

Comportamiento tribológico de un recubrimiento multicapa Cr/CrN/DLC

Tribological behavior of a multilayer Cr/CrN/DLC coating

Presentación: 4-5/10/2022

Doctorando:

Francisco A. DelfinGrupo de Ingeniería de Superficies (GIS), Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional
delfinf@frcu.utn.edu.ar

Directora:

Sonia P. Brühl

Codirector:

Ricardo C. Dommarco

Resumen

Los recubrimientos en base carbono son muy requeridos debido a su bajo coeficiente de fricción y buena resistencia al desgaste, que permitirían reducir el consumo de energía y aumentar el tiempo de recambio si son aplicados sobre elementos de máquina. En este trabajo se analiza un recubrimiento multicapa de compuestos de cromo con una capa superior de carbono amorfo hidrogenado dopado con cromo (a-C:H:Cr), que le confiere propiedades tribológicas sobresalientes. Se utilizó acero de media aleación con y sin pretratamiento de nitruración iónica, para estudiar su incidencia en la adhesión y resistencia al desgaste deslizante.

Palabras clave: DLC, recubrimiento multicapa, tribología

Abstract

Carbon base coatings are interesting due to their low friction coefficient and good wear resistance, which would allow to reduce energy consumption and extend life span if they are deposited over machine components. In this work, a multilayer coating is analyzed, which is made of chromium compounds with a top layer of chromium doped hydrogenated amorphous carbon (a-C:H:Cr), that provides outstanding tribological properties. Mild alloy steel is used as substrate, with and without plasma nitriding as pretreatment, to study its incidence in the adhesion and sliding wear resistance.

Keywords: DLC, multilayer coating, tribology

Introducción

En la industria argentina se suelen utilizar recubrimientos para aumentar la vida útil y duración del filo de las herramientas de corte. Se utiliza generalmente el nitruro de titanio TiN, de color dorado, que se obtiene mediante Physical Vapor Deposition (PVD) por descarga de arco (Deng et al., 2020). También es usual el cromado electrolítico, que ya está prohibido en la mayoría de los países del mundo por su efluente cancerígeno de cromo hexavalente, que además es bioacumulable (Vernhes et al., 2013).

Sin embargo, los elementos de máquinas manufacturados en Argentina no suelen poseer ningún tipo de recubrimiento o tratamiento que mejore sus propiedades superficiales, como dureza, resistencia a la corrosión o 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 una ventaja para reducir costos operativos, ya sea

combustible o energía eléctrica, y también costos de mantenimiento, ya que, al disminuir el desgaste se incrementa la vida útil, extendiendo 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 (Donnet et al., 1994).

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 tiene alta dureza y presenta un bajo coeficiente de fricción que es atribuido a la formación de capas de transferencia de naturaleza grafitica (Kasiorowski et al., 2020). El agregado de hidrógeno causa una reducción en la dureza, pero también en las tensiones internas del film. Además, es químicamente inerte, por lo que se podría utilizar en contacto con agentes corrosivos o agresivos (Delfín et al., 2018). 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 (ASM International, 1994).

Los aceros de media aleación, utilizados en elementos de máquinas, son relativamente blandos. Esto genera problemas de adhesión cuando se depositan sobre ellos recubrimientos duros. Para solventar este problema, es necesario utilizar tratamientos superficiales, como la nitruración iónica, que es un proceso de endurecimiento por difusión. Esta técnica está muy desarrollada (Corengia et al., 2005), e incluso está probado que el gradiente de dureza del sustrato ayuda a mejorar notablemente la adhesión (Podgornik et al., 1999). La combinación de dos tipos de tratamientos superficiales diferentes se conoce con el nombre de proceso dúplex (Dalibon et al., 2021).

En este trabajo se presenta la caracterización de un recubrimiento multicapa Cr/CrN/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 una oportunidad única para potenciar la producción nacional con tecnología de primer nivel. Se analiza la influencia de la nitruración iónica como tratamiento previo, sobre la adhesión y la resistencia al desgaste. Esta investigación es parte 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.

Desarrollo

Para este trabajo se utilizaron muestras de acero de media aleación AISI 4140, que fueron cortadas de una barra bonificada de sección circular de 25 mm de diámetro y 6 mm de espesor. La superficie fue rectificada con piedra y luego desbastada con papel de lija al agua de granulometría creciente, hasta llegar al lijado fino con grano #1000, un acabado superficial habitual en la industria.

Un grupo de muestras fue tratado en la empresa IONAR S.A. donde se hizo 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 marca CemeCon CC800 DC Sputter, propiedad de la empresa Coating.Tech by Tantal Flubetech S.A.S., en Santa Rosa de Calamuchita, Córdoba. El mismo consiste en una capa de anclaje de Cr/CrN con un recubrimiento superior fino de carbono amorfo hidrogenado dopado con cromo. El equipo de deposición es del tipo PVD Magnetron Sputtering reactivo, donde se utiliza un blanco de cromo para la capa de anclaje, con nitrógeno como gas reactivo. Luego se reduce el caudal de nitrógeno y se introduce acetileno, logrando 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 utilizando 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 dopaje para obtener en la superficie carbono amorfo hidrogenado dopado con cromo (a-C:H:Cr), que será responsable de las propiedades tribológicas de este recubrimiento.

La dureza en superficie de las muestras sin tratar y nitruradas se midió mediante ensayos de micro-indentación Vickers con carga de 50 g (HV0.05). Una probeta nitrurada fue cortada e incluida para ver la capa de compuesto y medir el perfil de dureza en profundidad con una carga de 25 g (HV0.025), para determinar el espesor de la zona de difusión del nitrógeno, que sería la penetración del tratamiento.

El espesor del recubrimiento fue medido con un microscopio electrónico de barrido equipado con *Focused Ion Beam* (SEM/FIB). También se realizaron mediciones de composición química elemental con Espectroscopía de Energía Dispersada (EDS). Se realizó Difracción de Rayos X (XRD) de ángulo rasante con radiación $CuK\alpha$, para determinar las fases cristalinas presentes. La fase amorfa fue analizada mediante espectroscopía Raman, que permite identificar las Bandas D y G características del DLC, además de estimar el contenido de hidrógeno según metodología publicada en la literatura (Casiraghi et al., 2005).

A fin de evaluar las propiedades tribológicas, se utilizó una máquina de ensayos de desgaste por deslizamiento tipo Pin-On-Disk de construcción propia, según norma ASTM G99, siendo el disco la muestra a ensayar y el pin una bolilla de alúmina de 6 mm que actúa 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, la huella de desgaste se analizó con un perfilómetro mecánico y se observó al microscopio óptico. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente promedio de 21.6 ± 1.3 °C y la humedad relativa fue variable entre 44 % y 64 %. Se hicieron ensayos de Scratch Test de carga constante para determinar la adhesión, aumentando la carga de forma progresiva hasta 90 N. Los resultados se evaluaron con microscopio óptico. 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 adhesión, según la norma VDI 3198 no es un método recomendable para films con espesor mayor a 3 μm , aunque aporta información sobre la tenacidad y el comportamiento del sistema ante la aplicación de una carga normal estática (150 kg) de alta presión, ya que la punta Rockwell tiene un radio de 200 μm (Vidakis et al., 2003).

Resultados

La dureza base del acero AISI 4140 bonificado resultó en promedio 320 ± 10 HV. Después de realizar el proceso de nitruración en un grupo de muestras, se logró en superficie una dureza promedio de 650 ± 25 HV. Este valor es bajo para este tipo de tratamiento, lo que significa que la capa de compuestos no está presente o tiene muy poco espesor. Esta es la mejor condición para depositar recubrimientos posteriormente, ya que la capa de compuestos 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 .

La rugosidad (R_a) de las muestras luego del lijado fino fue de 0.14 ± 0.02 μm . Las muestras nitruradas fueron lijadas levemente con grano fino para lograr una rugosidad similar a las que no fueron nitruradas.

El espesor del recubrimiento multicapa medido con SEM/FIB fue de 4.0 ± 0.1 μm , de los cuales se pudo determinar que la capa de DLC tiene un espesor de 1.4 ± 0.1 μm , lo que está dentro de los valores esperados para este proceso, de acuerdo con el proveedor del equipo. En la micrografía de la Figura 1 se detalla la distribución de la composición elemental que fue obtenida por EDS. Sin embargo, se necesitan realizar más estudios para determinar exactamente cómo se forman los nanocompuestos y qué espesor tienen las capas intermedias de Cr.

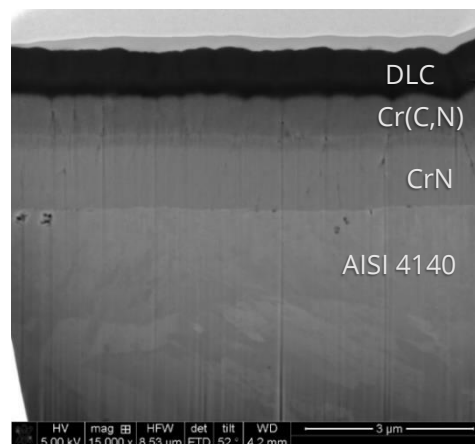


Figura 1: Vista de sección transversal del recubrimiento utilizando SEM/FIB.

En el análisis por DRX, Figura 2 (a), 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 $\text{Cr}_x(\text{C},\text{N})_y$. Dado que el carbono no tiene una estructura cristalina en el recubrimiento DLC, no es posible analizarlo mediante difracción.

El espectro Raman, Figura 2 (b), fue ajustado con funciones gaussianas para mostrar los picos característicos de Grafito (G) y Desorden (D), que representan los estados y modos vibracionales de las cadenas y anillos de carbono que conforman el recubrimiento carbonoso amorfo. Según los valores típicos, estos picos están levemente desplazados hacia el centro y la banda D es más ancha que la banda G, lo que indica un mayor nivel de desorden en la estructura amorfa. La relación de intensidades I_D/I_G , es de 0.58 con un error del 5,2 %. 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 (Robertson, 2002).

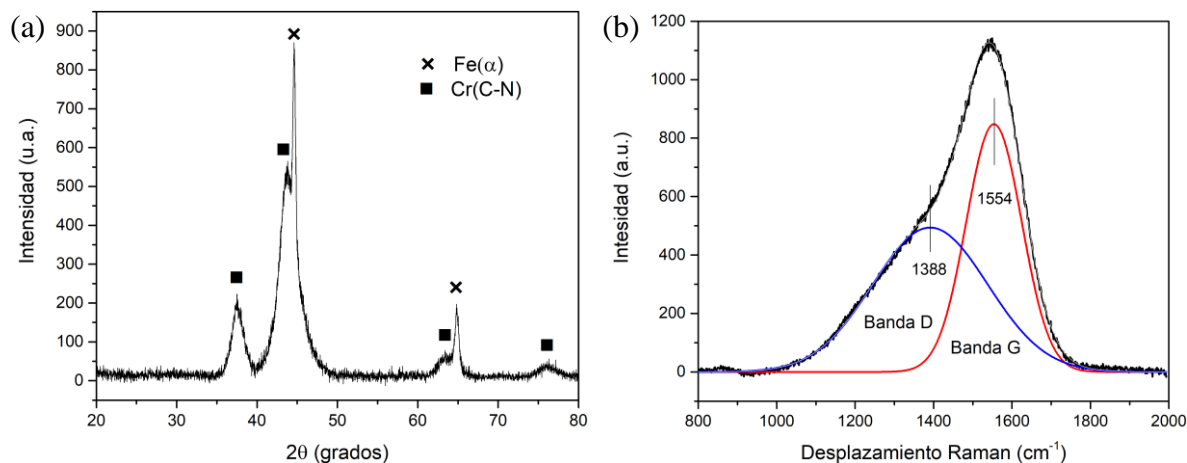


Figura 2: Espectro de Difracción por Rayos X (a). Espectro Raman deconvolucionado (b).

En los ensayos de desgaste tipo Pin-on-Disk, se determinó que el coeficiente de fricción promedio de las muestras sólo recubiertas fue de 0.14 ± 0.05 , mientras que para las muestras dúplex fue de 0.12 ± 0.02 , una diferencia poco apreciable pero esperable, sobre todo si se considera que para el metal nitrurado es de 0.64 ± 0.03 , representando una reducción del 80 % del coeficiente de fricción gracias al uso del recubrimiento, según se aprecia en la Figura 3 (a). Esto debe ser traducido como un efectivo ahorro energético para piezas sometidas a situaciones de deslizamiento. Durante el movimiento relativo, se generan partículas muy finas por desgaste o debris, que pueden ser atrapadas entre las superficies o adherirse a la contraparte (pin). 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 (Ronkainen et al., 1996).

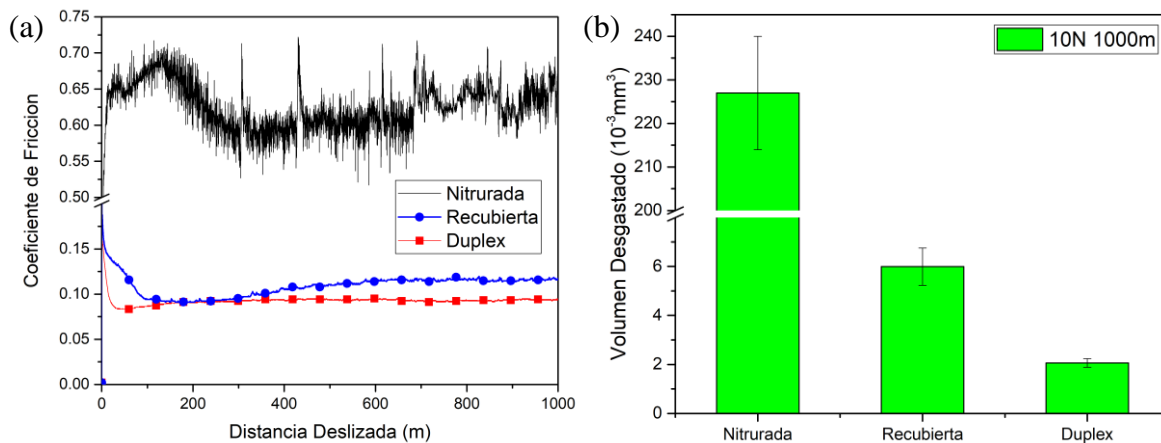


Figura 3: Coeficiente de Fricción (a). Volumen desgastado (b).

En cuanto a la pérdida de masa por desgaste, es apreciable la diferencia entre las muestras nitruradas y las recubiertas, Figura 3 (b). 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 gracias al pretratamiento. 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 $227 \pm 13 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ en las mismas condiciones, resultando casi 40 veces mayor que para las muestras recubiertas.

Las micrografías ópticas (Figura 4), muestra la gran diferencia en el comportamiento. La falla en las muestras recubiertas es del tipo adhesivo, Figura 4 (b). Se determinó mediante EDS, que solamente se desprendió 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 de la superficie que no ha tenido mayor incidencia en las condiciones ensayadas, aunque de prolongarse el ensayo, hubiese llevado a una falla total del recubrimiento.

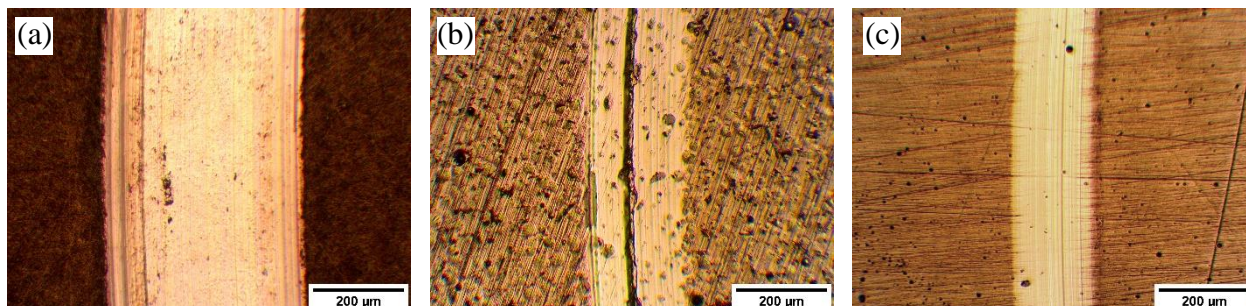


Figura 4: Huella de desgaste muestra nitrurada (a), sólo recubierta (b) y dúplex (c)

La mejora de la adhesión del recubrimiento pudo ser comprobada mediante los ensayos de Scratch Test de carga constante. En la Figura 5 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 el desprendimiento recién 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.

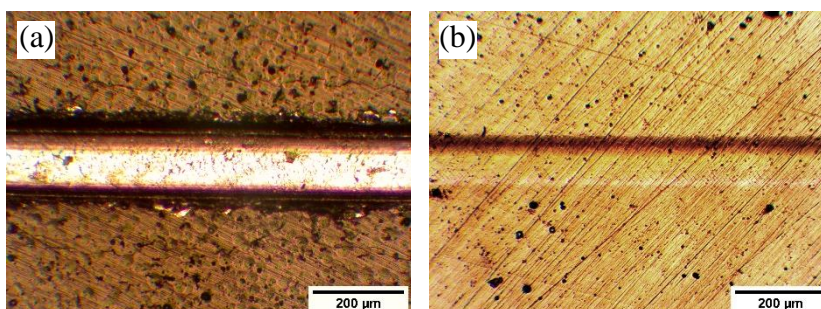


Figura 5: Huella de Scratch a 40 N de la muestra sólo recubierta (a) y dúplex (b)

En cuanto a la tenacidad a la fractura (Figura 6), 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. Esto se manifiesta con un mayor diámetro de la impronta debido a la menor dureza del sustrato. 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.

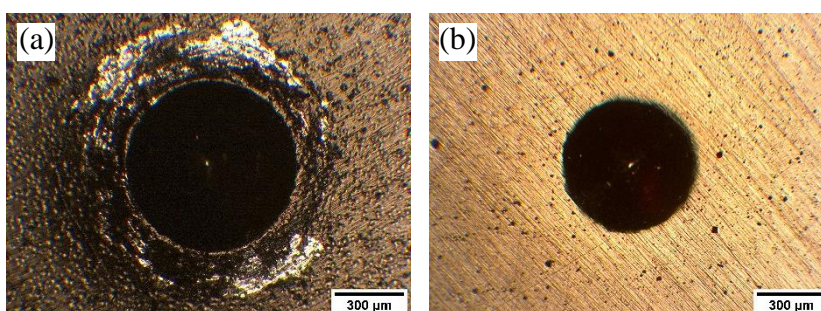


Figura 6: Indentación Rockwell C de la muestra sólo recubierta (a) y dúplex (b)

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. Esto se debe a un gradiente de dureza que ayuda a distribuir mejor la carga aplicada, sobre todo cuando la distribución de tensiones de corte por debajo de la superficie encuentra un máximo en (o próximo a) la interfase recubrimiento/sustrato. La deformación plástica del metal base, deriva en la fractura del recubrimiento y la 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 bajó a 0.1, un 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 por deslizamiento del sistema. 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 recubiertos, en situaciones de desgaste severo o con altas cargas de contacto.

Referencias

- ASM International. (1994). *ASM Handbook: Volume 5: Surface Engineering*. ASM International.
- Casiraghi, C., Piazza, F., Ferrari, A. C., Grambole, D., & Robertson, J. (2005). Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 14(3–7), 1098–1102. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.10.030>
- 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(7), 2391–2397. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.060>
- Dalibon, E. L., Moreira, R. D., Guitar, M. A., Trava-Airoldi, V. J., & Brühl, S. P. (2021). Influence of the substrate pre-treatment on the mechanical and corrosion response of multilayer DLC coatings. *Diamond and Related Materials*, 118, 108507. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108507>
- Delfín, 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 Materia*, 23(2). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180002.0395>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.168>
- Donnet, C., Martin, J. M., le Mogne, T., & Belin, M. (1994). The origin of super-low friction coefficient of MoS₂ coatings in various environments. *Tribology Series*, 27(C), 277–284. [https://doi.org/10.1016/S0167-8922\(08\)70317-1](https://doi.org/10.1016/S0167-8922(08)70317-1)
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125615>
- Podgornik, B., Vižintin, J., Wänstrand, O., Larsson, M., & Hogmark, S. (1999). Wear and friction behaviour of duplex-treated AISI 4140 steel. *Surface and Coatings Technology*, 120, 502–508. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00417-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00417-X)
- Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37(4–6), 129–281. [https://doi.org/10.1016/s0927-796x\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/s0927-796x(02)00005-0)
- Ronkainen, H., Linkonen, J., Koskinen, J., & Varjus, S. (1996). Effect of tribofilm formation on the tribological performance of hydrogenated carbon coatings *. *Surface and Coatings Technology*, 79, 87–94. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02433-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02433-6)
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.065>
- Vidakis, N., Antoniadis, A., & Bilalis, N. (2003). The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. *Journal of Materials Processing Technology*, 143–144(1), 481–485. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00300-5](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00300-5)