



CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO PVD TIPO DLC PRODUCIDO EN LA INDUSTRIA NACIONAL

Delfin, Francisco A.^{*a}; Ibarra, Giuliano ^a; Brühl, Sonia P.^a; Taglioretti, José ^b

a. UTN, Facultad Regional Concepción del Uruguay. Ing. Pereira 676, Concepción del Uruguay, E.R.

b. Coating.Tech by Tantal Flubetech SAS. Camino a Yacanto Km. 2, Calamuchita, Córdoba.

*Correo electrónico: delfinf@frcu.utn.edu.ar

Resumen

En este trabajo se estudió un recubrimiento multicapa tipo DLC depositado mediante PVD *Magnetron Sputtering* sobre un acero de media aleación AISI 4140, nitrurado y sin nitrurar. El recubrimiento resulta novedoso para la industria nacional, ya que es la primera vez que se produce en nuestro país. La base del mismo es una capa de anclaje de CrN y la capa exterior es carbono amorfo hidrogenado dopado con cromo (a-C:H:Cr). Se realizaron ensayos de desgaste tipo Pin-On-Disk, utilizando una bolilla de Al₂O₃ como contraparte, con un recorrido de 1000 m y carga de 10 N. Se obtuvo un coeficiente de fricción de $\mu \sim 0.1$, esto es un 80% menos que el acero sin tratar. Se midió una fuerte reducción de en el volumen de material perdido durante el ensayo. La adhesión fue evaluada mediante indentación Rockwell C y Scratch Test de carga constante, donde se observó una mejora notable en las muestras que fueron nitruradas previamente.

Abstract

In this work, a multilayer DLC coating was studied. It was deposited using PVD Magnetron Sputtering over nitrided and not nitrided mild-alloy steel AISI 4140. The coating is novel for the national industry in Argentina, since it is the first time that is produced in our country. The base is an anchor layer made of CrN and the top layer is made of Cr-doped hydrogenated amorphous carbon (a-C:H:Cr). Wear Pin-On-Disk tests were performed on the samples, using an Al₂O₃ ball as counterpart, with a 1000 m sliding distance and a 10 N normal load. The friction coefficient was about $\mu \sim 0.1$, which is 80% less than the untreated steel. The wear volume was greatly reduced. The adhesion was evaluated by means of Rockwell C indentation and constant load Scratch Test, where major improvement was noticed in the samples which were nitrided as pre-treatment.

Palabras clave: Tribología; Recubrimiento; DLC; PVD.

INTRODUCCIÓN

La utilización de recubrimientos en nuestro país está enfocada principalmente a herramientas de corte, para lograr una mayor duración y vida útil del filo. Estos son generalmente de nitruro de titanio (TiN) con su clásico color dorado, que son obtenidos por *Physical Vapor Deposition* (PVD) por medio de arco en vacío [1]. También se emplean recubrimientos para fines decorativos o como protección frente a la corrosión, como por ejemplo el cromado electrolítico que hoy está prohibido en la mayoría de los países del mundo por su efluente cancerígeno de cromo hexavalente, que es bioacumulable, no sólo en el organismo, sino en el mismo suelo, en el agua y, a partir de ahí, a todo el ecosistema. [2] [3]

Es poco usual ver elementos de máquinas manufacturados en Argentina que posean algún tipo de recubrimiento o tratamiento para mejorar sus propiedades superficiales en cuanto a la interacción con otras piezas se refiere, es decir, lo que se conoce como propiedades tribológicas.

Existen varios tipos de recubrimientos que disminuyen el coeficiente de fricción y bajan las tasas de desgaste de los materiales, lo que sería muy provechoso para reducir costos operativos, ya sea combustible o energía eléctrica, y también los costos de mantenimiento, ya que, al disminuir el desgaste, aumentaría la vida útil, por lo que se podría espaciar más los períodos de recambio. Es decir que es posible una mejora en la eficiencia

energética, un aumento de la rentabilidad y una disminución de costos. [4]

El recubrimiento *Diamond-Like Carbon* (DLC), es una película de carbono amorfo hidrogenado que posee una mezcla de uniones C-C tipo sp^2 (como el grafito) y tipo sp^3 (como el diamante), por lo que es duro y presenta un bajo coeficiente de fricción que es atribuido a la formación de capas de transferencia (*transfer layers*), que son de naturaleza gráfica. El agregado de hidrógeno causa una reducción en la dureza, pero es muy útil para reducir las tensiones internas del film. Además, es químicamente inerte, por lo que se podría utilizar en contacto con agentes corrosivos o agresivos que comprometan en general la integridad de otras superficies o películas. [5] [6]

A grandes rasgos, las técnicas para obtener estos recubrimientos son dos: PVD, que utiliza un blanco o *target* del material a depositar, del que se desprenden átomos que luego se adsorben en la superficie; y *Chemical Vapor Deposition* (CVD), donde las especies a depositar provienen de gases que reaccionan químicamente y luego se condensan sobre el sustrato. [7]

Cuando se deposita este tipo de recubrimientos sobre aceros de baja o media aleación, que son relativamente blandos, la adhesión suele verse comprometida. Para utilizar estas películas sobre elementos de máquinas, manteniendo un núcleo tenaz pero un exterior duro y con bajo coeficiente de fricción, es necesario utilizar tratamientos superficiales, como es el caso de la nitruración iónica, que es un proceso de endurecimiento por difusión. Esta técnica está muy desarrollada [8], e incluso está probado que el gradiente de dureza del sustrato ayuda a mejorar notablemente la adhesión de recubrimientos duros sobre los aceros antes mencionados. La combinación de dos tipos de tratamientos diferentes se conoce con el nombre de proceso dúplex. [9] [10]

En este trabajo se presenta la caracterización de un recubrimiento multicapa tipo DLC, formado por la combinación de varias capas finas de diferentes compuestos hechas secuencialmente en el mismo equipo, que son producidos por primera vez en el país, lo que presenta a la industria una oportunidad única para potenciar la producción nacional con tecnología de primer nivel. Se analiza la influencia del pretratamiento de nitruración iónica sobre la adhesión y la resistencia al desgaste. Esta investigación se encuentra en el marco de un proyecto de colaboración entre Coating.Tech by Tantal Flubetech S.A.S., IONAR S.A., YPF Tecnología

S.A. y el Grupo de Ingeniería de Superficies (GIS) de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay.

EXPERIMENTAL

Para este trabajo se utilizaron muestras de acero de media aleación AISI 4140 (ver la composición obtenida mediante espectrometría de emisión óptica por descarga luminiscente o GDOES en la Tabla 1). Las mismas fueron cortadas de una barra normalizada de sección circular de 25 mm de diámetro y con 6 mm de espesor.

Tabla 1: Composición del acero AISI 4140.

C%	Cr%	Ni%	Mo%	Mn%	Si%	S%	P%
0,42	0,98	0,15	0,19	0,85	0,27	<0,001	0,009

Se realizó tratamiento térmico bonificado 28-32, que consiste en calentar las probetas hasta su punto de austenización a 850 °C, luego templar en aceite y revenir a alta temperatura, en este caso 550 °C, con lo que se obtiene una baja dureza, pero muy alta tenacidad. Además, esta alta temperatura de revenido permite realizar otros tratamientos adicionales a la superficie sin que sufra cambios que afecten su estructura metalográfica.

La superficie de la muestra fue rectificada con piedra y luego desbastada con papel de lija al agua de granulometría creciente, partiendo de grano #80 hasta el lijado fino con grano #1000.

Un grupo de muestras fue tratado en la empresa IONAR S.A., en San Martín, provincia de Buenos Aires, donde se llevó a cabo nitruración iónica a 500°C por 25 horas.

Luego las muestras nitruradas y no nitruradas fueron recubiertas con una película multicapa en un equipo comercial de origen alemán CemeCon CC800 DC Sputter, propiedad de la empresa Coating.Tech by Tantal Flubetech S.A.S., localizada en Santa Rosa de Calamuchita, Córdoba. El mismo consiste en una capa de anclaje de CrN con un recubrimiento superior fino de carbono amorfo hidrogenado dopado con cromo. El equipo de deposición nombrado arriba es del tipo PVD *Magnetron Sputtering* reactivo, donde se utiliza un blanco de cromo para la capa de anclaje, con nitrógeno como gas reactivo, para formar CrN. Mientras se reduce el caudal de nitrógeno N_2 , se comienza a introducir acetileno C_2H_2 , por lo que se obtiene un gradiente de compuestos de cromo Cr(N-CN-C). La capa final es formada por un proceso híbrido de PVD, por la



deposición de DLC mediante el material obtenido desde un blanco de grafito, y CVD, por la reacción del carbono y el hidrógeno del acetileno en una descarga de plasma que condensa sobre la superficie. Una mínima actividad sobre el blanco de cromo provee los átomos necesarios para constituir en todo el conjunto lo que se conoce como carbono amorfo hidrogenado dopado con cromo (a-C:H:Cr), y que será responsable de las propiedades tribológicas de este recubrimiento.

Se utilizó un microdurómetro con indentador Vickers para medir la dureza en superficie de las muestras nitruradas o tratadas térmicamente con carga de 50 g ($HV_{0.05}$). Se cortó una probeta nitrurada y se incluyó en resina termoformable para ver la capa de compuesto en microscopio óptico y para medir el perfil de dureza en profundidad en la sección transversal con una carga de 25 g ($HV_{0.025}$), con el objetivo de determinar la zona de difusión del nitrógeno.

Para determinar el espesor del recubrimiento, se utilizó el ensayo de calotest [11]. A pesar de su conocida fiabilidad y sencillez, este método no permite determinar correctamente el espesor de las múltiples capas, sobre todo cuando algunas pueden tener un espesor del orden de los nanómetros. Por ello, también se cortaron muestras, se incluyeron en resina termoformable, se pulieron a espejo y se observaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM), donde se midió el espesor y luego la composición química por medio de la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersada (EDS).

También se realizó Difracción de Rayos X (XRD) de ángulo rasante, utilizando un equipo marca XPERT con ánodo de cobre, para determinar las fases cristalinas presentes en el recubrimiento. Para estudiar la fase amorfa, se utilizó un equipo de espectroscopía Raman de la marca Renishaw inVia, que permite identificar las Bandas D y G que son características de este recubrimiento, además de estimar el contenido de hidrógeno H. [6]

A fin de evaluar las propiedades tribológicas del recubrimiento, se utilizó una máquina de ensayo de desgaste por deslizamiento tipo Pin-On-Disk de construcción propia, que responde a la norma ASTM G99, siendo el disco la muestra a ensayar y utilizando una bolilla de alúmina de 6 mm de diámetro como contraparte, con una distancia deslizada de 1000 m y una carga normal de 10 N. El coeficiente de fricción se registró en tiempo real durante todo el ensayo, la huella de desgaste se analizó con un perfilómetro mecánico y se

observó al microscopio óptico. Los ensayos de desgaste se realizaron a temperatura ambiente promedio de $(21.6 \pm 1.3) ^\circ\text{C}$ y la humedad relativa fue variable entre 44 % y 64 %. Con el objeto de ensayar la adhesión de los recubrimientos, se hicieron ensayos de Scratch Test de carga constante, aumentando las cargas de forma progresiva hasta los 90 N, y luego utilizando un microscopio óptico para evaluar los resultados. También se realizaron ensayos de indentación Rockwell C para evaluar la tenacidad a la fractura del recubrimiento. Si bien este ensayo es utilizado en numerosos trabajos para medir la adhesión, según la norma VDI 3198, no es un método recomendable para films con un espesor mayor a 3 μm , aunque igualmente aporta información valiosa sobre el comportamiento del conjunto ante la aplicación de una carga normal estática (150 kg) con una alta presión hertziana, si se considera que la punta de diamante Rockwell tiene un radio de 200 μm . [12]

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Luego del tratamiento de temple y revenido, se consiguió una dureza base del acero AISI 4140 en promedio de $(320 \pm 10) \text{HV}$.

Después de realizar el proceso de nitruración en un grupo de muestras, se consiguió en la superficie una dureza promedio de $(650 \pm 25) \text{HV}$. Este valor es bajo para este tipo de tratamiento, lo que representa que la capa de compuesto no está presente o tiene muy poco espesor. Esta es la mejor condición para depositar recubrimientos posteriormente, ya que la capa de difusión provee mejor soporte que la capa de compuesto, que es dura, pero también muy fina y frágil, lo que reduce su rendimiento como soporte de carga. El perfil de dureza en profundidad demostró una penetración del tratamiento de unos 300 μm .

El espesor del recubrimiento medido mediante calotest fue de $(5.12 \pm 0.23) \mu\text{m}$, de los cuales se pudo determinar que la capa de DLC tiene un espesor aproximado de $(1.76 \pm 0.10) \mu\text{m}$, lo que está dentro de los valores esperados para este proceso, de acuerdo con el proveedor del equipo.

En la Figura 1 se puede observar la imagen de la sección transversal tomada con microscopía electrónica SEM. La diferencia de grises en el recubrimiento permite estimar dónde termina la capa de cromo y comienza el carbono amorfo, en la cual se ven además finas líneas más oscuras que sugieren la presencia de nanocompuestos de cromo integrados dentro del carbono. Si bien el análisis por EDS ha demostrado que todos estos



elementos están presentes, se necesitan realizar más estudios para determinar exactamente cómo se forman los nanocompuestos y qué espesor tienen estas capas intermedias de Cr.

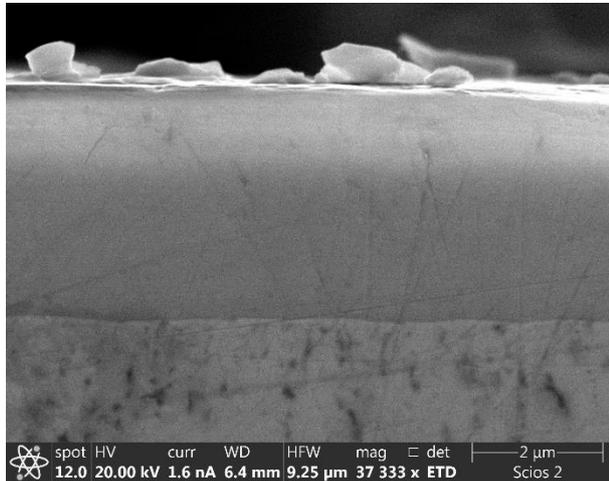


Figura 1: Vista de sección transversal del recubrimiento utilizando SEM.

En el análisis por XRD (ver Figura 2), se pudo determinar la presencia de los picos cristalinos correspondientes al hierro del sustrato, como así también los compuestos de cromo que forman la capa de anclaje. Dado que tanto el nitrógeno como el carbono tienen tamaños atómicos similares y relativamente pequeños, ambos forman compuestos del tipo intersticial con el cromo, por lo que no es posible distinguir carburos de nitruros en este tipo de análisis. Se podría decir que son compuestos de tipo carbonitruros de cromo $Cr_x(C,N)_y$.

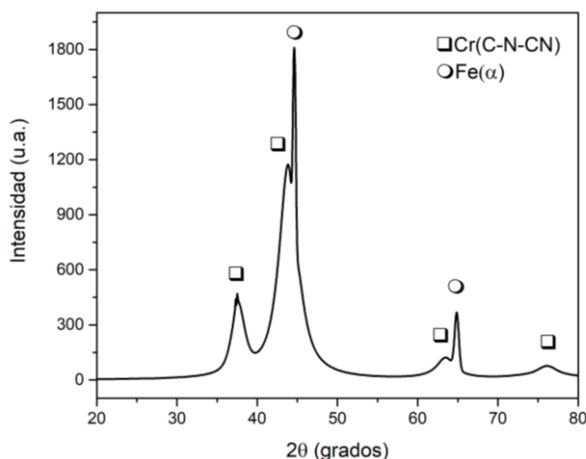


Figura 2: Espectro de Difracción por Rayos X.

El carbono no tiene una estructura cristalina en el recubrimiento DLC, por lo que no es posible analizarlo mediante XRD. El espectro Raman

(Figura 3), indica que ID/IG, es de 0.58 con un error del 5,2%, esto es la relación de las Bandas D y G características de este tipo de películas. El contenido de hidrógeno de los recubrimientos fue aproximadamente del 26 %, estimado a partir de las pendientes del fondo de fotoluminiscencia en el espectro Raman visible, según la metodología propuesta en la literatura. [13]

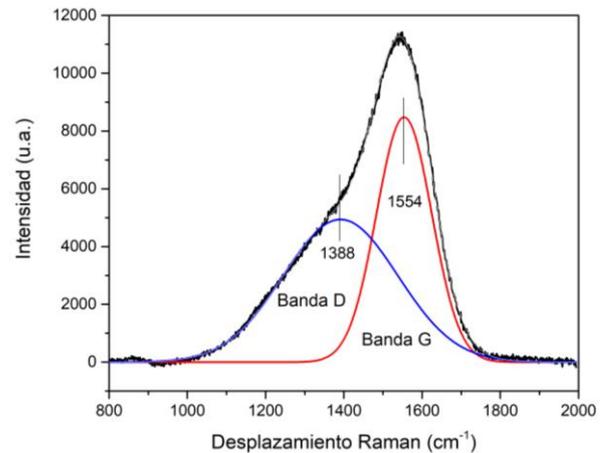


Figura 3: Espectro Raman deconvolucionado.

En los ensayos de desgaste tipo Pin-On-Disk se determinó que el coeficiente de fricción promedio (ver Figura 4) de las muestras no nitradas previamente fue de (0.14 ± 0.05) , mientras que para las muestras dúplex fue de (0.12 ± 0.02) , una diferencia poco apreciable si se considera que para el metal sin tratar en estas condiciones ese valor es de ~ 0.65 , representando una reducción del 80% del coeficiente de fricción gracias al uso del recubrimiento, lo que debe ser traducido como un efectivo ahorro energético para piezas que estén sometidas a situaciones de deslizamiento. Durante el movimiento relativo, se generan partículas muy finas o *debris* que pueden ser atrapadas en la interfase o ser adheridas a la superficie de la contraparte. Al estar sometidas a compresión, son sinterizadas para formar capas sólidas y compactas que soportan la carga, tienen características gráficas y actúan como lubricante entre el recubrimiento y la contraparte, por lo que reducen el coeficiente de fricción.

En cuanto al desgaste, es apreciable la diferencia entre ambos grupos. Las muestras solamente recubiertas perdieron un volumen de $(6.0 \pm 0.8) \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, mientras que las muestras dúplex solamente perdieron $(2.1 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, lo que representa una diferencia de 3 veces en el volumen perdido al desgaste. A pesar de esto, sigue siendo muy amplia la diferencia si se



compara con el material solamente nitrurado (como se lo suele utilizar en muchos elementos de máquina actualmente), que sufrió una pérdida de volumen de $(227 \pm 26) \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ en las mismas condiciones, lo que es un aumento de casi 40 veces en la resistencia al desgaste por el uso del recubrimiento. Todavía más significativa es la diferencia con el caso del metal sin ningún otro tipo de tratamiento, que tuvo una pérdida de volumen de $(760 \pm 85) \times 10^{-3} \text{ mm}^3$.

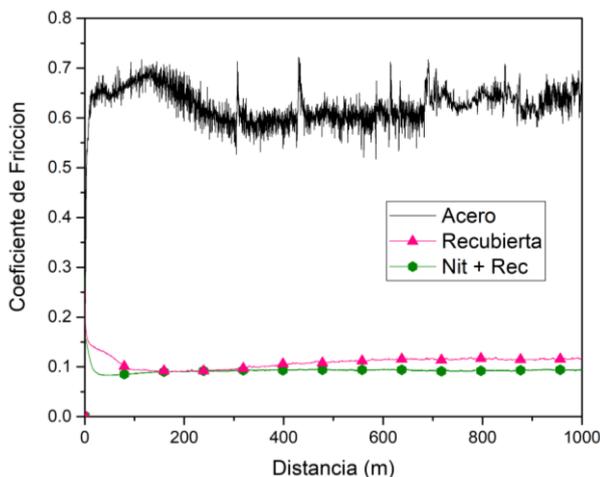


Figura 4: Coeficiente de Fricción.

En las micrografías tomadas con microscopio óptico de la Figura 5, se observa que la falla de las muestras solamente recubiertas es del tipo adhesivo. Pudo determinarse, mediante análisis por EDS, que se ha desprendido solamente la última capa de carbono amorfo, quedando expuestos los compuestos de cromo, que no tienen las mismas cualidades tribológicas. A pesar de esto, es sólo una franja que no ha tenido mayor incidencia para las condiciones que se ensayaron, aunque de prolongarse la sollicitación, hubiese llevado a una falla total del recubrimiento.

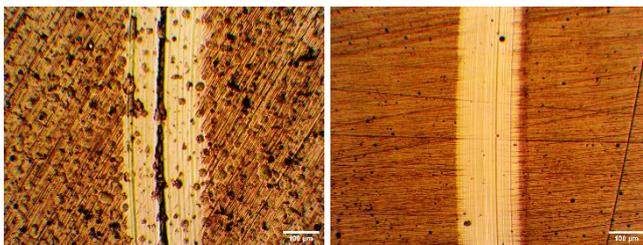


Figura 5: Huella de desgaste muestra sólo recubierta (izquierda) y dúplex (derecha)

La mejora de la adhesión del recubrimiento pudo ser comprobada mediante los ensayos de Scratch Test de carga constante. En la Figura 6

se observan las micrografías de las huellas cuando se aplicó una carga de 40 N, la cual causa un desprendimiento completo en la muestra sin nitrurar, dejando al descubierto el sustrato. La muestra dúplex resiste mejor este tipo de sollicitación, debido a que se observó un desprendimiento cuando se aplicó una carga de 90 N. Esto quiere decir que la nitruración previa aumentó considerablemente la capacidad de carga del sistema sustrato-recubrimiento.

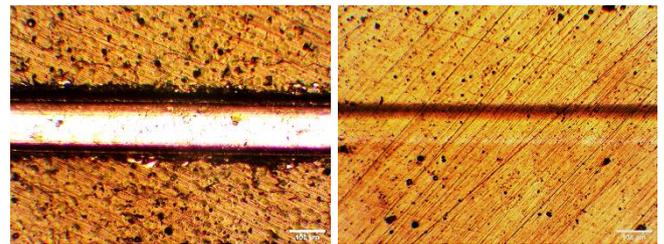


Figura 6: Huella de Scratch de la muestra sólo recubierta (izquierda) y dúplex (derecha)

En cuanto a la tenacidad a la fractura (Figura 7), también existe una mejora apreciable cuando se introduce el pretratamiento de nitruración. La muestra solamente recubierta exhibe fracturas en la capa de carbono, dejando al descubierto la capa de anclaje, lo que es causado por la gran deformación plástica del sustrato ante la aplicación de la carga. Mientras tanto, la muestra dúplex tiene un mejor comportamiento, debido a que mantiene su integridad y no muestra señales de deformación plástica ni tampoco delaminación alrededor de la huella.

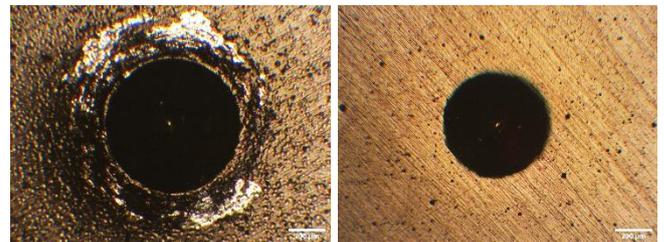


Figura 7: Indentación Rockwell C de la muestra sólo recubierta (izquierda) y dúplex (derecha)

A partir de los resultados de adhesión, se puede verificar que lo observado en las huellas de desgaste fue debido a la menor adhesión del recubrimiento al sustrato metálico, soporte que mejora su condición cuando se realiza el proceso de nitruración previa, dado que permite formar un gradiente de dureza que ayuda a distribuir mejor las cargas aplicadas, sobre todo cuando la distribución de tensiones de corte por debajo de la superficie causadas por la cargas normales



encuentran un máximo entre la interfase del recubrimiento y el sustrato, o aún por debajo, causando la deformación plástica del metal base, lo que deriva en una fractura del recubrimiento y una ruptura en la interfase, lo que se manifiesta como delaminación.

CONCLUSIONES

Este recubrimiento multicapa es denso y homogéneo, está formado por capas duras de compuestos de cromo y con buenas propiedades tribológicas debido a la película de carbono amorfo hidrogenado que está como capa superior.

El coeficiente de fricción, debido a esta misma capa superior de DLC, bajó a 0.1, valor típico de los recubrimientos de carbono amorfo, lo que, combinado con el recubrimiento duro de compuestos de cromo Cr(C,N) que aporta mayor capacidad de carga mecánica, aumentó la resistencia al desgaste del sistema en el modo deslizamiento.

La adhesión sólo fue buena en las muestras con tratamiento dúplex, con la nitruración iónica como pretratamiento. Esta combinación de tratamientos sería determinante para aumentar la resistencia mecánica en componentes de acero recubiertas en situaciones de desgaste severo o con altas cargas de contacto.

REFERENCIAS

- [1] Deng, Y.; Chen, W.; Li, B.; Wang, C.; Kuang, T.; Li, Y. (2020). Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review. *Ceramics International*, 46(11), 18373-18390.
- [2] Vernhes, L.; Azzi, M.; Klemberg-Sapieha, J.E. (2013). Alternatives for hard chromium plating: Nanostructured coatings for severe-service valves. *Materials Chemistry and Physics*, 140(2-3), 522-528.
- [3] Forsich, C.; Dipolt, C.; Heim, D.; Mueller, T.; Gebeshuber, A.; Holecek, R.; Lugmair, C. (2014). Potential of thick a-C:H:Si films as substitute for chromium plating. *Surface and Coatings Technology*, 241, 86-92.
- [4] Donnet, C.; Martin, J.M.; Le Mogne, Th.; Belin, M. (1994). The origin of super-low friction coefficient of MoS₂ coatings in various environments. *Tribology Series*, 27, 277-284.
- [5] Delfin, F.A.; Brühl, S.P.; Forsich, C.; Heim, D. (2018). Carbon based DLC films: Influence of the processing parameters on the structure and properties. *Revista Matéria*, 23(02), e-12059.
- [6] Kasiorowski, T.; Lin, J.; Soares, P.; Lepienski, C.M.; Neitzke, C.A.; de Souza, G.B.; Torres, R.D. (2020). Microstructural and tribological characterization of DLC coatings deposited by plasma enhanced techniques on steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 389, 125615.
- [7] Chalk, D.B. (1994). *Surface Engineering (ASM Handbook)*. ASM International. Ohio.
- [8] Corengia, P.; Ybarra, G.; Moina, C.; Cabo, A.; Broitman, E. (2005). Microstructural and topographical studies of DC-pulsed plasma nitrided AISI 4140 low-alloy steel. *Surface and Coatings Technology*, 200, 2391-2397.
- [9] Dalibón, E.L.; Escalada, L.; Simison, S.; Forsich, C.; Heim, D.; Brühl, S.P. (2017). Mechanical and corrosion behavior of thick and soft DLC coatings. *Surface and Coatings Technology*, 312, 101-109.
- [10] Podgornik, B.; Vizintin, J.; Wänstrand, O.; Larsson, M.; Hogmark, S. (1999). Wear and friction behaviour of duplex-treated AISI 4140 steel. *Surface and Coatings Technology*, 120-121, 502-508.
- [11] Hernández, L.C.; Ponce, L.; Fundora, A.; López, E.; Pérez, E. (2011). Nanohardness and Residual Stress in TiN Coatings. *Materials*, 4, 929-940.
- [12] Vidakis, N.; Antoniadis, A.; Bilalis, N. (2013). The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. *Journal of Materials Processing Technology*, 143, 481-485.
- [13] Casiraghi, C.; Ferrari, A.C.; Robertson, J. (2005). Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Phys. Rev. B*, 72(085401), 1-13.