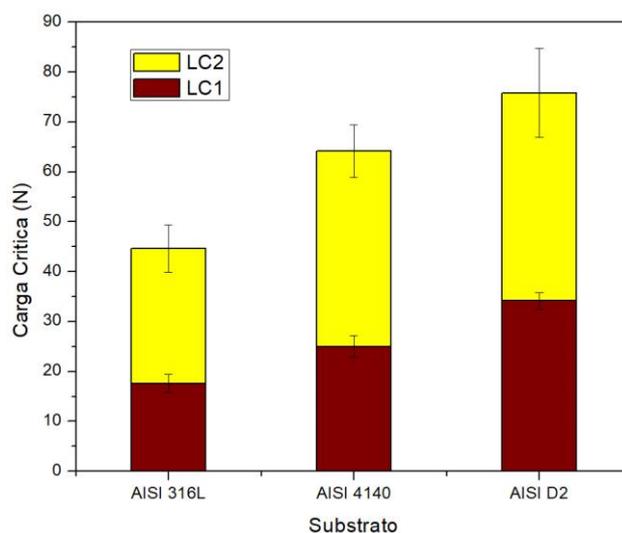
**Figura 4-28.** Micrografías de las huellas de *scratch test*. (a) Recubrimiento fino. (b) Recubrimiento mediano. (c) Recubrimiento grueso.

En la Figura 4-29, se muestra un detalle del final de cada *scratch*. En el recubrimiento mediano ( $20\ \mu\text{m}$ ) y grueso ( $40\ \mu\text{m}$ ) se puede apreciar el desprendimiento en forma de escamas, que se producen debido a las altas tensiones de corte generadas en el contacto puntual entre el recubrimiento y el indentador de diamante. Si bien el a-C:H:Si es lo suficientemente elástico como para absorber estas tensiones (por su alto contenido de uniones  $\text{sp}^2$  y de hidrógeno), cuando el punto máximo se da en la interface substrato-recubrimiento, el desprendimiento es catastrófico.



**Figura 4-29.** Micrografías del final de las huellas de *scratch test*. (a) Recubrimiento fino. (b) Recubrimiento mediano. (c) Recubrimiento grueso.

A continuación, se muestra un gráfico comparativo de la carga crítica para el recubrimiento G con diferentes metales como sustrato. Se puede observar una variación acorde a la dureza base del material (ver en Tabla 3-2) para ambas cargas críticas, debido a que la adhesión y la capacidad de carga del recubrimiento mejoran con la dureza de la superficie sobre la cual es depositado.

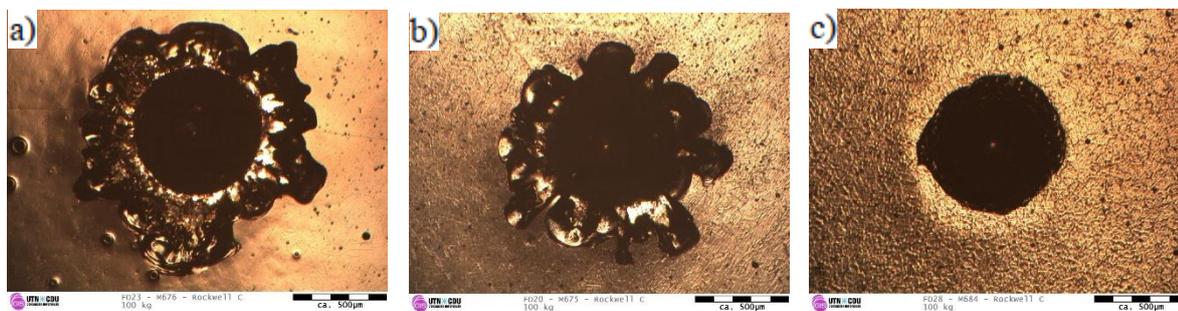


**Figura 4-30.** Cargas críticas para el recubrimiento G en diferentes sustratos.

#### 4.6.2. Indentación Rockwell C

Se realizaron ensayos de indentación Rockwell C, cuyos resultados pueden ser usados para estudiar la tenacidad a la fractura del recubrimiento.

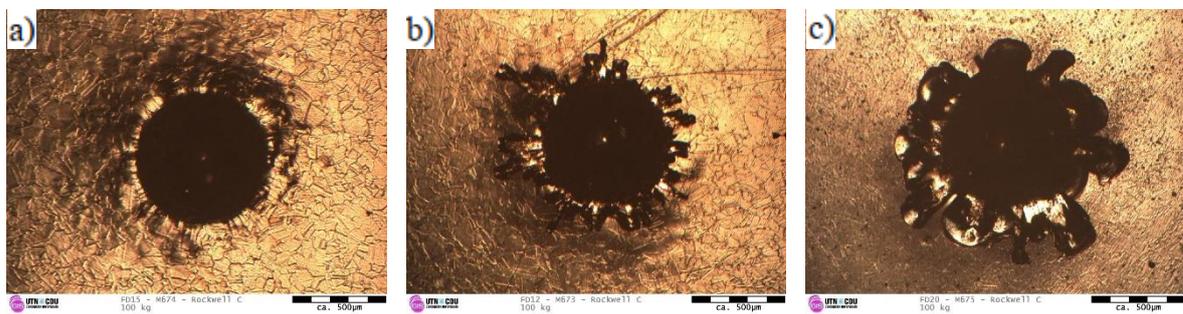
En la Figura 4-31, se muestran los resultados de la aplicación de una carga de 100 kg por 10 segundos, para los recubrimientos depositados a diferentes temperaturas, correspondientes a los ensayos BT (400°C), G (450°C) y AT (550°C).



**Figura 4-31.** Indentación Rockwell C. (a) Recubrimiento BT. (b) Recubrimiento G. (c) Recubrimiento AT.

De acuerdo con el criterio estándar de la norma VDI 3198, sólo las muestras del ensayo AT tuvieron un rendimiento aceptable, mientras que a menor temperatura de deposición el resultado fue empeorando. En otras palabras, a mayor temperatura de proceso, mayor resistencia a la fractura por parte del recubrimiento.

En la Figura 4-32, se muestra el caso de recubrimientos a temperaturas menores, ya que los recubrimientos F, M y G fueron realizados a 450°C. Se obtuvo un buen resultado de adhesión solamente en el recubrimiento fino, mientras que en los otros dos se puede observar la delaminación del film alrededor de la zona de la indentación.



**Figura 4-32.** Indentación Rockwell C. (a) Recubrimiento fino. (b) Recubrimiento mediano. (c) Recubrimiento grueso.

En general, se puede decir que el DLC tiene tendencia a delaminar en capas por una falla de cohesión. La rotura se produce desde abajo hacia arriba, posiblemente comenzando desde las capas cercanas al sustrato (como se ha discutido en el caso de la adhesión con las máximas tensiones de corte en la interface), el cual no soporta la deformación elásticamente como el recubrimiento, por lo que se deforma y le quita el sustento a la película, que finalmente se rompe en capas y se despega del sustrato.



## 5. CONCLUSIONES

Este ha sido un trabajo de investigación aplicada, utilizando el método científico para lograr ampliar la frontera del conocimiento en ingeniería de superficies, particularmente para los recubrimientos en base carbono o DLC, de tipo carbono amorfo hidrogenado dopado con silicio, cuya notación química es a-C:H:Si.

El primer paso del proceso de esta investigación fue un estudio exhaustivo del conocimiento disponible sobre el tema, para luego realizar la parte experimental, que comenzó con la preparación y recubrimiento de las muestras, continuó con los ensayos y caracterización de las películas obtenidas, para finalizar con el análisis de los resultados. En este capítulo, se expone un resumen de los resultados obtenidos y las características más destacables que se han desarrollado en este manuscrito.

### 5.1. Síntesis de resultados

La cantidad de defectos en los recubrimientos DLC estudiados están ligados a la posición de la muestra en el interior del reactor, la temperatura de proceso, el contenido de silicio y el espesor de recubrimiento. Se propone como hipótesis que la formación de defectos está relacionada con la conductividad del recubrimiento, que aumenta con el espesor y disminuye con la temperatura, dado que a mayor temperatura el recubrimiento tiene mayor conductividad; sucede algo similar con el silicio, ya que, a mayor dopaje, se vuelve menos conductor.

La morfología más común de defecto encontrada es la protuberancia. Se observaron también agujeros que llegan hasta el sustrato y que podrían haber sido causados por la remoción de las protuberancias.

En tribología, el DLC presenta un comportamiento excepcional con coeficiente de fricción promedio de 0,035, que se incrementa levemente con un mayor contenido de silicio, mientras que la temperatura de deposición y el espesor del film influyen en el coeficiente solamente al inicio del deslizamiento. El sustrato no tuvo incidencia en el comportamiento tribológico debido al grosor del recubrimiento. La tasa de desgaste también resultó muy baja, pero se ve afectada en gran medida por el contenido de silicio y por la presencia de defectos en la superficie, que deben ser barridos en el inicio del ensayo. Una mayor temperatura de proceso hizo que el recubrimiento forme regiones con mayor cantidad de uniones  $sp^3$ , que son

más duras y podrían haberse desprendido, generando más desgaste en el recubrimiento y en la contraparte.

En cuanto a la adhesión, resultó mejor cuanto más grueso fue el recubrimiento y en las muestras con tratamiento *dúplex*. La dureza base del sustrato también incide en la adhesión. La falla parece peor en los recubrimientos más gruesos, sin embargo, se da a una mayor carga crítica. Para las películas depositadas a mayor temperatura, se observó una mejor tenacidad a la fractura del recubrimiento.

## 5.2. Grado de cumplimiento de los objetivos

Los objetivos han podido cumplirse en su totalidad, debido a que, a lo largo de este trabajo, se ha recolectado información sobre los recubrimientos DLC, se han logrado depositar con diferentes parámetros en diferentes sustratos, lo que permitió estudiar la formación de defectos en varias condiciones. Luego, con la tecnología FIB y en base a algunas hipótesis, se pudieron comprender los mecanismos de crecimiento de estos defectos. Por último, se ensayaron las propiedades mecánicas y tribológicas del DLC para los diferentes sustratos y parámetros del proceso de deposición.

## 5.3. Valoración de resultados

Los resultados obtenidos en este proyecto de investigación son relevantes desde el punto de vista científico. Como se mostró en la revisión de antecedentes, si bien existen muchas publicaciones sobre los recubrimientos en base carbono tipo DLC, aumentando en cantidad e importancia año a año, se encontraron pocos trabajos sobre los defectos superficiales y su influencia en las buenas propiedades de estos recubrimientos. En este proyecto se ha llevado a cabo una tarea de investigación sólida, con buenos fundamentos, con el fin de ampliar la frontera del conocimiento científico en estos temas. Se han presentado trabajos en tres congresos y ha sido aceptado un artículo en una revista.

Desde el punto de vista tecnológico, los resultados obtenidos destacan la calidad del recubrimiento logrado y sus excelentes propiedades en casi todos los sentidos, con su bajísimo coeficiente de fricción y su posible utilización en ambientes agresivos, a la vez que presentan una buena adherencia. Ha quedado demostrado que es posible lograr un film protector de muy buena calidad utilizando equipos más económicos y amigables con el ambiente.

Por otro lado, estos resultados son de transferencia inmediata a las empresas que realicen recubrimientos DLC con esta tecnología, principalmente la firma Rübige GmbH & Co. KG de Wels, Austria, que trabaja constantemente en conjunto con la FH-OOE, y comercializa estos recubrimientos y los reactores que los producen. En nuestro país, la transferencia directa resultaría para la empresa IONAR S.A., una pyme de base tecnológica que realiza investigaciones en forma conjunta con el GIS, y se encuentra desarrollando un equipo que permita realizar recubrimientos de este tipo para poder ser la primera empresa argentina que los ofrezca en el mercado nacional.

#### **5.4. Perspectivas futuras**

Si bien se da por finalizado este trabajo para cumplir con el Proyecto Final de Carrera, la línea de investigación propuesta podría continuar para cubrir otros aspectos que no se han tenido en cuenta, ya sea por tiempo de ejecución o por el límite mismo que fue establecido en los alcances de este proyecto.

En el estudio de los defectos en el recubrimiento, se deberá buscar si existen otras condiciones experimentales que afecten a la formación de los mismos, como realizar menores variaciones en contenido de silicio, temperatura de deposición y espesor de recubrimiento, para obtener datos más precisos. También podrían incluirse diferentes métodos de limpieza, tanto de las muestras antes de recubrirlas, como del equipo luego del proceso.

Además del dopado con silicio, es factible utilizar diferentes elementos para conferirle al DLC distintas propiedades, como ha sido desarrollado en el Marco Teórico. Una posible investigación en el futuro podría cubrir este aspecto, examinando la incidencia de diferentes dopantes en la generación de defectos y propiedades mecánicas del DLC.

Hoy en día, la ingeniería de superficies apunta al desarrollo de los recubrimientos multicapas, para combinar las buenas propiedades de varias películas. Por lo tanto, cabría estudiar el comportamiento de estos DLC cuando sean depositados en multicapas en conjunto con otros recubrimientos.

Un aspecto fundamental, que está siendo investigado actualmente, es el comportamiento a la corrosión del recubrimiento, para determinar si los defectos tienen incidencia en este aspecto. Debido a que el DLC es utilizado, entre otras funciones, para proteger al substra-

to en condiciones agresivas, es necesario conocer si esta característica se ve comprometida por la formación de defectos en su superficie.

## REFERENCIAS

- D. B. Chalk, "Classification and Selection of Cleaning Processes," in *Surface Engineering (ASM Handbook)*, Ohio, ASM International, 1994, pp. 13-184.
- R. C. Tucker, "Thermal Spray Coatings," in *Surface Engineering (ASM Handbook)*, Ohio, ASM International, 1994, pp. 1446-1471.
- S. H. Avner, *Introducción a la metalurgia física (2da Edición)*, Nueva York: McGraw-Hill, 1988.
- D. Pye, *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*, Ohio: ASM International, 2003.
- P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo and E. Broitman, "Microstructural and topographical studies of DC-pulsed plasma nitrided AISI 4140 low-alloy steel," *Surface & Coatings Technology*, no. 200, pp. 2391-2397, 2005.
- IONAR S.A., "Ionar," 2009. [Online]. Available: <http://www.ionar.com.ar/>. [Accessed Abril 2018].
- J.-H. Park and T. S. Sudarshan, *Chemical Vapor Deposition*, Ohio: ASM International, 2001.
- Rübig GmbH & Co KG, "Technologieführer bei Wärmebehandlungen," Rübig Österreich, 2018. [Online]. Available: <https://www.rubig.com/>. [Accessed Abril 2018].
- H. O. Pierson, "Chemical Vapor Deposition of Nonsemiconductor Materials," in *Surface Engineering (ASM Handbook)*, Ohio, ASM International, 1994, pp. 1471-1488.
- P. K. Tedrow, "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition," in *Surface Engineering (ASM Handbook)*, Ohio, ASM International, 1994, pp. 1523-1535.
- R. Birney, F. Placido and J. Kavanagh, "Characterisation and Comparison of Diamond-Like Carbon Thin Films Deposited by RF-PECVD and Pulsed-DC Hollow Cathode PECVD," in *Society of Vacuum Coaters: 54th Annual Technical Conference Proceedings*, Chicago, 2011.

- Sutton Tools, "Surface Technology Coatings," NetON, 2017. [Online].
- 12] Available: <http://www.surftech.com.au/>. [Accessed Abril 2018].
- D. M. Mattox, "Vacuum Deposition, Reactive Evaporation, and Gas
- 13] Evaporation," in *Surface Engineering (ASM Handbook)*, Ohio, ASM International, 1994, pp. 1571-1605.
- D. M. Mattox, "Ion Plating," in *Surface Engineering (ASM Handbook)*, Ohio,
- 14] ASM International, 1994, pp. 1626-1647.
- D. M. Sanders, J. W. Glaser and S. Falabella, "Arc Deposition," in *Surface*
- 15] *Engineering (ASM Handbook)*, Ohio, ASM International, 1994, pp. 1673-1679.
- S. L. Rohde, "Sputter Deposition," in *Surface Engineering (ASM Handbook)*,
- 16] Ohio, ASM International, 1994, pp. 1605-1625.
- J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon," *Materials Science and*
- 17] *Engineering*, no. 37, pp. 129-281, 2002.
- C. Donnet and A. Erdemir, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, New York: Springer, 2008.
- F. Cemin, C. Boeira and C. Figueroa, "On the understanding of the silicon-
- 19] containing adhesion interlayer in DLC deposited on steel," *Tribology International*, no. 94, pp. 464-469, 2016.
- E. Dalibon, D. Heim, C. Forsich and S. Brühl, "Mechanical behavior of nitrided
- 20] 316L austenitic stainless steel coated with a:C-H-Si," *Procedia Materials Science*, no. 9, pp. 163-170, 2015.
- A. Grill, "Diamond-like Carbon: state of the art," *Diamond and Related*
- 21] *Materials*, no. 8, pp. 428-434, 1999.
- Elsevier B.V., "Science Direct," RELX Group, 2018. [Online]. Available:
- 22] <https://www.sciencedirect.com/>. [Accessed Mayo 2018].
- S. Aisenberg and R. Chabot, "Ion-Beam Deposition of Thin Films of
- 23] Diamondlike Carbon," *Journal of Applied Physics*, no. 42, 1971.

- 24] J. Robertson, "Properties of diamond-like carbon," *Surface and Coatings Technology*, no. 50, pp. 185-203, 1992.
- D. Hofmann, S. Kunkel, K. Bewilogua and R. Wittorf, "From DLC to Si-DLC  
25] based layer systems with optimized properties for tribological applications," *Surface & Coatings Technology*, no. 215, pp. 357-363, 2013.
- P. Radi, F. Marciano, D. Lima-Oliveira, L. Santos, E. Corat and V. Trava-  
26] Airoidi, "Influence of crystalline diamond nanoparticles on diamond-like carbon friction behavior," *Applied Surface Science*, no. 257, pp. 7387-7393, 2011.
- H. Kovacia, A. F. Yetimb, Ö. Baranc and A. Çelik, "Tribological behavior of  
27] DLC films and duplex ceramic coatings under different sliding conditions," *Ceramics International*, no. 44, pp. 7151-7158, 2018.
- V. Trava-Airoidi, L. Bonetti, G. Capote, J. Fernandes, E. Blando, R. Hübler, P.  
28] Radi, L. Santos and E. Corat, "DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge," *Thin Solid Films*, no. 516, pp. 272-276, 2007.
- M. A. Al Mamuna, H. Furutaa and A. Hattaa, "Pulsed DC plasma CVD system  
29] for the deposition of DLC films," *Materials Today Communications*, no. 14, pp. 40-46, 2018.
- A. Erdemir, O. Eryilmaz, I. Nilufer and G. Fenske, "Effect of source gas  
30] chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films," *Diamond & Related Materials*, no. 9, pp. 632-637, 2000.
- F. Marciano, F. Bonetti, D. Lima-Oliveira, C. Mello, M. Ueda, E. Corat and V.  
31] Trava-Airoidi, "Characterization of crystalline diamond incorporated diamond-like carbon films," *Diamond & Related Materials*, no. 19, pp. 1139-1143, 2010.
- O. C.A.G.S., M. Stein, E. Saito, H. Zanin, L. Vieira, L. Raniero and V. Trava-  
32] Airoidi, "Effect of gold oxide incorporation on electrochemical corrosion resistance of diamond-like carbon," *Diamond & Related Materials*, no. 53, pp. 40-44, 2015.
- A. Bueno, J. Solis, H. Zhao, C. Wang, T. Simõesa, M. Bryant and A. Neville,  
33] "Tribocorrosion evaluation of hydrogenated and silicon DLC coatings on carbon steel for use in valves, pistons and pumps in oil and gas industry," *Wear*, no. 394-395, pp. 60-70,

2018.

R. K. Ghadaia, S. Dasa, D. Kumara, S. C. Mondalb and B. P. Swainc,  
34] "Correlation between structural and mechanical properties of silicon doped DLC thin films," *Diamond & Related Materials*, no. 82, pp. 25-32, 2018.

D. Lusk, M. Gore, W. Boardman, T. Casserly, K. Boinapally, M. Oppus, D.  
35] Upadhyaya, A. Tudhope, M. Gupta, Y. Cao and S. Lapp, "Thick DLC films deposited by PECVD on the internal surface of cylindrical substrates," *Diamond & Related Materials*, no. 17, pp. 1613-1621, 2008.

M. Noda and M. Umeno, "Coating of DLC film by pulsed discharge plasma  
36] CVD," *Diamond & Related Materials*, no. 14, pp. 1791-1794, 2005.

C. Forsich, D. Heim and T. Mueller, "Influence of the deposition temperature on  
37] mechanical and tribological properties of a-C:H:Si coatings on nitrated and postoxidized steel deposited by DC-PACVD," *Surface & Coatings Technology*, no. 203, pp. 521-525, 2008.

C. Forsich, C. Dipolt, D. Heim, T. Mueller, A. Gebeshuber, R. Holecek and C.  
38] Lugmair, "Potential of thick a-C:H:Si films as substitute for chromium plating," *Surface & Coatings Technology*, no. 241, pp. 86-92, 2014.

B. Rübiger, D. Heim, C. Forsich, C. Dipolt, T. Müller, A. Gebeshuber, R.  
39] Kullmer, R. Holecek, C. Lugmair, M. Krawinkler and V. Strobl, "Tribological behavior of thick DLC coatings under lubricated conditions," *Surface & Coatings Technology*, no. 314, pp. 13-17, 2017.

E. L. Dalibon, R. Charadía, A. Cabo, V. Trava-Airoldi and S. P. Brühl,  
40] "Evaluation of the mechanical behaviour of a DLC film on plasma nitrated AISI 420 with different surface finishing," *Surface & Coatings Technology*, no. 235, pp. 735-740, 2013.

E. L. Dalibon, D. Heim, C. Forsich, A. Rosenkranz, M. A. Guitar and S. P.  
41] Brühl, "Characterization of thick and soft DLC coatings deposited on plasma nitrated austenitic stainless steel," *Diamond & Related Materials*, no. 59, pp. 73-79, 2015.

42] E. L. Dalibon, L. Escalada, S. Simison, C. Forsich, D. Heim and S. P. Brühl, "Mechanical and corrosion behavior of thick and soft DLC coatings," *Surface & Coatings Technology*, no. 312, pp. 101-109, 2017.

A. Gasco Owens, S. P. Brühl, S. Simison, C. Forsich and D. Heim, "Comparison  
43] of tribological properties of stainless steel with hard and soft DLC coatings," *Procedia Materials Science*, no. 9, pp. 246-253, 2015.

H. Cicek, "Wear behaviors of TiN/TiCN/DLC composite coatings in different  
44] environments," *Ceramics International*, no. 44, pp. 4853-4858, 2018.

F. Cemin, L. Bim, C. Menezes, M. Maia da Costa, I. Baumvol, F. Alvarez and  
45] C. Figueroa, "The influence of different silicon adhesion interlayers on the tribological behavior of DLC thin films deposited on steel by EC-PECVD," *Surface & Coatings Technology*, no. 283, pp. 115-121, 2015.

R. Costa, D. Lima-Oliveira, F. Marciano, A. Lobo, E. Corat and V. Trava-  
46] Airoidi, "Comparative study of the tribological behavior under hybrid lubrication of diamond-like carbon films with different adhesion interfaces," *Applied Surface Science*, no. 285, pp. 645-648, 2013.

J. A. M. Klemberg-Sapieha, P. Amirault, M. Paquette and L. Martinu,  
47] "Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: role of interlayers," *Surface & Coatings Technology*, no. 204, pp. 3986-3994, 2010.

K. Bernland, B. Köhler, P. V. Zinin, D. Fei and D. A. Rebinsky, "Combined FIB  
48] technique with acoustic microscopy to detect steel–DLC interface defects," *Diamond & Related Materials*, no. 15, pp. 1405-1411, 2006.

M. Yatsuzuka, J. Tateiwa and H. Uchida, "Evaluation of pinhole defect in DLC  
49] film prepared by hybrid process of plasma-based ion implantation and deposition," *Vacuum*, no. 80, pp. 1351-1355, 2006.

D. Brandon and W. D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*,  
50] Chichester: Wiley, 2008.

Nanoscience Instruments, "How an SEM Works," Nanoscience Instruments,  
51] 2018. [Online]. Available: <https://www.nanoscience.com/>. [Accessed Mayo 2018].

J. Morillas López, *Microfisuración de entallas en cerámicas mediante*  
52] *mecanizado por ablación con pulsos láser ultra cortos*, Barcelona: Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona - Enginyeria de Materials, 2015.

Leica Microsystems, "Leica DCM 3D Product Brochure," Leica Microsystems,  
53] Noviembre 2008. [Online]. Available: <https://www.leica-microsystems.com/>. [Accessed Marzo 2016].

L. C. Hernandez, L. Ponce, A. Fundora, E. López and E. Pérez, "Nanohardness  
54] and Residual Stress in TiN Coatings," *Materials*, no. 4, pp. 929-940, 2011.

A. O. Sergici and N. X. Randall, "Scratch Testing of Coatings," *Advanced*  
55] *Materials & Processes*, no. 10, pp. 41-43, 2006.

N. Vidakis, A. Antoniadis and N. Bilalis, "The VDI 3198 indentation test  
56] evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds," *Journal of Materials Processing Technology*, no. 143, pp. 481-485, 2003.

# ANEXOS

A continuación, una lista de los artículos publicados, conferencias y residencias en el extranjero a partir del proceso de investigación de este proyecto.

## Presentaciones

- Exposición oral y póster: “Propiedades superficiales y comportamiento tribológico de recubrimientos en base carbono depositados sobre diferentes aceros”. 7mas Jornadas CyTAL 2016, Villa María, Córdoba, 13 de octubre de 2016.
- Exposición oral: “Películas en base carbono tipo DLC: influencia de los parámetros de proceso en la estructura y propiedades”. 16º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, SAM-CONAMET 2016, Córdoba, 23 de noviembre de 2016.
- Póster: “Propiedades tribológicas y mecánicas de los recubrimientos en base carbono tipo DLC”. 6to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales JIM 2017, Buenos Aires, 17 de agosto de 2017.

## Premiaciones

- 3er puesto, Mención Honorífica nivel grado, 7mas Jornadas CyTAL 2016, Villa María, Córdoba, 12 al 14 de octubre de 2016.
- Premio a la mejor presentación de estudiante de grado en Exposición Oral, 16º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, SAM-CONAMET 2016, Ciudad de Córdoba, 22 al 25 de noviembre de 2016.

## Publicaciones

- F. A. Delfin, S. P. Brühl, C. Forsich, “Propiedades superficiales y comportamiento tribológico de recubrimientos en base carbono depositados sobre diferentes aceros”, 7ª Jornadas de Ciencia y Tecnología CyTAL 2016: Libro de Actas, Villa María, EdUTecNe, 2016, pp. 205-210.

- F. A. Delfin, S. P. Brühl, C. Forsich, D. Heim, “Carbon based DLC films: Influence of the processing parameters on the structure and properties”, *Revista Materia (article in press)*.
- F. A. Delfin, S. P. Brühl, C. Forsich, “Propiedades tribológicas y mecánicas de los recubrimientos en base carbono tipo DLC”, *Memorias del 6º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales – JIM 2017*, Buenos Aires, INTI, 2017, pp. 551-554.

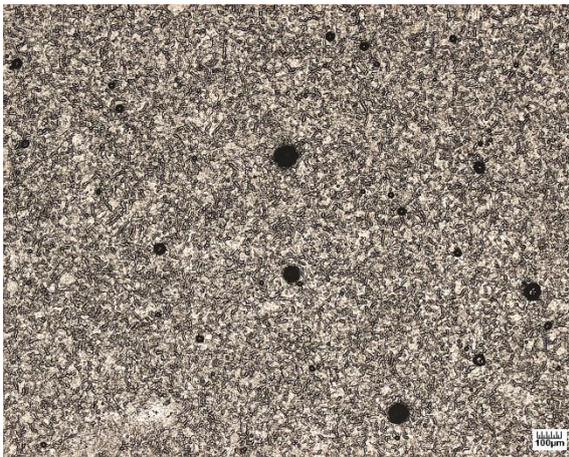
### **Experiencias en el extranjero**

- Beca “Ernst Mach” de la OeAD GmbH (Agencia austríaca para la movilidad internacional y la cooperación en educación, ciencia e investigación). Trabajo de investigación: “Propiedades superficiales y comportamiento tribológico de películas gruesas en base carbono depositadas sobre diferentes aceros”. Departamento de Materiales, Universidad de Ciencias Aplicadas de la Alta Austria, Campus Wels, Austria. Duración: 5 meses. Septiembre de 2015 a febrero de 2016.

# Procedimiento para cálculo de defectos en la superficie de un recubrimiento en base carbono tipo DLC

## Paso 1: Retocado de la imagen

Para analizar los defectos en la superficie de un recubrimiento tipo DLC a través de micrografías tomadas con un microscopio óptico, se recomienda retocarlas en primera medida, para resaltar claramente cuáles son los defectos y evitar que el software a utilizar (Scion Image) considere como defecto algo que en realidad no lo es. Para ello se recomienda utilizar cualquier software de edición de imagen y aumentar los valores de Brillo y Contraste hasta un 70% o 90%.



Ejemplo de metalografía tomada con microscopio óptico

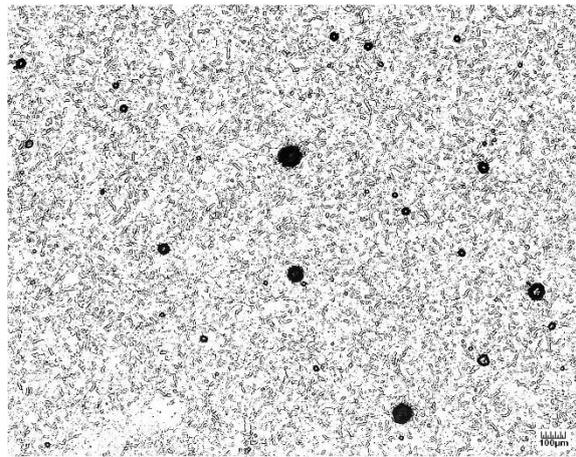
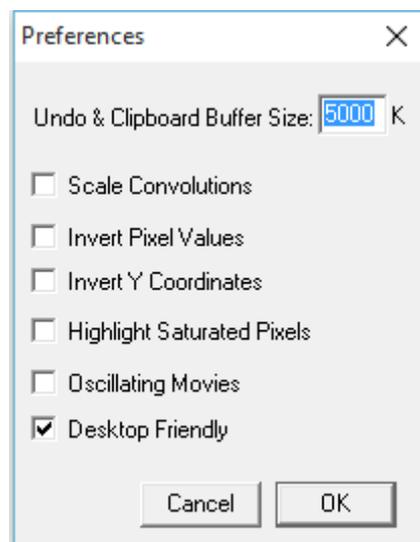


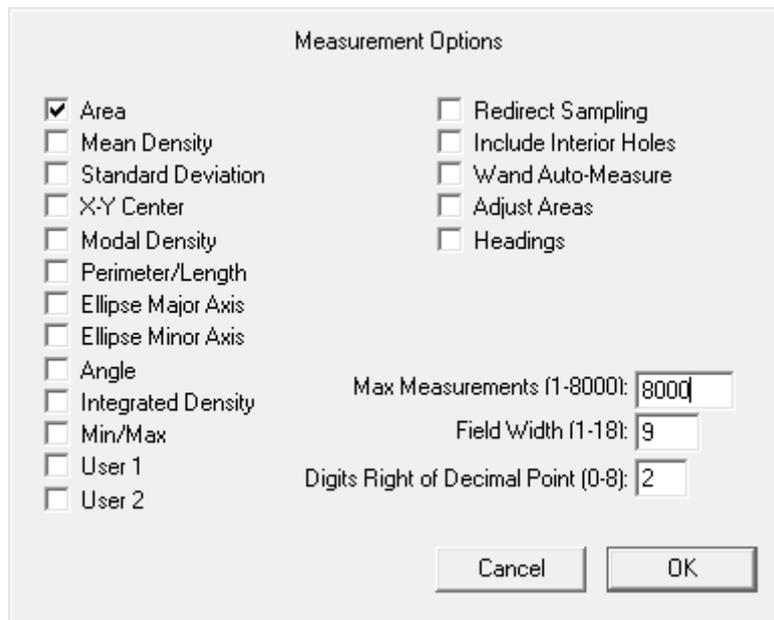
Imagen retocada con Brillo y Contraste por sobre el 80%

## Paso 2: Análisis con Scion Image

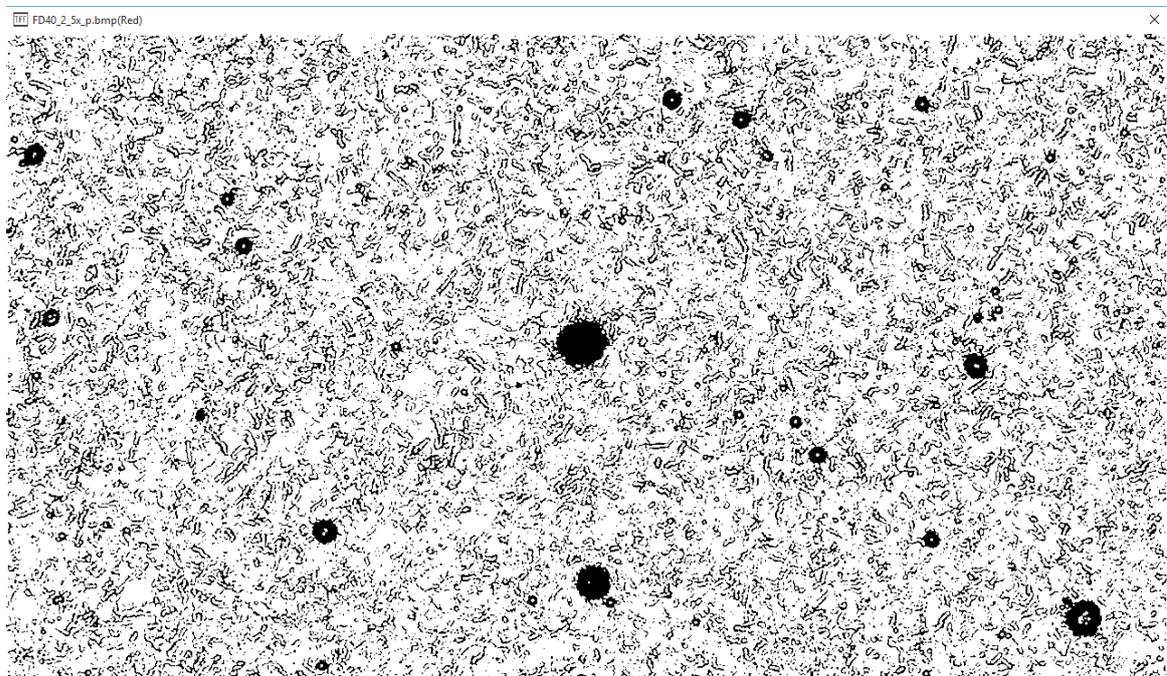
1. Abrir el programa Scion Image y verificar en *Options* → *Preferences* que el tamaño del búfer (*Undo & Clipboard Buffer Size*) sea por lo menos mayor a 5000 Kb.



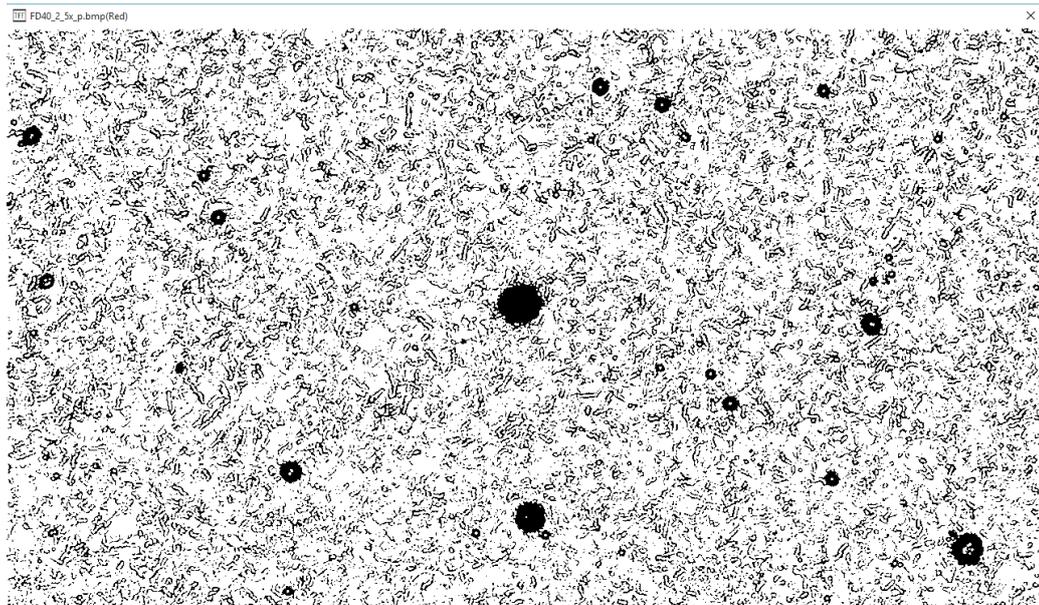
2. Luego, en *Analyze* → *Options* dejar tildada sólo la opción *Area* y verificar que el valor de *Max Measurements* esté en su valor máximo (8000).



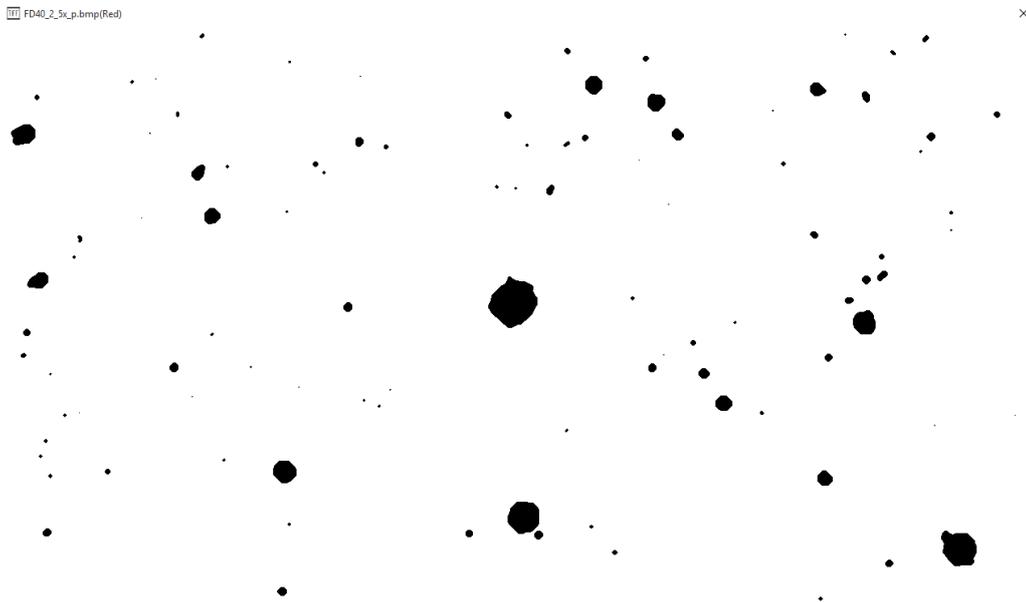
3. Realizadas las verificaciones iniciales, utilizando *File* → *Open* cargar la metalografía a analizar en formato *bmp*.
4. Umbralizar la imagen con *Options* → *Threshold*. Esto convierte la imagen original en una imagen bicolor donde sólo hay blanco o negro.



5. Luego, convertir la imagen a binario utilizando *Process* → *Binary* → *Make Binary*. Con esto, blanco y negro se convierten en sí o no o bien en 1 o 0.



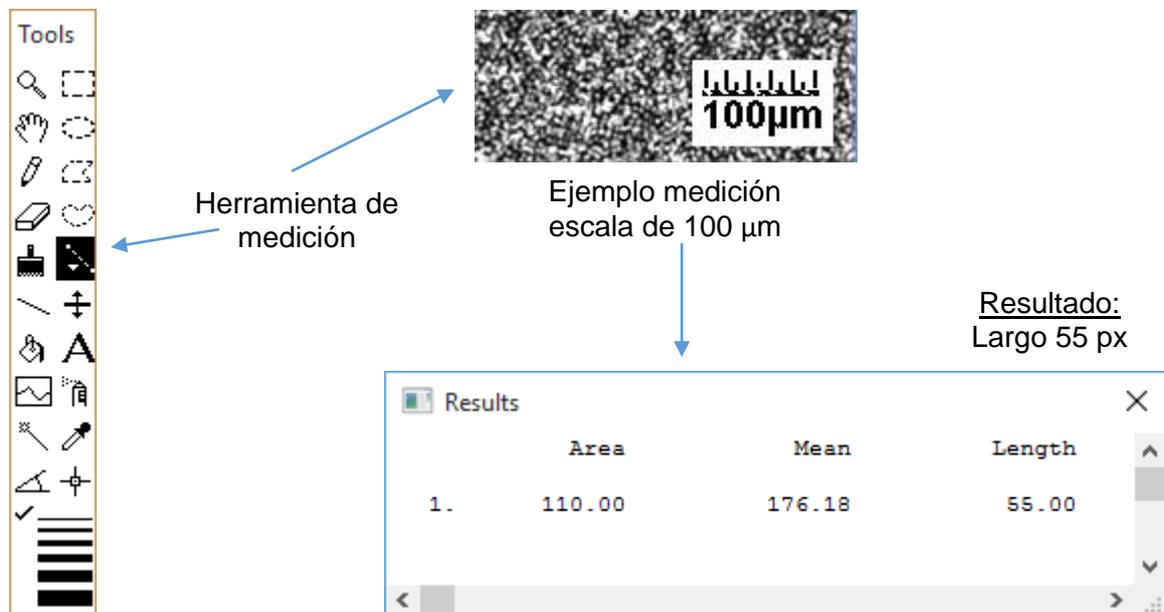
6. Comenzar a corregir la imagen hasta obtener un fondo limpio con los defectos claramente definidos, utilizando primero los comandos *Open* y *Close* para limpiar lo más grueso y luego para una mayor precisión utilizar *Erode* y *Dilate*. Todos estos comandos se encuentran en *Process* → *Binary*. Cabe destacar que no existe un criterio preciso sobre el estado final de la imagen, siendo éste el punto más débil de todo el proceso. Se puede utilizar la imagen a continuación como referencia.



7. Una vez corregida la imagen se procede a analizar las partículas. El software calcula las áreas de los puntos negros de la imagen. Esto se realiza con el comando *Analyze* → *Analyze Particles*.
8. Luego del análisis se copian los resultados con *Edit* → *Copy Measurements* y se procesan en Excel u Origin. La salida de datos es una columna que contiene las áreas (en píxeles cuadrados) de todos los puntos negros de la imagen.

### Paso 3: Análisis de datos (sugerencia)

1. Abrir un nuevo archivo de Excel y pegar en una columna los datos copiados.
2. Si se considerara todos los puntos negros como perfectamente circulares, se podría calcular el diámetro (dato de mayor interés) a través de la ecuación correspondiente.
3. A continuación, se deberá establecer, en función de la escala de la micrografía, cuál es la relación pixel –  $\mu\text{m}$ . Para ello abrimos nuevamente el software Scion Image, cargamos la metalografía original nuevamente (sin correcciones) y nos enfocamos en su escala. Con la herramienta de medición (indicada en la figura de abajo) trazamos una línea sobre el largo de la escala de la micrografía. A continuación, utilizamos el comando *Analyze* → *Measure* para realizar la medición y luego en *Analyze* → *Show Results* veremos una nueva ventana con el resultado de la medición, siendo el largo (*Length*) el resultado que interesa. Con este resultado establecemos una regla de tres simple para calcular a cuántos micrones equivale un píxel.



4. Una vez obtenida la relación entre pixel y micrón simplemente se convierte el resultado del diámetro en píxeles a micrones.
5. Luego se puede fácilmente extender las fórmulas de las columnas de diámetros calculados a lo largo de todos los resultados del análisis con Scion Image, obteniendo una columna que posee los diámetros de todos los puntos negros presentes en la imagen analizada.
6. Con estos resultados se recomienda realizar un Histograma para visualizar la cantidad de defectos de cada rango de tamaño y así poder compararlo con otras muestras. Es posible que se deban desestimar las mediciones menores a 10  $\mu\text{m}$  por el margen de error en el procesamiento de la imagen.
7. Se recomienda tomar más de una metalografía de cada probeta y adoptar un criterio: o realizar un promedio de la salida de los histogramas, o bien calcular a partir del área de la micrografía una densidad de defectos por  $\text{mm}^2$ .

# PROPIEDADES SUPERFICIALES Y COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE RECUBRIMIENTOS EN BASE CARBONO DEPOSITADOS SOBRE DIFERENTES ACEROS

Francisco A. Delfín <sup>(1)</sup>

Tutores: Sonia P. Brühl <sup>(1)</sup>, Christian Forsich <sup>(2)</sup>

(1) Grupo de Ingeniería de Superficies. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay. Ing. Pereira 676, E3260 Concepción del Uruguay, Argentina.

(2) Departamento de Materiales. Facultad de Ciencias Aplicadas de la Alta Austria, Campus de Wels. Stelzhammerstraße 23, 4600 Wels, Austria.

## Resumen

Los recubrimientos hidrogenados en base carbono tipo DLC ("Diamond Like Carbon"), poseen un interesante atractivo por su excelente comportamiento tribológico, bajo coeficiente de fricción, alta dureza superficial y buena resistencia al desgaste, además son químicamente inertes en ambientes agresivos y muy resistentes a la corrosión. Se obtienen mediante técnicas PACVD y pueden ser depositados en diferentes espesores, logrando recubrimientos finos con alta dureza o bien recubrimientos gruesos pero no tan duros. La capacidad de carga aumenta con el espesor, por lo que los recubrimientos gruesos pueden ser depositados en aceros más blandos.

Durante la deposición de estos recubrimientos se generan defectos en la superficie que representan un problema principalmente para su resistencia a la corrosión. En el presente trabajo se utilizaron diferentes sustratos metálicos (AISI 4140, AISI D2 y AISI 316L) sobre los que se depositaron recubrimientos de varios espesores, a diferentes temperaturas y variando el contenido de silicio. Se observó una incidencia de la posición de las muestras en el interior del reactor (vertical, horizontal o boca abajo) en la cantidad y geometría de los defectos, además de una relación directa entre la cantidad de defectos y el espesor del recubrimiento y una relación inversa con la temperatura.

## 1. Introducción

Las películas delgadas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) están compuestas por una mezcla de carbono con uniones del tipo sp<sup>2</sup> (grafito) y sp<sup>3</sup> (diamante) y un cierto contenido de hidrógeno. Esto forma una película de alta dureza, con muy bajo coeficiente de fricción y buena resistencia al desgaste. Además son químicamente inertes en la mayoría de los ambientes agresivos y proveen una buena resistencia a la corrosión, lo que lo hace atractivo para muchas aplicaciones tecnológicas: mecánicas, electrónicas, biomédicas, petroquímica y en la industria alimentaria [1-5]. Como desventaja, estos films poseen altas tensiones intrínsecas que resultan en una baja adhesión. La incorporación de silicio como dopante del recubrimiento y el agregado de una capa intermedia de silicio amorfo contribuyen a mejorar en gran medida este problema, permitiendo aumentar la capacidad de carga del sistema y dando lugar a lo que se conoce como recubrimiento a-C:H:Si. Además, una mayor cantidad de hidrógeno y el descenso del porcentaje de uniones del tipo sp<sup>3</sup> conllevan a disminuir las tensiones intrínsecas y evitar la delaminación de la capa [4-6].

Una forma de depositar estas películas es mediante técnicas asistidas por plasma como CVD (Chemical Vapor Deposition), utilizando acetileno y HMDSO como precursores de carbono y silicio, obteniéndose tasas de deposición promedio de 1 µm/h. Algunos estudios revelan que se han podido obtener capas de hasta 58 µm [4].

La ventaja que presenta el método PA-CVD es poder utilizar un sistema similar al de nitruración iónica, lo que permite hacer recubrimientos dúplex (nitruración iónica y DLC) sin mover las piezas del interior de la cámara. [3, 4, 7].

Sin embargo los DLC presentan defectos en superficie que pueden incidir negativamente en sus propiedades, principalmente en la resistencia a la corrosión y al ataque químico, debido a que los defectos comunican la superficie de la película con el sustrato, permitiendo que sustancias corrosivas ataquen al sustrato. Se han encontrado algunas publicaciones que tratan sobre los defectos en diferentes películas DLC, pero aún no se ha realizado un análisis sistemático que permita caracterizarlos y eventualmente definir su mecanismo de aparición y crecimiento [8-10].

## 2. Procedimiento experimental

Se utilizaron tres diferentes tipos de acero como sustrato en este estudio: acero de baja aleación DIN 42CrMo4 (Símil AISI 4140), acero para trabajo en frío Böhler K110 (Símil AISI D5) y acero inoxidable austenítico AISI 316L. Para cada uno de los materiales se prepararon probetas en forma de discos (ver Tabla 1 de descripción de probetas) y se pulieron a espejo con el sistema Tegra de Streuers, utilizando paño con solución de diamante de 3  $\mu\text{m}$ .

Tabla 1. Descripción de probetas a ensayar.

Acero	Denominación	Diámetro [mm]	Espesor [mm]	Dureza [HRc]
DIN 42CrMo4	C	40 mm	10 mm	30 HRc
K110	A	36 mm	10 mm	60 HRc
AISI 316L	SS	25 mm	5,5 mm	20 HRc

### Deposición PA-CVD

Se recubrieron las muestras con películas a-C:H:Si por medio de la técnica PA-CVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition), utilizando un reactor de nitruración comercial modificado de la firma Rübig, con una descarga DC pulsada que genera y sostiene el plasma. Las piezas a tratar actúan como cátodo y el reactor asegura una temperatura uniforme en todo el espacio por medio de un sistema de calefacción externo (reactor de pared caliente). Se utilizó acetileno como precursor de carbono, se incorporó silicio utilizando HMDSO y se realizó previamente nitruración iónica de 1h. Posteriormente se depositó una capa intermedia o interlayer de silicio a temperatura de trabajo que posee un espesor promedio de 300 nm y sirve de base para la deposición de la capa de DLC. Para controlar la incidencia de los diferentes parámetros, se realizaron procesos sistemáticos en los que se varió solamente un parámetro por vez: la temperatura de proceso, el contenido de silicio y el tiempo de tratamiento. Este último parámetro está ligado directamente al espesor de la capa obtenida, con una tasa de deposición promedio superior a 1  $\mu\text{m/h}$ .

Tabla 2. Ensayos de deposición CVD.

Ensayo	Tiempo	Temperatura	HMDSO
Grueso	35 h	450°C	0.5%
Fino	3 h	450°C	0.5%
Medio	15 h	450°C	0.5%
Alta Temp.	35 h	550°C	0.5%
Baja Temp.	35 h	400°C	0.5%
Alto Silicio	35 h	450°C	1%
Sin Silicio	35 h	450°C	0%

En el interior de la cámara de deposición se colocaron cuatro muestras de cada acero y se dispusieron en diferentes posiciones relativas: horizontal (acostadas, simplemente apoyadas sobre el plato), vertical (paradas) y boca abajo (sostenidas con suplementos, donde se toma en cuenta la cara inferior que queda enfrentada a la base del reactor).

*Espesor de recubrimiento:* Se midió a través del ensayo de calotest [11].

*Cuantificación de defectos:* Utilizando un microscopio óptico se tomaron micrografías de cinco zonas al azar de cada probeta, donde se pudo observar que la superficie tiene defectos que se ven generalmente como círculos negros. Utilizando un software de análisis de imágenes se cuentan y se miden estos defectos y se los clasifica por su tamaño, lo que permitió comparar la cantidad de defectos y su tamaño en cada condición de recubrimiento.

*Análisis de la geometría de los defectos:* Se utilizó un microscopio confocal que permite obtener imágenes topográficas en 3D para medir diferentes tipos de defectos encontrados en los recubrimientos. Luego se complementó con un análisis por microscopía electrónica (SEM) de la marca Tescan Vega, que además posee un detector EDX que se utilizó para conocer la composición química de los defectos del recubrimiento o determinar si estos comunicaban la superficie directamente con el sustrato.

*Mecanismo de crecimiento de los defectos:* Se utilizó un microscopio electrónico con tecnología FIB. Con este instrumento se cortó y analizó la sección transversal de algunos defectos, con el objetivo de estudiar su morfología subsuperficial. Además se llevó a cabo un análisis con el detector EDX para conocer en detalle la composición química de los defectos.

*Comportamiento tribológico:* Se midió el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste utilizando un tribómetro de la marca TRIBOtechnic, con carga de 12N, recorrido de 3000 m y bolilla de acero 100Cr6 como contraparte. Una vez obtenido el coeficiente de fricción de estado estable se midió la huella en la probeta por medio de microscopía confocal y se analizaron los resultados de desgaste en la muestra por medio de un software especializado.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Espesor de Recubrimiento

En la Tabla N° 3 se muestran los espesores de los recubrimientos en las diferentes condiciones de proceso, medidos mediante calotest.

Tabla 3. Espesores de recubrimiento.

Ensayo	Tiempo	Temperatura	HMDSO	Espesor [ $\mu\text{m}$ ]
Grueso	35 h	450°C	0.5%	40 $\mu\text{m}$
Fino	3 h	450°C	0.5%	4 $\mu\text{m}$
Medio	15 h	450°C	0.5%	20 $\mu\text{m}$
Alta Temp.	35 h	550°C	0.5%	41 $\mu\text{m}$
Baja Temp.	35 h	400°C	0.5%	38 $\mu\text{m}$
Alto Silicio	35 h	450°C	1%	38 $\mu\text{m}$
No Silicio	35 h	450°C	0%	42 $\mu\text{m}$

Se puede calcular una tasa de deposición un poco mayor a 1  $\mu\text{m}/\text{h}$ , dentro de los rangos esperados. A mayor temperatura se obtiene mayor espesor de película y el contenido de silicio hace disminuir este espesor para el mismo tiempo de proceso.

#### 3.2. Cuantificación de defectos

Se contó la cantidad de defectos en cada muestra por medio de análisis de las micrografías. A continuación se disponen los datos en forma comparativa, describiendo los parámetros que han tenido mayor incidencia sobre la densidad de defectos.

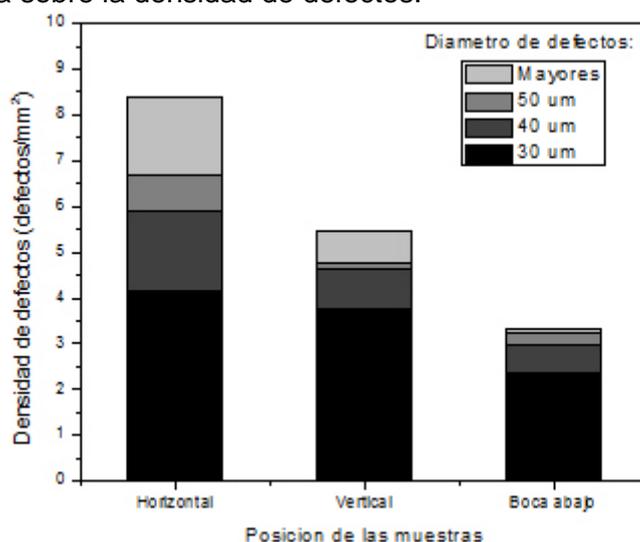


Fig.1 – Densidad de defectos de las muestras con recubrimiento grueso sobre AISI 4140 en diferentes posiciones en el interior de la cámara.

En la Fig. 1 se observa la variación de la densidad de defectos cuando se cambia la posición de la muestra en el interior de la cámara de deposición. Se muestra el resultado de la probeta de AISI 4140 con recubrimiento grueso, pero se observó el mismo comportamiento en todos los casos. En la Fig. 2 se muestran micrografías representativas de la superficie de cada muestra según su posición en el interior del reactor. Puede observarse claramente una mayor cantidad de defectos en la muestra horizontal (Fig. 2 (a)) y una mucho menor en la muestra colocada boca abajo (Fig. 2 (c)), como los resultados cuantitativos.

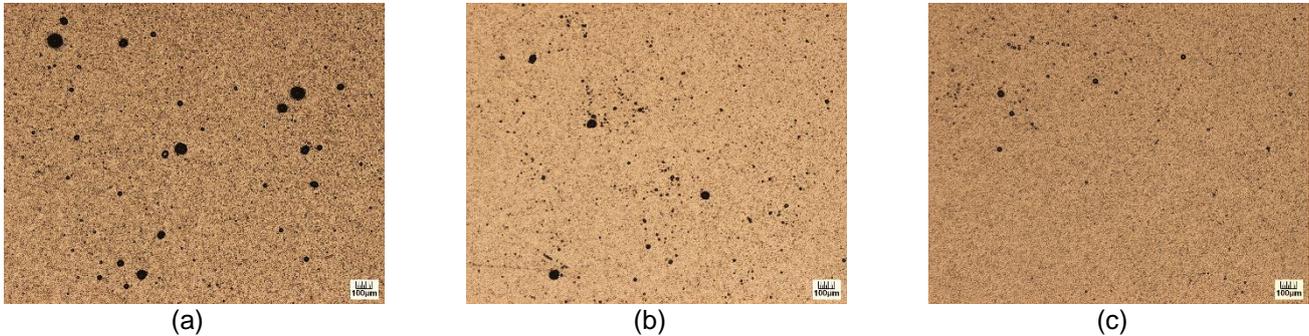


Fig.2 – Micrografías de diferentes muestras con recubrimiento grueso sobre AISI 4140 en diferentes posiciones en el interior de la cámara. (a) Horizontal, (b) Vertical y (c) Boca abajo.

Otro parámetro que incide en la formación de defectos es la temperatura de proceso, como se muestra en la Fig. 3 (a). Se pudo observar una reducción de cantidad y tamaño de defectos con el aumento de la temperatura de proceso.

También se encontró una fuerte incidencia en la cantidad y tamaño de defectos cuando se varió el espesor de las muestras, como se ve en la Fig. 3 (b), aumentando notablemente con el espesor.

En estos dos casos se observó el mismo comportamiento en todos los materiales usados como sustrato, aunque se muestra sólo el resultado de las probetas de AISI 4140.

Luego de analizar los resultados, surge una hipótesis que relaciona la formación de defectos con la conductividad del recubrimiento. Se encuentran más defectos cuando disminuye la conductividad, ya sea por un incremento del espesor o por una disminución de temperatura. Si bien no se ha medido efectivamente la conductividad del recubrimiento, esto es plausible dada la forma en que crece durante el proceso. Es una descarga eléctrica unipolar que requiere la conexión entre el sustrato (cátodo) y el ánodo. Entonces, a medida que crece el recubrimiento, que teóricamente tiene menor conductividad que el sustrato, se generan puntos donde se concentra el plasma y permite la correcta conducción, pero esto causa un defecto de crecimiento en dicho lugar.

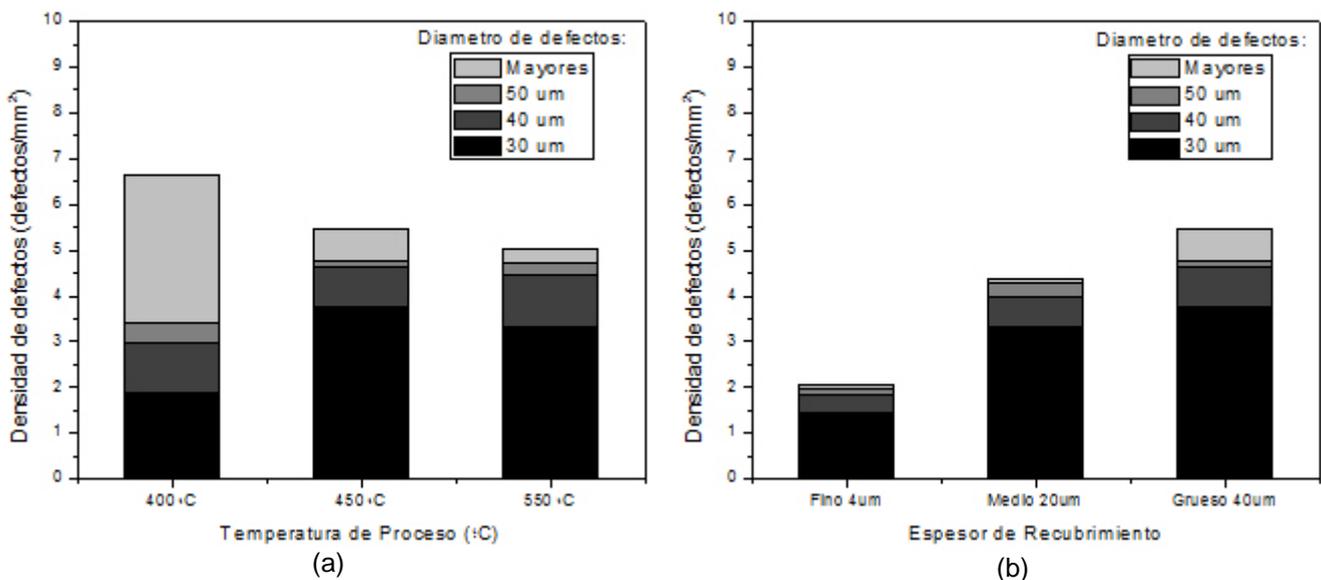


Fig.3 – (a) Densidad de defectos en muestras recubiertas a diferentes temperaturas sobre AISI 4140. (b) Densidad de defectos variando el espesor de recubrimiento sobre AISI 4140.

### 3.3. Análisis de morfología de los defectos

Un análisis con SEM revela la presencia de diferentes tipos de defectos en la superficie de los recubrimientos, entre los que sobresalen, por su cantidad, los defectos tipo protuberancia, como se ve en la Fig. 5 (a), e incluso se agrupan en islas para formar defectos más grandes, tal como se muestra en la Fig. 5 (b). Un análisis con EDX reveló que la composición química de estos defectos es la misma que la del recubrimiento. También se observaron agujeros, como en la Fig. 5 (c), que pueden llegar hasta el sustrato. En el interior de estos defectos se detectaron algunas impurezas.

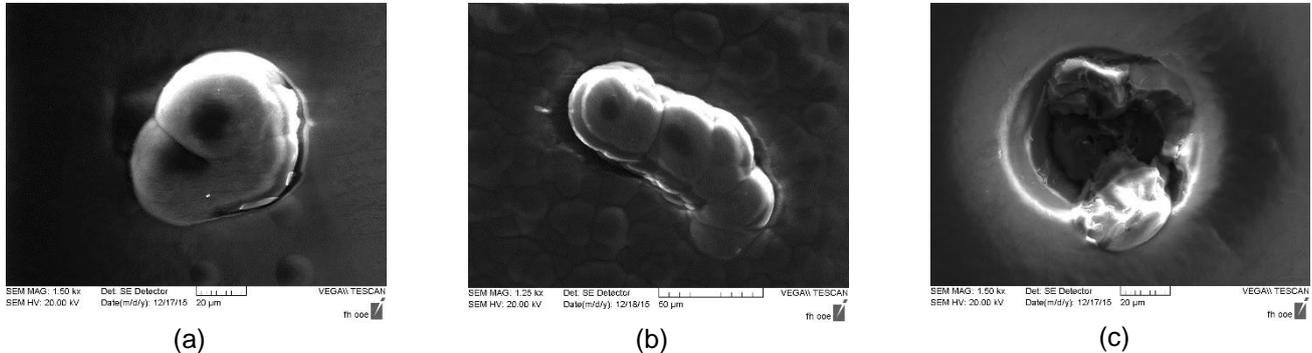


Fig.5 – Distintas morfologías de defectos en recubrimiento grueso sobre AISI 4140.

### 3.4. Mecanismo de crecimiento de los defectos

Realizando cortes por medio de FIB sobre muestras con recubrimiento fino (4 µm) se observaron tres tipos de mecanismo de crecimiento de defectos. En el primer caso, mostrado en la Fig. 6 (a), el recubrimiento copia las imperfecciones de la superficie de la probeta, por ejemplo en caso de porosidad.

En la Fig. 6 (b) se muestra el segundo caso donde pequeñas partículas de polvo se depositan sobre el sustrato y actúan como puntos de nucleación para el crecimiento de la película. Por último también se observaron defectos como el mostrado en la Fig. 6 (c) donde se han formado poros y depositado impurezas sobre el interlayer de silicio.

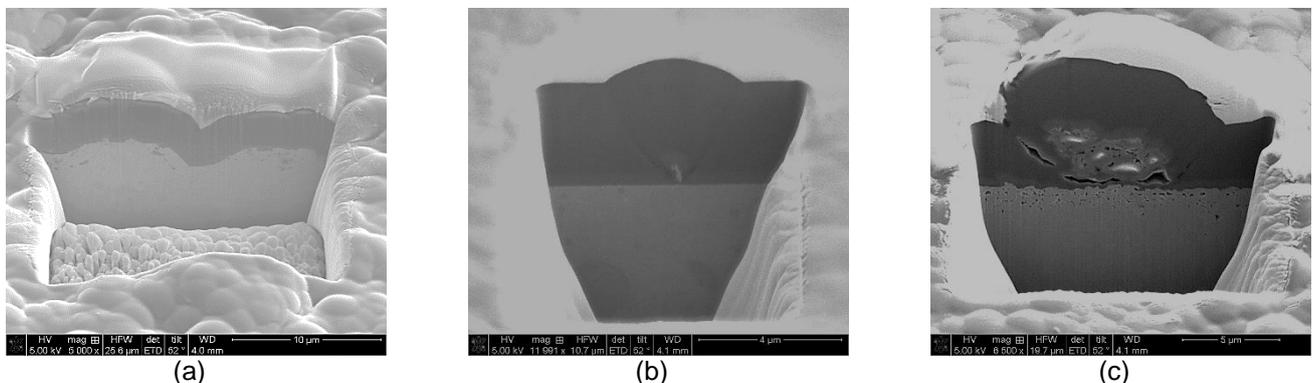


Fig.6 – Morfología subsuperficial de distintos defectos. (a) Recubrimiento fino sobre AISI 4140. (b) Recubrimiento fino sobre AISI D5 y (c) Recubrimiento fino sobre AISI 4140 nitrurado.

Un análisis de EDX de la zona cortada por FIB reveló que la composición química del recubrimiento no se ve alterada ni en el primer ni en el segundo caso, mientras que en el tercer caso se encontraron impurezas de calcio y aluminio. La morfología subsuperficial de estos últimos defectos y las impurezas encontradas en su interior llevan a considerar como hipótesis que los defectos encontrados como huecos pasantes en el análisis con SEM hayan sido previamente protuberancias que se desprendieron por la acción de una fuerza externa. También se podría considerar que algo similar pueda suceder con el segundo caso, debido a la nucleación.

### 3.5. Tribología

Se realizaron los ensayos de Pin-on-Disk sobre las muestras en todas las condiciones. No se observaron variaciones con los parámetros de proceso o el sustrato, excepto en el caso del silicio, que incide en el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste, como se muestra en la Fig. 7.

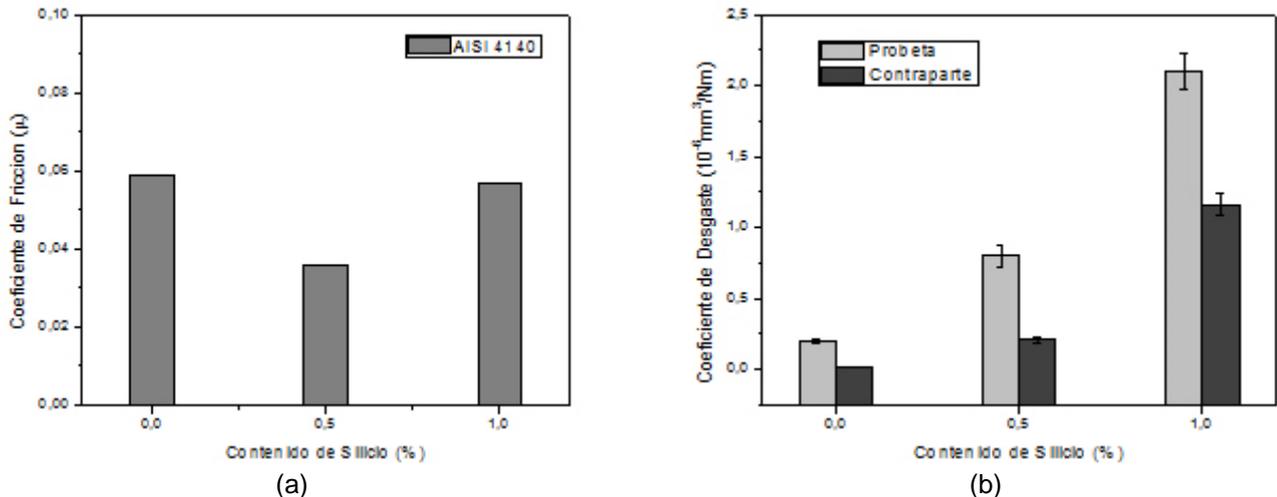


Fig.7 – Resultados tribológicos de las muestras de AISI 4140. (a) Coeficiente de fricción. (b) Coeficiente de desgaste.

El coeficiente de fricción promedio fue de 0.035 con una tasa de desgaste promedio sobre la muestra de  $0.75 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ .

#### 4. Conclusión

Existe una clara relación entre la posición de la muestra en el reactor y la cantidad de defectos que se forman, siendo óptima la posición de cara pulida enfrentada a la base del reactor. Una menor temperatura de proceso genera una mayor cantidad de defectos de mayor tamaño, que disminuyen al incrementar la temperatura. Los recubrimientos finos poseen muy poca cantidad de defectos comparados con los recubrimientos más gruesos.

Se propone que la formación de defectos en superficie está relacionada con la conductividad del recubrimiento, que aumenta con el espesor (al crecer la capa) y disminuye con la temperatura, dado que a mayor temperatura el recubrimiento tiene mayor conductividad.

La morfología más común de defecto encontrada es la protuberancia, que también se agrupa para formar islas. Se observaron también agujeros que llegan hasta el sustrato y que podrían haber sido causados por la remoción de las protuberancias.

#### Agradecimientos

Al Grupo de Ingeniería de Superficies, su equipo docente y de becarios.

A la Universidad de Ciencias Aplicadas de la Alta Austria, Campus Wels y al departamento de Materiales presidido por Prof. Dr. Heim.

Al Departamento de Materiales de la Universidad de Saarland.

A la OeAD, Agencia Austríaca para la Movilidad Internacional y Cooperación en Educación, Ciencia e Investigación.

#### Referencias

- [1] C. Donnet, A. Erdemir, Tribology of Diamond-like Carbon Films. Fundamentals and Applications, Springer, USA, 2008.
- [2] J. Robertson, Material Science and Engineering. R 37 (2002) 129–281.
- [3] E.L. Dalibon et al., Diamond & Related Materials 59 (2015) 73-79.
- [4] C. Forsich et al., Surface & Coatings Technology 241 (2014) 86–92.
- [5] A. Gasco Owens et al., Procedia Materials Science 9 (2015) 246–253.
- [6] F. Cemin et al., Tribology International 94 (2016) 464–469
- [7] C. Forsich et al., Surface & Coatings Technology 203 (2008) 521–525.
- [8] K. Bernland et al., Diamond & Related Materials 15 (2006) 1405–1411.
- [9] S-S. Hadinata et al., Thin Solid Films 529 (2013) 412–416.
- [10] M. Yatsuzuka et al., Vacuum 80 (2006) 1351–1355.
- [11] L.C. Hernández et al., Materials 4 (2011) 929 – 940.

## Carbon based DLC films: Influence of the processing parameters on the structure and properties

Francisco A. Delfin <sup>1</sup>; Sonia P. Brühl <sup>1</sup>  
Christian Forsich <sup>2</sup>, Daniel Heim <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Surface Engineering Group (GIS) – UTN FRCU – Ing. Pereyra 676, Concepción del Uruguay, Argentina. CP: 3260  
e-mail: fadelfin@gmail.com; sbruhl@frcu.utn.edu.ar

<sup>2</sup> Materials Department – FH-OOE, Wels Campus – Stelzhamerstrasse 23, Wels, Austria. CP: 4600  
e-mail: Christian.Forsich@fh-wels.at; Daniel.Heim@fh-wels.at

---

### ABSTRACT

Hydrogenated carbon-based films, such as DLC (“Diamond Like Carbon”), have interesting properties such as excellent tribological behavior, low friction coefficient, high superficial hardness and good wear resistance; they are chemically inert and highly corrosion resistant. They are deposited by means of PACVD (plasma-assisted chemical vapor deposition) with variable film thickness. The load carrying capacity grows with the thickness, so it is possible to deposit thick films on “soft” steels (e.g. low alloyed steels). When increasing coating thickness, surface defects are generated during the deposition process compromising their excellent properties.

In this work, different metal substrates have been used to compare adhesion and quantify superficial defects: AISI 316L, DIN 42CrMo4 (AISI 4140) and Böhler K110 (AISI D2). The films were deposited at different temperatures, changing the silicon content and the coating thickness. The samples were placed in the furnace on different positions (standing, lying or up-side down).

The films were analyzed with optical and electron microscopy, 3D topography profilometer, and they were tested under sliding wear conditions. Friction coefficient and wear volume were measured, with an average friction coefficient which resulted below 0.05. A higher amount of surface defects was obtained on lying samples compared to the ones up-side down. The quantity of defects increased with the thickness of the coating and decreased with the temperature. The geometry and the growth mechanism of the defects were analyzed.

**Keywords:** Protective coatings, PACVD, DLC, surface defects.

---

### 1. INTRODUCTION

Hydrogenated amorphous carbon films (a-C:H) are composed of carbon and hydrogen, with different C-C and C-H bondings,  $sp^2$  (graphite) and  $sp^3$  (diamond). The result is a hard coating, with extremely low friction coefficient and good wear resistance. Besides, these films are chemically inert in most aggressive environments and provide a good corrosion resistance making them attractive for many technological applications: mechanicals, electronical, biomed, and petrochemical and food industry [1-4].

As a drawback, these films have high internal stresses that result in low adhesion. The incorporation of silicon as coating dopant and an amorphous silicon interlayer helps to solve this problem, allowing to increase the load bearing capacity of the system; this coating is known as a-C:H:Si. Also, a higher amount of hydrogen and a drop of  $sp^3$  carbon bonds lead to a decrease in the film stress and helps prevent delamination [4-6].

One way of depositing these films is PACVD, using acetylene and HMDSO (hexamethyldisiloxane) as carbon and silicon precursors respectively, obtaining average deposition rates of 1  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Some authors report that they have been able to get layers up to 58  $\mu\text{m}$  [6].

The advantage of the PACVD method presented here is the use of a DC plasma nitriding equipment adapted to enable a duplex process (ion nitriding and DLC deposition at once). [6-7].

However, the DLC coatings have some imperfections in the coating that negatively influence their properties, mainly in corrosion resistance and chemical inertness. These defects enable the contact between the film surface and the substrate, allowing corrosive substances to attack the substrate and produce crevice corrosion. Some papers related to defects in DLC films have been found, but no systematic analysis which provides an insight to characterize and eventually, determine its occurrence and growing mechanism has been made up to now [8-10].

## 2. MATERIALS AND METHODS

In this work, three different types of steels have been used as substrate: low alloy steel DIN 42CrMo4 (similar to AISI 4140), cold work steel Böhler K110 (AISI D2 like) and austenitic stainless steel AISI 316L. Samples in disk shape have been prepared (see Table 1), polished with Tegra System from Struers, using cloths with diamond solution of 3  $\mu\text{m}$ .

**Table 1:** Description of the samples used in this study.

STEEL	DENOMINATION	DIAMETER	THICKNESS	HARDNESS
DIN 42CrMo4	C	40 mm	10 mm	30 HRc
K110	A	36 mm	10 mm	60 HRc
AISI 316L	SS	25 mm	5,5 mm	20 HRc

### 2.1 PACVD deposition

Samples were coated with a-C:H:Si using the PACVD technique (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition), in a commercially available ion nitriding plant, provided by the company Rübige, with a DC pulsed discharge that generates and sustains the plasma. Acetylene was used as carbon precursor and silicon was added using HMDSO. First, a silicon interlayer was deposited with a thickness of about 300 nm which is used as base layer for the deposition of the DLC film.

In order to control the incidence of different parameters, several processes have been carried out by changing systematically only one parameter at a time: process temperature, silicon content and deposition time. The last one is correlated to the thickness of the layer, with an average deposition rate of 1  $\mu\text{m/h}$ .

**Table 2:** PACVD deposition processes.

PROCESS	TIME	TEMPERATURE	HMDSO (%)
DLC-Thick	35 h	450°C	0.5%
DLC-Thin	3 h	450°C	0.5%
Middle	15 h	450°C	0.5%
High Temp.	35 h	550°C	0.5%
Low Temp.	35 h	400°C	0.5%
High Silicon	35 h	450°C	1%
No Silicon	35 h	450°C	0%

For every process, four samples of each steel grade have been placed inside the deposition chamber in different positions related to the cathode plate: lying, standing and up-side down.

### 2.2 Coating thickness

It was measured using a Calotest [11], with a 25.4 mm steel ball.

### 2.3 Defects quantification

Pictures of five random zones on each sample have been taken using an optical microscope, allowing defects to be observed as black dots in the picture. Defects were counted and measured using image analysis software, by which it was possible to get a classification by size and compare the amount of defects and their size in each process condition.

## 2.4 Topographical analysis

A confocal microscope was used to measure different types of defects in the coatings, enabling to obtain topographical three dimensional images of the surface. To complete the analysis, a Tescan Vega SEM was used to get defects pictures. Also an EDX detector was used to analyze the chemical composition of the defects, helping to determine if the defect goes down to the substrate or not.

## 2.5 Growing mechanism of defects

By means of a SEM microscope equipped with FIB (Focused Ion Beam), Dual Beam Helios Nano Lab, the cross section of some defects was analyzed, in order to study their sub-superficial morphology. Also in this case the EDX was used to perform the chemical analysis in the cross section.

## 2.6 Tribological behavior

The friction coefficient and wear rate were measured using a TRIBOtechnic Tribometer, with 12 N load, 3000 m track length and a 100Cr6 steel ball as counterpart. Once the steady-state friction coefficient was obtained, the track was measured using confocal microscopy and wear results were analyzed using specialized software.

## 2.7 Adhesion

The adhesion strength of the deposited coatings was measured with a CSM REVETEST scratch tester. The scratch was 10 mm long, a Rockwell diamond indenter (200  $\mu\text{m}$  tip radius) was used, with an increasing normal load of 100 N/min. The critical load was defined as the load at which complete delamination of the coating occurred.

# 3. RESULTS AND DISCUSSION

## 3.1 Coating thickness

In Table N°3 the coating thicknesses are shown, for each process group of conditions, measured by Calotest.

**Table 3.** Coating thickness.

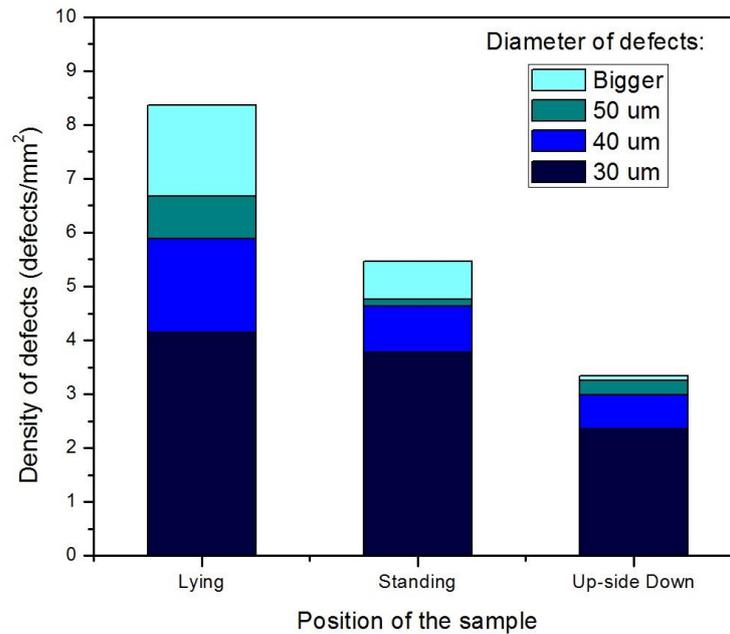
PROCESS	TIME	TEMPERATURE	HMDSO (%)	THICKNESS
DLC-Thick	35 h	450°C	0.5%	40 $\mu\text{m}$
DLC-Thin	3 h	450°C	0.5%	4 $\mu\text{m}$
Middle	15 h	450°C	0.5%	20 $\mu\text{m}$
High Temp.	35 h	550°C	0.5%	41 $\mu\text{m}$
Low Temp.	35 h	400°C	0.5%	38 $\mu\text{m}$
High Silicon	35 h	450°C	1%	38 $\mu\text{m}$
No Silicon	35 h	450°C	0%	42 $\mu\text{m}$

The calculated mean deposition rate is slightly higher than 1  $\mu\text{m}/\text{h}$ , within the expected ranks. Coating thickness increases with temperature, whereas a rise in the silicon content in the gas mixture decreases the film thickness.

## 3.2 Defects quantification

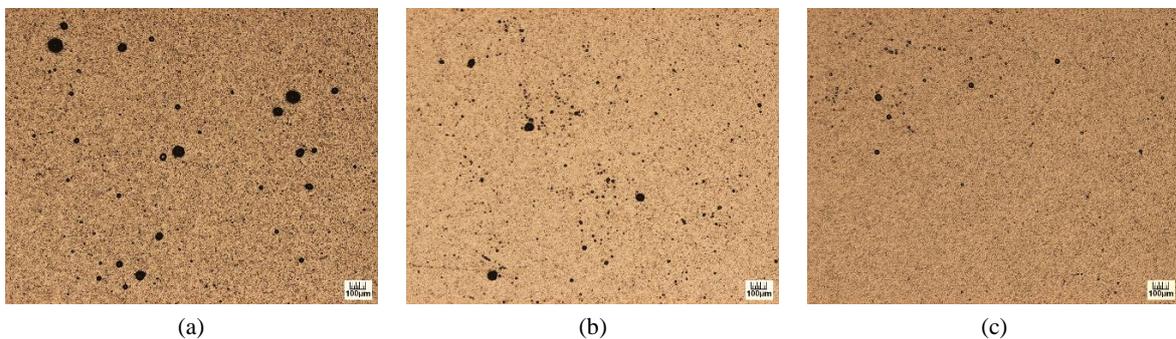
The amount of defects has been counted in each sample through micrographs obtained with an optical microscope. In this section, the comparative data are displayed, describing the parameters that had more influence in the amount of defects.

In Figure 1, it is possible to observe the variation in density of defects for different positions of the samples inside the deposition chamber. The result of the DIN 42CrMo4 samples with thick DLC film is shown, but the same behavior was detected in all other processes.



**Figure 1:** Density of defects in the samples coated with thick DLC over DIN 42CrMo4 on different positions inside the chamber.

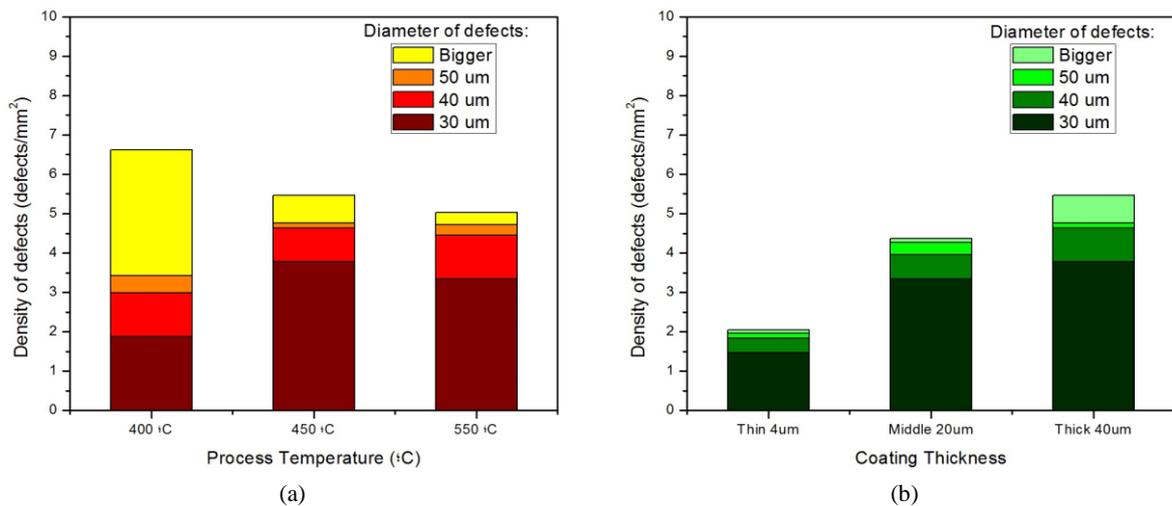
In Figure 2 representative micrographs of the surface of each sample are shown according to their position inside the chamber. The most and bigger defects were produced on the lying sample (Figure 2a), less of them on the up-side down sample (Figure 2c).



**Figure 2:** Optical images of different samples with thick coating over DIN 42CrMo4 in different positions inside the chamber. (a) Lying, (b) Vertical and (c) Up-side down.

Another parameter that influences defect formation is the process temperature, as shown in Figure 3 (a). When the process temperature increases, smaller and less defects are obtained on the surface. There is also a correlation between the amount and size of defects with the thickness of the coating, as shown in Figure 3 (b). More and bigger defects were observed when the coating was thicker. The same behavior was also found for the steel grades K110 and AISI 316L.

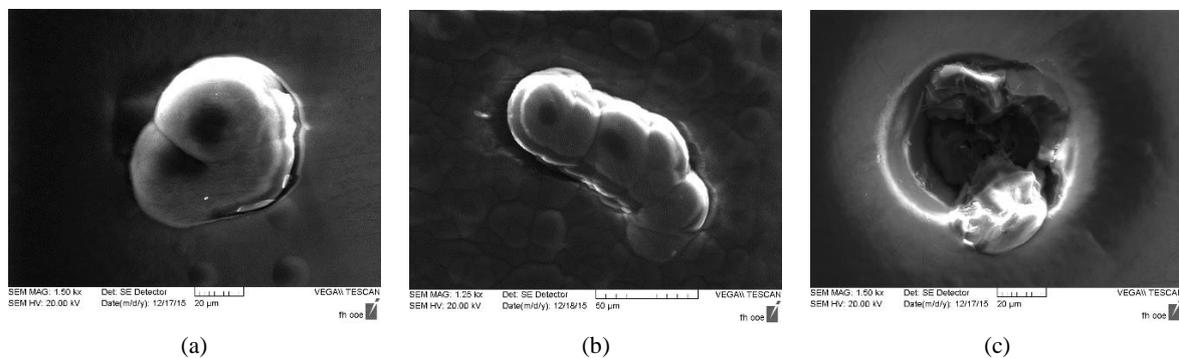
The reason for the defect formation seems to be dependent on the electrical conductivity of the coating. More defects are found when the conductivity is lower, caused by a thicker film or a lower process temperature. A DC unipolar pulsed electrical discharge was used, that requires a connection between the substrate (cathode) and the anode. As the coating has less conductivity than the substrate, the film starts to grow, creating some hot spots where the plasma concentrates and allows good conductivity, but this causes a defect in each spot.



**Figure 3:** (a) Density of defects for coatings with different process temperature over DIN 42CrMo4. (b) Density of defects for different coating thickness over DIN 42CrMo4.

### 3.3 Morphological analysis of defects

A SEM analysis revealed the presence of different types of defects on the coating surface. The most common defect by far is the protuberance, as it can be seen in Figure 4 (a), they even got stuck together to perform much bigger defects or clusters as shown in Figure 4 (b). An EDX analysis of these defects revealed that their chemical composition is the same as the coating. Holes were also found on the surface, as it can be seen in Figure 4 (c), and it was determined that some of them could even reach the substrate. Inside these defects, some impurities have been found using EDX.

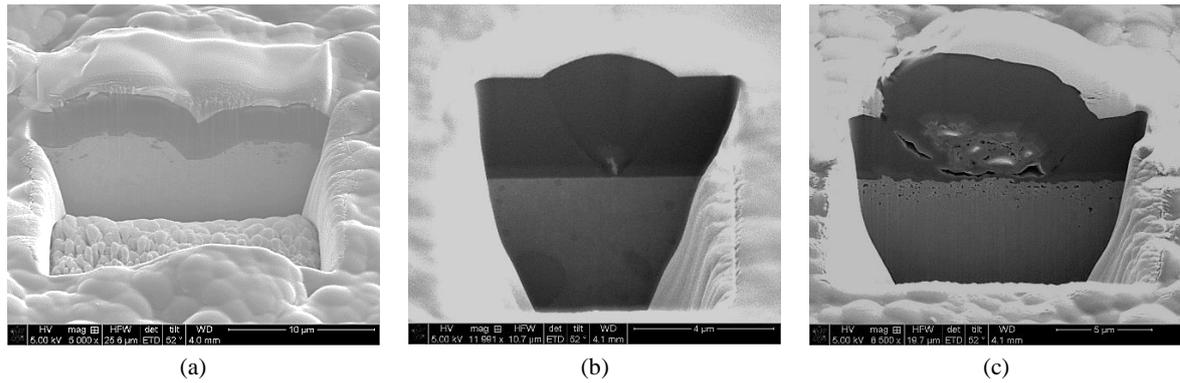


**Figure 4:** Different defect morphologies for thick DLC coatings on DIN 42CrMo4.

### 3.4 Defect growing mechanism

By means of FIB, it was possible to analyze the cross section of the thin coatings (4 µm), where three kinds of defect growing mechanisms were found. In the first case, shown in Figure 5 (a), the coating follows the surface imperfections, such as porosity, grinding, sandblasting, etc.

In Figure 5 (b) a second case is shown, where tiny dust particles are deposited on the substrate and act further as nucleation points for the film growing. Finally a third type of defect was detected, shown in Figure 5 (c), where pores have been formed near some impurities whereas the silicon interlayer seems to be unaffected.

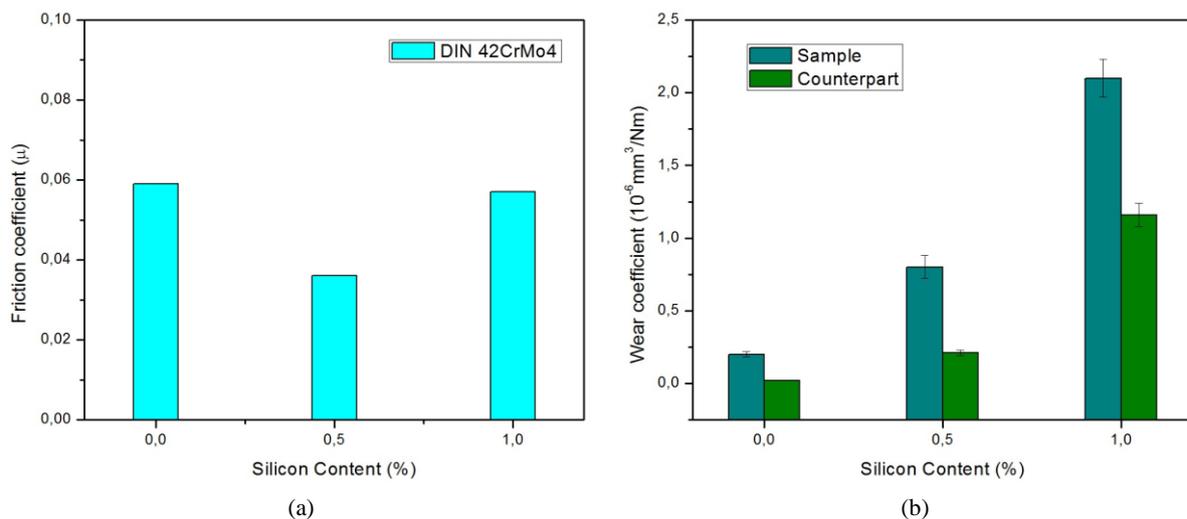


**Figure 5:** Sub-superficial morphology of different types of defects. (a) Thin coating on DIN 42CrMo4. (b) Thin coating on Böhler K110 and (c) Thin coating on nitrided DIN 42CrMo4.

An EDX analysis was performed in the FIB cross section, revealing that the chemical composition of the coating does not seem to be affected in the first two cases (Figure 5 a and b), while in the third case (Figure 5 c) some impurities such as calcium and aluminum have been found. The sub-superficial morphology of these kinds of defects and the impurities found inside them lead to the hypothesis, that these defects become deep holes after an external force which cuts them off, looking like the holes found in the SEM analysis of the surface (Figure 4 c). It can also be considered that something similar happened to the protuberances in Figure 5 (b), due to the weakness in grip between the coating and the nucleated part that became the protuberance.

### 3.5 Tribology

Pin-on-Disk test were carried out on all samples covered with the different coatings. No difference was observed in the tribological behavior when the substrate and the coating process parameters were changed, except for the silicon content variation that produced a change in the friction coefficient and the wear rate, as it is shown in Figure 6.



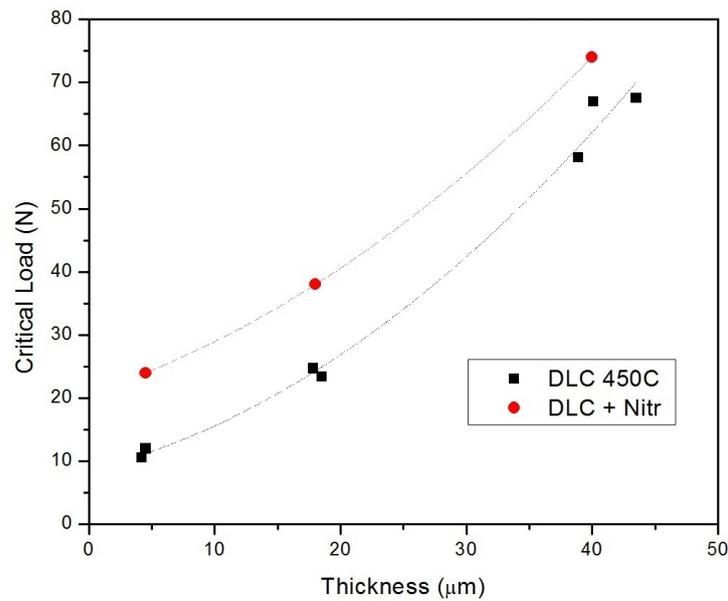
**Figure 6:** Tribological results for the DIN 42CrMo4 samples. (a) Friction coefficient. (b) Wear rate.

The average friction coefficient was 0.035 regardless the steel grade or the pre-treatment of the substrate. The average wear rate on the sample was  $0.75 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ .

### 3.6 Adhesion

Scratch tests were performed on samples with different thickness. As expected, the load carrying capacity increases with the film thickness. The critical load of the coating linearly rises with increasing film thickness. In Figure 7, the experimental points together with the fitting curves are shown.

It is possible to enhance the load carrying capacity by performing a hardening pre-treatment such as ion nitriding before the coating deposition, a process better known as duplex treatment. The nitriding pre-treatment provides a hardness gradient in the substrate that improves the interface substrate-interlayer-coating. As it is also shown in Figure 7, for all film thicknesses, the critical load was higher.



**Figure 7:** Critical load vs. coating thickness. Substrate: DIN 42CrMo4.

## 4. CONCLUSIONS

There is a clear correlation between the position of the sample inside the process chamber and the amount of defects that appear on the sample surface, being the best option the up-side down position, which yielded the smaller density of defects. A process at the lowest temperature generated more and bigger defects, which diminish when temperature grows up. Finally, the thin coatings turned out to have less quantity of defects than the thick coatings.

A hypothesis that can be proposed is about the relation between the growth of defects and the conductivity of the coating, which increases with the thickness (when the film grows) and diminishes with temperature, i.e. the higher the temperature, the higher the conductivity.

The most common morphology of the defects found on the DLC surface is the protuberance, which can also form groups like protuberance islands or clusters. Some holes going down to the substrate have also been found and they can be caused by the removal of these protuberances.

Deposition parameters, presence of defects and film thickness do not affect the coefficient of friction nor was the wear rate, except for the case of the silicon content, which can reduce the coefficient of friction adding 0.5%, but at the same time, wear rate slightly increased. Adhesion resulted better with the increase of thickness and the use of nitriding as pre-treatment.

## 5. ACKNOWLEDGMENTS

To the Surface Engineering Group, teachers and students.

To the Upper Austria University of Applied Sciences, Wels Campus, and the Materials Department.

To the Functional Materials Department of Saarland University, Germany.

To the OeAD, Austrian Agency for International Cooperation in Education and Research, for the scholarship of F. Delfin that made this research possible.

## 6. BIBLIOGRAPHY

- [1] DONNET, C., ERDEMIR, A., *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, 1 ed., New York, Springer, 2008.
- [2] ROBERTSON, J., “Diamond-like amorphous carbon”, *Material Science and Engineering*, v. 37, n. 2-4, pp. 129-281, May 2002.
- [3] DALIBON, E.L., HEIM, D., *et al.*, “Characterization of thick and soft DLC coatings deposited on plasma nitrided austenitic stainless steel”, *Diamond & Related Materials*, v. 59, pp. 73-79, Oct. 2015.
- [4] GASCO OWENS, A., BRÜHL, S.P., *et al.*, “Comparison of Tribological Properties of Stainless Steel with Hard and Soft DLC Coatings”, *Procedia Materials Science*, v. 9, pp. 246-253, Apr. 2015.
- [5] CEMIN, F., BOEIRA, C.D., FIGUEROA, C.A., “On the understanding of the silicon-containing adhesion interlayer in DLC deposited on steel”, *Tribology International*, v. 94, pp. 464–469, Feb. 2016.
- [6] FORSICH, C., DIPOLT, C., *et al.*, “Potential of thick a-C:H:Si films as substitute for chromium plating”, *Surface & Coatings Technology*, v. 241, pp. 86-9, Feb. 2014.
- [7] FORSICH, C., HEIM, D., MUELLER, T., “Influence of the deposition temperature on mechanical and tribological properties of a-C:H:Si coatings on nitrided and postoxidized steel deposited by DC-PACVD”, *Surface & Coatings Technology*, v. 203, n. 5-7, pp. 521-525, Dec. 2008.
- [8] BERNLAND, K., KÖHLER, B., *et al.*, “Combined FIB technique with acoustic microscopy to detect steel–DLC interface defects”, *Diamond & Related Materials*, v. 15, n. 9, pp. 1405-1411, Sep. 2006.
- [9] HADINATA, S.S., LEE, M.T., *et al.*, “Electrochemical performances of diamond-like carbon coatings on carbon steel, stainless steel, and brass”, *Thin Solid Films*, v. 529, pp. 412-416, Feb. 2013.
- [10] YATSUZUKA, M., TATEIWA, J., UCHIDA, H., “Evaluation of pinhole defect in DLC film prepared by hybrid process of plasma-based ion implantation and deposition”, *Vacuum*, v. 80, n. 11-12, pp. 1351-1355, Sep. 2006.
- [11] HERNANDEZ, L.C., PONCE, L., *et al.*, “Nanohardness and Residual Stress in TiN Coatings”, *Materials*, v. 4, n. 12, pp. 929 – 940, May 2011.

# PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS Y MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS EN BASE CARBONO TIPO DLC

F. A. Delfin<sup>1</sup>; S. P. Brühl<sup>1</sup>; C. Forsich<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Ingeniería de Superficies. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay. Ing. Pereira 676, E3260 Concepción del Uruguay, Argentina. [fadelfin@gmail.com](mailto:fadelfin@gmail.com), [sonia@frcu.utn.edu.ar](mailto:sonia@frcu.utn.edu.ar)

<sup>2</sup> Departamento de Materiales. Facultad de Ciencias Aplicadas de la Alta Austria, Campus de Wels. Stelzhammerstraße 23, 4600 Wels, Austria. [Christian.Forsich@fh-wels.at](mailto:Christian.Forsich@fh-wels.at)

**Tópico:** T06. Ciencia y tecnología de superficies. **Categoría:** C2. Fin de Carrera de Grado.

## Resumen

Los recubrimientos hidrogenados en base carbono tipo DLC (“Diamond Like Carbon”), son depositados sobre diferentes aceros y resultan atractivos por su excelente comportamiento tribológico, bajo coeficiente de fricción, alta dureza superficial y buena resistencia al desgaste, son químicamente inertes y resistentes a la corrosión. Se obtienen mediante técnicas PACVD, que permite depositar recubrimientos finos con alta dureza o bien recubrimientos gruesos pero no tan duros. Debido a que la capacidad de carga aumenta con el espesor, los recubrimientos gruesos pueden ser depositados en aceros más blandos. Con el agregado de silicio disminuyen las tensiones intrínsecas, permitiendo depositar capas de mayor espesor.

La superficie del recubrimiento presenta defectos que pueden comprometer su integridad, principalmente cuando estos son pasantes hasta el sustrato, ya que en casos de corrosión puede ocasionar el desprendimiento de la película.

En el presente trabajo se depositaron recubrimientos de varios espesores, a diferentes temperaturas y variando el contenido de silicio. Se observó una incidencia de la posición de las muestras en el interior del reactor en la cantidad y geometría de los defectos, además de una relación directa entre la cantidad de defectos y el espesor del recubrimiento y una relación inversa con la temperatura.

Se analizaron los films mediante microscopía óptica y electrónica, topografía con perfilómetro 3D desde la superficie y en la sección transversal. Los resultados de Scratch Test revelaron una mejor carga crítica con el incremento del espesor del recubrimiento. Fueron obtenidos recubrimientos con un coeficiente de fricción menor a 0,05. Se realizaron ensayos de adhesión por indentación Rockwell C donde se observó que un aumento en la temperatura del proceso resulta en mayor tenacidad a la fractura del recubrimiento.

**Palabras clave:** PACVD, DLC, defectos superficiales, recubrimientos gruesos.

**Keywords:** PACVD, DLC, Surface defects, thick films.

## 1. Introducción

Las películas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) están compuestas por una mezcla de carbono con uniones del tipo sp<sup>2</sup> (grafito) y sp<sup>3</sup> (diamante) y un cierto contenido de hidrógeno. Esto forma una película de alta dureza, con muy bajo coeficiente de fricción y buena resistencia al desgaste. Además son químicamente inertes en la mayoría de los ambientes agresivos y proveen una buena resistencia a la corrosión, lo que lo hace atractivo para muchas aplicaciones tecnológicas: mecánicas, petroquímicas, electrónicas, biomédicas, y en la industria alimentaria [1-4].

Como desventaja, estos films poseen altas tensiones intrínsecas que resultan en una baja adhesión. La incorporación de silicio como dopante del recubrimiento y el agregado de un capa intermedia de silicio amorfo contribuyen a solucionar este problema, permitiendo aumentar la capacidad de carga del sistema y dando lugar a lo que se conoce como recubrimiento a-C:H:Si. Además, una mayor cantidad de hidrógeno y una menor cantidad de uniones del tipo sp<sup>3</sup> conllevan a disminuir las tensiones intrínsecas y evitar la delaminación de la capa [3-5].

Una forma de depositar estas películas es mediante técnicas asistidas por plasma como CVD (Chemical Vapor Deposition), utilizando acetileno y HMDSO como precursores de carbono y silicio, obteniéndose tasas de

deposición promedio de 1 μm/h. Algunos estudios revelan que se han podido obtener capas de hasta 58 μm [3].

La ventaja que presenta el método PA-CVD es poder utilizar un sistema similar al de nitruración iónica, que permite hacer recubrimientos dúplex (nitruración iónica y DLC) sin mover las piezas del interior de la cámara. [2, 3, 6].

Sin embargo, los DLC presentan defectos en superficie que pueden incidir negativamente en sus propiedades, principalmente en la resistencia a la corrosión y al ataque químico, debido a que los defectos comunican la superficie de la película con el sustrato, permitiendo que sustancias corrosivas ataquen al sustrato. Se han encontrado algunas publicaciones que tratan sobre los defectos en diferentes películas DLC, pero aún no se ha realizado un análisis sistemático que permita caracterizarlos y eventualmente definir su mecanismo de aparición y crecimiento [7-9].

## 2. Materiales y métodos

Se utilizaron tres diferentes tipos de acero como sustrato: acero de baja aleación DIN 42CrMo4 (Símil AISI 4140), acero para trabajo en frío Böhler K110 (Símil AISI D5) y acero inoxidable austenítico AISI 316L. Para cada uno de los materiales se prepararon probetas en forma de discos (ver Tabla 1) y se pulieron a espejo con el sistema Tegra de Streuers, utilizando paño con solución de diamante de 3 μm.

**Tabla 1.** Descripción de las muestras

Acero	Diam.	Espesor	Dureza
DIN 42CrMo4	40 mm	10 mm	30 HRc
K110	36 mm	10 mm	60 HRc
AISI 316L	25 mm	5.5 mm	20 HRc

## 2. 1. Deposición PACVD

Se recubrieron las muestras con películas a-C:H:Si por medio de la técnica PA-CVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition), utilizando un reactor comercial modificado de la firma Rübíg, con una descarga DC pulsada que genera y sostiene el plasma. Las piezas a tratar actúan como cátodo y el reactor asegura una temperatura uniforme en todo el espacio por medio de un sistema de calefacción externo (reactor de pared caliente). Se utilizó acetileno como precursor de carbono y se incorporó silicio utilizando HMDSO. Previamente se depositó una capa intermedia o interlayer de silicio a temperatura de trabajo que posee un espesor de 300 nm aproximadamente (medido en la sección transversal con corte por FIB) y sirve de base para la deposición de la capa de DLC.

Para controlar la incidencia de los diferentes parámetros, se realizaron procesos sistemáticos en los que se varió solamente un parámetro por vez: la temperatura de proceso, el contenido de silicio y el tiempo de tratamiento. Este último parámetro está ligado al espesor de la capa obtenida, con una tasa de deposición promedio superior a 1  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

**Tabla 2.** Ensayos de deposición CVD

Ensayo	Tiempo	Temperatura	HMDSO
Grueso	35 h	450 °C	0.5%
Fino	3 h	450 °C	0.5%
Medio	15 h	450 °C	0.5%
Alta Temp.	35 h	550 °C	0.5%
Baja Temp.	35 h	400 °C	0.5%
Alto Silicio	35 h	450 °C	1%
Sin Silicio	35 h	450 °C	0%

En el interior de la cámara de deposición se colocaron cuatro muestras de cada acero y se dispusieron en diferentes posiciones relativas: horizontal (acostadas, simplemente apoyadas sobre el plato), vertical (paradas) y boca abajo (sostenidas con suplementos, donde se toma en cuenta la cara inferior que queda enfrentada a la base del reactor).

El espesor del recubrimiento se midió a través del ensayo de calotest [10].

## 2. 2. Análisis de defectos

Utilizando un microscopio óptico se tomaron micrografías de cinco zonas al azar de cada probeta, donde se pudo observar defectos en la superficie que se ven como círculos negros, que luego fueron medidos y contabilizados utilizando software de análisis de imagen, lo que permitió comparar la cantidad de defectos y su tamaño en cada condición de recubrimiento.

Mediante un microscopio confocal que permite obtener imágenes topográficas en 3D, se midieron diferentes tipos de defectos encontrados en los recubrimientos. Luego se complementó con un análisis por microscopía electrónica (SEM) de la marca Tescan Vega, que posee un detector

EDX que se utilizó para conocer la composición química de los defectos o determinar si estos comunicaban la superficie directamente con el sustrato.

Además, se utilizó un microscopio electrónico con tecnología FIB, mediante el cual se cortó y analizó la sección transversal de algunos defectos, con el objetivo de estudiar su morfología subsuperficial, y con un detector EDX se analizaron para conocer su composición química. Por último, para comparar una teoría de trabajos previos sobre el desprendimiento de los defectos, se pasaron las muestras por diferentes lijas de carburo de silicio, con una fuerza y cantidad de movimientos limitados. La superficie fue observada con microscopio óptico antes y después de realizar este procedimiento.

## 2. 3. Comportamiento tribológico

Se midió el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste utilizando un tribómetro de la marca TRIBOtechnic, con carga de 12N, recorrido de 3000 m y bolilla de acero 100Cr6 como contraparte. Una vez obtenido el coeficiente de fricción de estado estable se midió la huella en la probeta por medio de microscopía confocal y se analizaron los resultados por medio de un software especializado.

## 2. 4. Adhesión

La adhesión de los recubrimientos se midió utilizando un scratch tester de la marca CSM REVETEST, que realiza un rayado de 10 mm de largo con un indentador Rockwell, aplicando una carga variable de 100 N/min. La carga crítica queda definida en el lugar donde ocurre la delaminación completa del recubrimiento, llamada LC2 en la norma ASTM C1624. La carga crítica LC1 no se tuvo en cuenta en este trabajo.

Además, utilizando un indentador tipo Rockwell C, se aplicaron cargas de entre 20 y 100 kg por 10 segundos, y se compararon los resultados según la norma VDI 3198, para obtener información sobre la tenacidad a la fractura del recubrimiento [11].

## 3. Resultados y Discusión

### 3. 1. Espesor de recubrimiento

En la Tabla 3 se muestran los espesores de los recubrimientos en las diferentes condiciones de proceso, medidos mediante calotest.

**Tabla 3.** Espesores de recubrimiento

Ensayo	Espesor	Desviación	Error
Grueso	40,2 $\mu\text{m}$	1,8	4 %
Fino	4,0 $\mu\text{m}$	0,5	12 %
Medio	20,0 $\mu\text{m}$	2,8	14 %
Alta Temp.	40,9 $\mu\text{m}$	1,1	3 %
Baja Temp.	38,6 $\mu\text{m}$	1,0	2 %
Alto Silicio	37,9 $\mu\text{m}$	1,0	3 %
Sin Silicio	42,6 $\mu\text{m}$	2,1	5 %

Se puede calcular una tasa de deposición un poco mayor a 1  $\mu\text{m}/\text{h}$ . A mayor temperatura se obtiene mayor espesor de película y el contenido de silicio hace disminuir levemente este espesor para el mismo tiempo de proceso.

### 3. 2. Cuantificación de defectos

Como se mostró en trabajos anteriores, hay varios parámetros que influyen en la cantidad y tamaño de defectos en el recubrimiento, como por ejemplo la posición de la muestra en el interior del reactor; la temperatura de proceso, donde se reduce la cantidad con el aumento de la temperatura; y el espesor de recubrimiento, donde los defectos aumentan notablemente con el espesor. Luego de analizar los resultados, surge una hipótesis que relaciona la formación de defectos con la conductividad del recubrimiento. Se encuentran más defectos cuando disminuye la conductividad, ya sea por un incremento del espesor o por una disminución de temperatura. Si bien no se ha medido efectivamente la conductividad del recubrimiento, esto es plausible dada la forma en que crece durante el proceso, sostenido por una descarga eléctrica tipo DC pulsada unipolar que requiere la conexión entre el sustrato (cátodo) y el ánodo. Entonces, a medida que crece el recubrimiento, que teóricamente tiene menor conductividad que el sustrato, se generan puntos donde se concentra el plasma y permite la correcta conducción, pero esto causa un defecto de crecimiento en dicho lugar.

### 3. 3. Análisis de morfología de los defectos

Un análisis con SEM realizado en trabajos anteriores revela la presencia de diferentes tipos de defectos en la superficie de los recubrimientos, entre los que sobresalen, por su cantidad, los defectos tipo protuberancia, Fig. 2 (a). La composición química de estos defectos es la misma que la del recubrimiento. También se observaron agujeros, como en la Fig. 2 (b), que pueden llegar hasta el sustrato. En el interior de estos defectos se detectaron algunas impurezas de calcio y aluminio, cuyo origen aún no ha sido determinado.

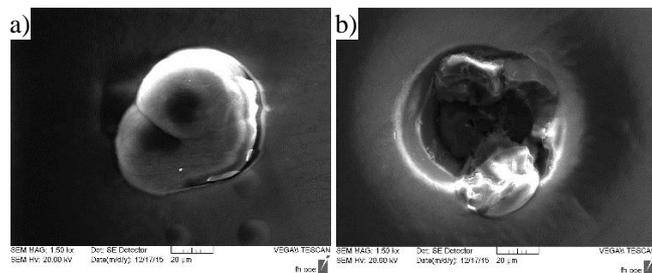


Figura 2. Morfología de defectos.

### 3. 4. Mecanismo de crecimiento de los defectos

Realizando cortes por medio de FIB sobre muestras con recubrimiento fino se observaron tres tipos de mecanismo de crecimiento de defectos. En el primer caso el recubrimiento copia las imperfecciones de la superficie. En el segundo caso, mostrado en la Fig. 3 (a), se ven pequeñas partículas de polvo que se depositan sobre el sustrato y actúan como puntos de nucleación para el crecimiento de la película. Por último, se observaron defectos como en la Fig. 3 (b) donde se han formado poros y depositado impurezas sobre el interlayer de silicio.

Un análisis EDX reveló que la composición química del recubrimiento no se ve alterada en la Fig. 3 (a), mientras que en la Fig. 3 (b) se encontraron impurezas de calcio y aluminio. La morfología subsuperficial de estos últimos defectos y las impurezas encontradas en su interior llevan a

considerar como hipótesis que los defectos encontrados como agujeros pasantes en el análisis con SEM hayan sido previamente protuberancias que se desprendieron por la acción de una fuerza externa.

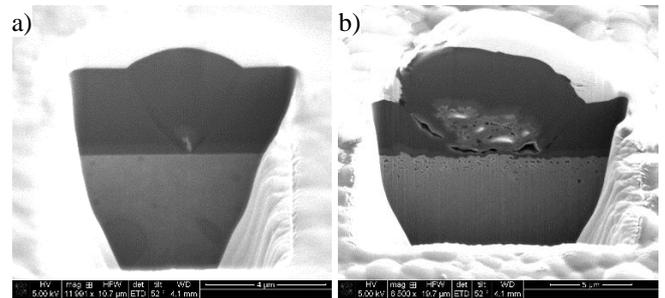


Figura 3. Sección transversal de los defectos. SEM-FIB.

Para comprobar la teoría sobre el desprendimiento de las protuberancias, se lijaron las muestras DLC 450°C. En la Fig. 4 se puede observar que donde había un defecto tipo protuberancia, se creó un hueco luego de ser lijado con granulometría #1000. El proceso se repitió con otras muestras, donde se encontró un comportamiento similar.

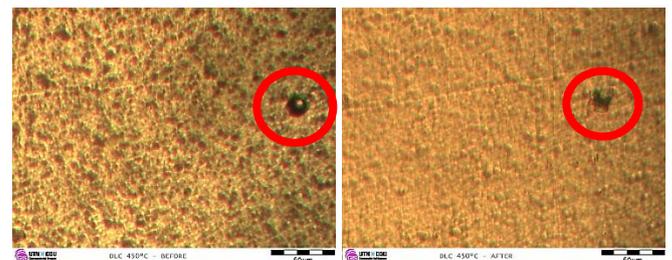


Figura 4. Micrografía previa y posterior al lijado con #1000.

### 3. 6. Tribología

Se realizaron los ensayos de Pin-on-Disk sobre las muestras en todas las condiciones.

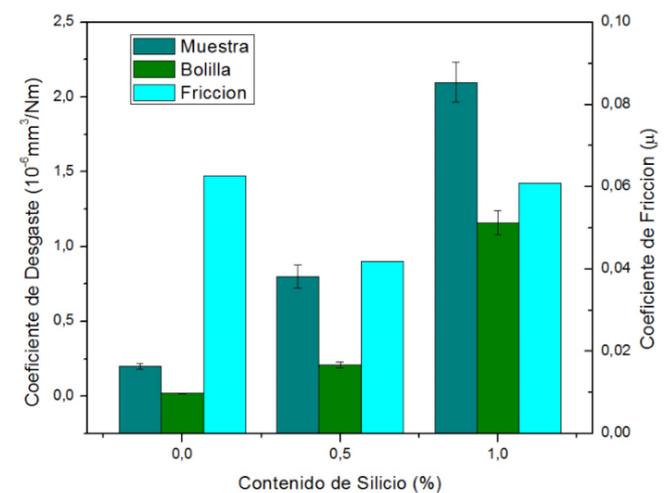


Figura 5. Coeficiente de Fricción y Desgaste.

Sólo se observaron variaciones entre las muestras cuando varió el contenido de silicio, que incide en el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste, como se muestra en la Fig. 5. El coeficiente de fricción promedio fue 0.035 con una tasa de desgaste promedio de  $0.75 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . Se puede

observar que las muestras con Si 0,5% tienen una buena relación de compromiso entre fricción y desgaste.

### 3. 7. Adhesión

Se realizaron ensayos de scratch test en muestras con diferentes espesores de recubrimiento. Como se esperaba, la capacidad de carga aumentó con el espesor del film.

Es posible mejorar la capacidad de carga si se realiza un tratamiento previo sobre el acero antes de depositar el DLC, por ejemplo, nitruración iónica, lo que es conocido como tratamiento dúplex. La nitruración provee de un gradiente de dureza al sustrato, lo que mejora la interface. Como se puede ver en la Fig. 6, la capacidad de carga aumentó en todos los casos cuando se realizó el tratamiento dúplex.

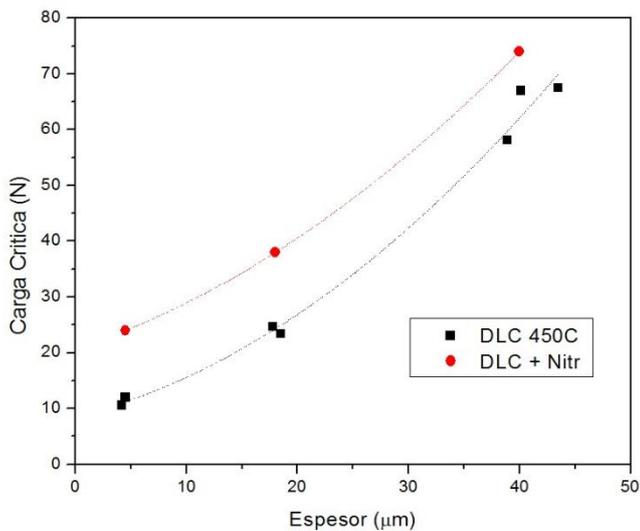


Figura 6. Carga crítica. DLC y Dúplex.

A su vez, se realizaron ensayos de indentación Rockwell C que, además de adhesión, puede ser usado para estudiar la tenacidad a la fractura del recubrimiento. En la Fig. 7 se muestran los resultados.

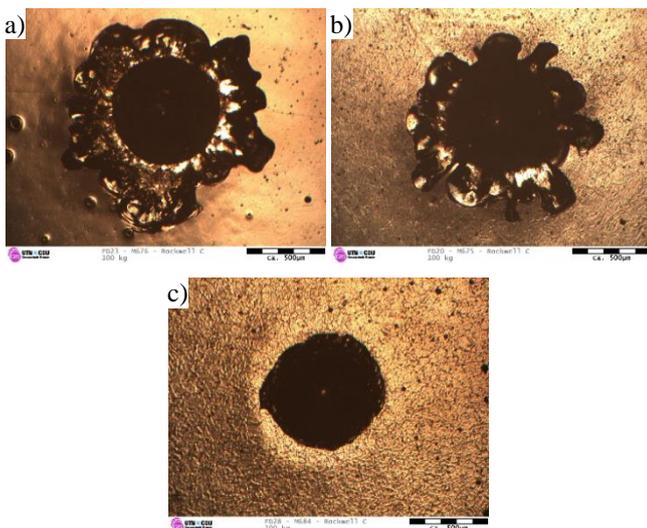


Figura 7. Indentación Rockwell C. (a) DLC 400°C. (b) DLC 450°C. (c) DLC 550°C

De acuerdo al criterio estándar de la norma VDI, sólo las muestras recubiertas a 550°C tuvieron un rendimiento aceptable, y a menor temperatura de recubrimiento, el resultado fue empeorando. En otras palabras, a mayor temperatura, mayor resistencia a la fractura por parte del recubrimiento.

### 4. Conclusiones

Como se ha postulado en otros trabajos, la cantidad de defectos en los recubrimientos DLC estudiados están ligados a la posición de la muestra en el interior del reactor, la temperatura de proceso y el espesor de recubrimiento. Se propone que la formación de estos defectos está relacionada con la conductividad del recubrimiento, que aumenta con el espesor y disminuye con la temperatura, dado que a mayor temperatura el recubrimiento tiene mayor conductividad.

La morfología más común de defecto encontrada es la protuberancia. Se observaron también agujeros que llegan hasta el sustrato y que podrían haber sido causados por la remoción de las protuberancias.

En tribología, se encontró una relación de compromiso entre la fricción y el desgaste si se utiliza 0,5% de silicio. En cuanto a la adhesión, resultó mejor cuanto más grueso fue el recubrimiento, mientras que a mayor temperatura se observó una mayor resistencia a la fractura del recubrimiento.

### Agradecimientos

Al Grupo de Ingeniería de Superficies, su equipo docente y de becarios.

A la Universidad de Ciencias Aplicadas de la Alta Austria, Campus Wels y al departamento de Materiales presidido por Prof. Dr. Heim.

Al Depto. de Materiales de la Universidad de Saarland.

A la OeAD, Agencia Austríaca para la Movilidad Internacional y Cooperación en Educación, Ciencia e Investigación.

### Referencias

- [1] C. Donnet, A. Erdemir, Tribology of Diamond-like Carbon Films. Fundamentals and Applications, Springer, USA, 2008.
- [2] E.L. Dalibon et al., Diamond & Related Materials 59 (2015) 73-79.
- [3] C. Forsich et al., Surface & Coatings Technology 241 (2014) 86-92.
- [4] A. Gasco Owens et al., Procedia Materials Science 9 (2015) 246-253.
- [5] F. Cemin et al., Tribology Int. 94 (2016) 464-469
- [6] C. Forsich et al., Surface & Coatings Technology 203 (2008) 521-525.
- [7] K. Bernland et al., Diamond & Related Materials 15 (2006) 1405-1411.
- [8] S. Hadinata et al., Thin Solid Films 529 (2013) 412-416.
- [9] M. Yatsuzuka et al., Vacuum 80 (2006) 1351-1355.
- [10] L.C. Hernández et al., Materials 4 (2011) 929 - 940.
- [11] N. Vidakis et al, Journal of Material Processing Technology 143-144 (2003) 481-485.