

# Efecto de la nitruración previa en la adhesión y la resistencia al desgaste de recubrimientos PVD de Cr/CrN depositados sobre acero AISI 4140

## Effect of the prior nitriding treatment on the adhesion and wear resistance of Cr/CrN coatings deposited over AISI 4140 steel

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

### Doctoranda:

**Ana Maskavizan**

Grupo de Ingeniería de Superficies, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina  
maskavizana@frcu.utn.edu.ar

### Directora:

**Sonia Brühl**

### Codirectoras:

**Adriana Márquez, Eugenia Dalibón**

### Resumen

Los recubrimientos cerámicos permiten mejorar la resistencia al desgaste de piezas mecánicas. Sin embargo, la adhesión de los recubrimientos duros a aceros blandos y dúctiles suele ser pobre debido a que el recubrimiento y el sustrato no se deforman de manera similar. En este trabajo se estudiaron recubrimientos constituidos por una capa de Cr y una de CrN depositados por PVD con una descarga tipo arco catódico sobre acero AISI 4140 nitrurado por plasma y sin nitrurar. La microestructura se estudió mediante difracción de rayos X. La adhesión se analizó con indentación Rockwell C y ensayo de “Scratch Test” y la resistencia al desgaste mediante el ensayo de pin-on-disk. Los resultados obtenidos permiten concluir que los recubrimientos depositados sobre el acero nitrurado presentan mejor adhesión. La resistencia al desgaste de este sistema resultó ser mejor que el acero sin nitrurar sólo recubierto y que el acero nitrurado.

Palabras clave: recubrimientos, adhesión, desgaste

### Abstract

Ceramic coatings improve the wear resistance of mechanical parts. However, adhesion of hard coatings to soft and ductile steel is usually poor because coating and substrate do not undergo similar deformations. In this work, coatings made of a Cr and a CrN layer deposited by cathodic arc PVD on plasma nitrided and untreated AISI 4140 steel were studied. Microstructure was examined by X-Ray Diffraction. Adhesion was analyzed by Rockwell C indentation and Scratch Test and wear resistance was evaluated by pin-on-disk test. The results show that the coatings deposited on nitrided steel exhibit better adhesion. The wear resistance of this system was found to be better than the non-nitrided and coated steel and the nitrided steel.

Keywords: coatings, adhesion, wear

## Introducción

Los recubrimientos cerámicos binarios, como el nitruro de titanio (TiN), nitruro de cromo (CrN), carburo de titanio (TiC), entre otros, son ampliamente utilizados en piezas con diversas aplicaciones, como herramientas de corte y conformado (Smolik et al., 2004), partes de sistemas en movimiento en ambientes agresivos (Kowalksi y Stachowiak, 2021) y piezas utilizadas en la industria automotriz y aeronáutica (Szparaga et al., 2019; Bayón et al., 2011) debido a su alta dureza, bajo coeficiente de rozamiento y alta resistencia al desgaste y a la corrosión. En particular, el nitruro de cromo presenta un coeficiente de rozamiento menor que el nitruro de titanio (Tang et al., 2019). Entre las técnicas aplicadas para la deposición de estos recubrimientos se destacan los procesos por PVD (Physical Vapour Deposition). En los arcos catódicos se realiza una descarga de alta corriente ( $\sim 100$  A) entre dos electrodos inmersos en una cámara de vacío. La obtención de las especies reactivas se logra a través de la formación de un plasma metálico a partir de la evaporación y ionización del material del cátodo. Si en la cámara se inyecta un gas reactivo, estos iones pueden combinarse y formar películas de distinta composición como óxidos, nitruros o carburos (Baptista et al., 2018).

El acero AISI 4140 es un acero de baja aleación extensamente utilizado en la industria metalmeccánica debido a su bajo costo, alta tenacidad y alta tensión de rotura (Correa et al., 2008). Sin embargo, a causa de su baja dureza en comparación con los recubrimientos de CrN, estos suelen presentar una adhesión deficiente. La deformación plástica del sustrato es mayor que la del recubrimiento, lo que produce la falla del sistema (Bobzin et al., 2004). La utilización de una intercapa de cromo metálico o un tratamiento superficial previo a la deposición, como la nitruración iónica, aumentan la adhesión de los recubrimientos (Tang et al., 2019). La combinación de tratamientos de difusión con recubrimientos recibe el nombre de tratamientos dúplex (Hoy et al., 2006). Sin embargo, la interfase entre el sustrato y el recubrimiento no se encuentra profundamente estudiada y aún se requiere definir parámetros de proceso que permitan mejorar la adhesión.

En este trabajo se realiza un análisis comparativo de la microestructura, adhesión y resistencia al desgaste de recubrimientos de Cr/CrN depositados por arco catódico sobre muestras de AISI 4140 nitruradas y sin nitrurar.

## Desarrollo

Se prepararon muestras de 5 mm de espesor y 25,4 mm de diámetro de acero AISI 4140 bonificado, con una dureza de  $(387 \pm 12)$  HV0,05 medida con un microdurómetro marca Shimadzu con indentador Vickers. Las muestras se rectificaron y lijaron con granulometrías crecientes hasta #1000 con papel de SiC previo al proceso de nitruración por plasma, el cual se realizó en la empresa IONAR S.A. La nitruración se llevó a cabo durante 15 horas a 500 °C en una atmósfera de 20 % N<sub>2</sub> y 80 % H<sub>2</sub> a una presión de 600 Pa. Estas condiciones fueron controladas para evitar la formación de una capa superficial de nitruros de hierro y generar únicamente una capa de difusión (Hoy et al., 2006). Una vez nitruradas, las muestras se lijaron con papel de SiC hasta #1200 para eliminar óxidos y nitruros. Se verificó que las muestras no presentaran capa superficial de compuestos mediante la prueba con reactivo de Heyn (20 g/L NH<sub>4</sub>Cl y 70 g/L CuCl<sub>2</sub>). La dureza posterior al lijado fue de  $(609 \pm 32)$  HV0,05. Previo a la colocación de las muestras en el equipo de PVD se limpiaron con desengrasante, alcohol y acetona en baño ultrasónico durante diez minutos cada uno.

Se utilizó un equipo experimental de arco catódico para la deposición de los recubrimientos de Cr metálico y CrN. Las muestras se colocaron a una distancia de 0,25 m del cátodo y se calentaron a 300 °C. Se aplicó una descarga glow durante 60 minutos en una atmósfera de 50 % Ar y 50 % H<sub>2</sub> para limpiar las superficies. Se depositó una capa de Cr durante 60 segundos a una presión de 0,14 Pa seguida de una capa de CrN introduciendo un flujo de nitrógeno a una presión de  $4 \times 10^{-2}$  Pa durante 1020 segundos.

El espesor de los recubrimientos se determinó observando, mediante microscopía óptica y electrónica, la sección transversal, después del corte y la inclusión en resina fenólica. Se midió en distintas zonas y promedió a partir de la observación de las muestras incluidas empleando un software de análisis de imágenes metalográficas.

Se analizaron las fases por DRX utilizando un difractómetro Phillips X-Pert Pro MPD en incidencia rasante y con geometría Bragg-Brentano, usando radiación CuK $\alpha$ . El ángulo de incidencia rasante se fijó en 3° y el ángulo de barrido 2 $\theta$  se varió entre 30° y 80° con un paso de 0,02°. La profundidad de penetración del 67 % de la radiación en el recubrimiento calculada fue de, aproximadamente, 200 nm. Para geometría Bragg-Brentano el ángulo de barrido 2 $\theta$  se varió entre 30° y 105° con un paso de 0,02°. En ambos casos los resultados se contrastaron con los patrones publicados en la base de datos abierta de cristalografía (COD).

Para determinar la adhesión de los recubrimientos se aplicó el procedimiento definido en la norma VDI 3198 y el ensayo de Scratch o rayado. Se realizaron 5 improntas por muestra separadas entre sí una distancia mayor a diez veces su diámetro (Garzón et al., 2014) con un indentador Rockwell con carga de 150 kg por 10 segundos. La adhesión de los recubrimientos se clasificó según la escala establecida en la norma mediante la observación por microscopía óptica y electrónica. El Scratch Test se llevó a cabo en un equipo fabricado según la norma ASTM C1624, con cargas constantes de 25, 35, 45 y 60 N, se presentan los resultados para 25 y 60 N.

Para evaluar el desgaste, se realizaron ensayos de pin-on-disk según la norma ASTM G99-95a. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente con una carga de 3 N a una velocidad de  $0,1 \text{ ms}^{-1}$  y distancia de 500 m, como contraparte se empleó una bolilla de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 6 mm de diámetro. La presión Hertziana resultante fue de 1,192 GPa. Los perfiles de las huellas se evaluaron mediante un perfilómetro marca Mitutoyo SJ-10. Los mecanismos de desgaste se analizaron mediante observación con microscopía óptica y electrónica de las huellas.

## Resultados

El espesor de los recubrimientos determinado a partir de la observación de la sección transversal con microscopía óptica y electrónica fue de  $(3,55 \pm 0,35) \mu\text{m}$ . En la figura 1a se observa el acero nitrurado, advirtiéndose que no hay presencia de una capa superficial de nitruros. El material base es una estructura martensítica, típica de un acero de media aleación con tratamiento térmico bonificado. El gráfico de la figura 1b muestra el perfil de dureza en profundidad de esa muestra, se marca el valor 406 HV<sub>0,05</sub> el cual corresponde a 50 HV por encima de la dureza del sustrato (356 HV<sub>0,05</sub>) indicado en la norma DIN 50190-3. Considerando lo establecido en esta norma, la profundidad de penetración del tratamiento es de aproximadamente 450  $\mu\text{m}$ .

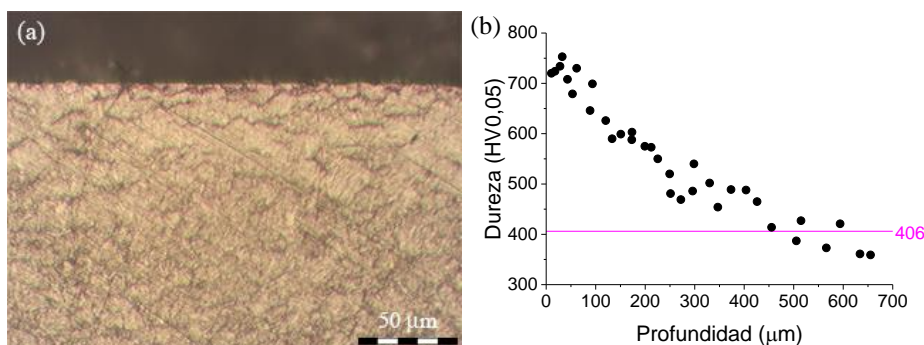


Figura 1. (a) Micrografía óptica de la sección transversal de una muestra nitrurada y lijada y (b) su perfil de dureza en profundidad, el valor 406 HV<sub>0,05</sub> corresponde a 50 HV por encima de la dureza del sustrato.

Los patrones de difracción del recubrimiento obtenidos con incidencia rasante a  $3^\circ$  se muestran en la figura 2a. En estos se identifican los picos asociados al  $\text{Cr}_2\text{N}$ , lo cual indicaría que, termodinámicamente, en las condiciones en las que se depositaron los recubrimientos, se encuentra favorecida la formación de  $\text{Cr}_2\text{N}$  frente a  $\text{CrN}$ . En la figura 2b se muestran los patrones de difracción de rayos X con geometría Bragg-Brentano de muestras de acero AISI 4140 sin nitrurar y nitrurado, ambas recubiertas con  $\text{Cr}/\text{CrN}$ . En el caso de las muestras sin nitrurar se identifican los picos característicos del  $\text{Fe-}\alpha$ , correspondientes al sustrato. Asimismo, se detectan los picos asociados al  $\text{Cr}$ , presente en la capa intermedia, y al  $\text{Cr}_2\text{N}$ , la capa más superficial del recubrimiento. En las muestras nitruradas se distinguen los picos correspondientes a los nitruros de hierro  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$  y  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ , compuestos que precipitan como resultado del proceso de nitruración y permanecen dispersos en la capa de difusión, aunque no se distinga una capa de compuestos superficial.

En la figura 3 se muestran micrografías ópticas representativas de las indentaciones Rockwell C realizadas sobre las muestras de acero recubierto (figura 3a) y acero nitrurado recubierto (figuras 3b y 3c). En el caso de los recubrimientos depositados sobre el acero sin nitrurar se observan fisuras y fallas circunferenciales. Estas fallas indican una deformación plástica del sustrato, que es blando y dúctil. El recubrimiento cerámico no sufre una deformación de magnitud semejante, resultando en el resquebrajamiento y desprendimiento del material, fenómeno conocido como “egg-shell effect” (Bobzin et al., 2004). La generación de grietas circunferenciales es debida a esfuerzos de apilamiento. El patrón de daño asociado a este sistema es HF6, lo cual implica que la adhesión del recubrimiento es insuficiente.

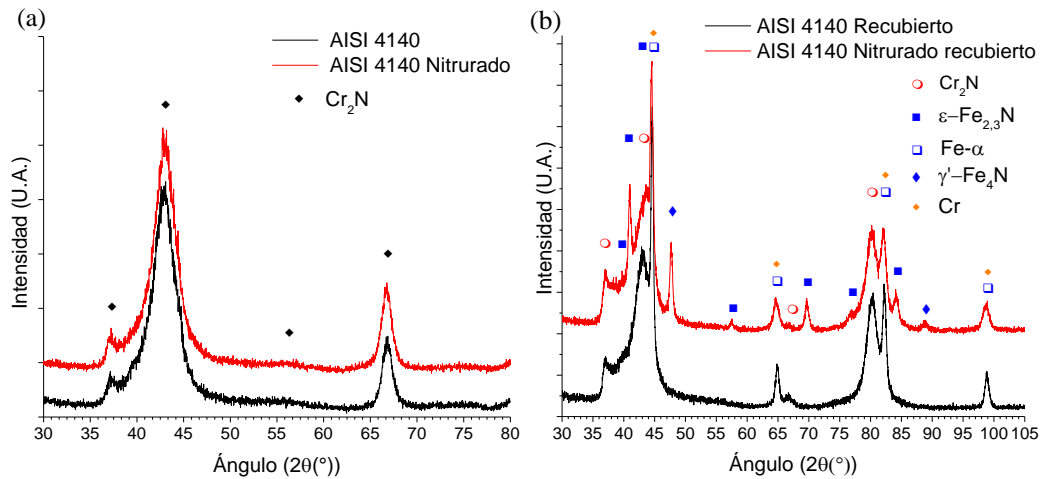


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X del recubrimiento depositado sobre el acero sin tratar y nitruado con (a) incidencia rasante y (b) geometría Bragg-Brentano.

En cambio, para el caso de las muestras nitruadas, no se aprecian fisuras o delaminaciones, lo que indica que el sistema presenta una mayor resistencia a los esfuerzos de corte producidos por la indentación. Esto se debe a que el acero nitruado, de mayor dureza, sufre una menor deformación plástica, lo que brinda un mayor soporte para el recubrimiento. La comparación con la tabla dada por la norma VDI 3198 permite asociar el patrón HF1 y se concluye que el sistema presenta buena adhesión, así como también una alta resistencia a las tensiones de corte. Lupicka y Warcholinski (2017) reportan resultados similares para recubrimientos de Cr/CrN depositados sobre acero 42CrMo4 sin nitruar y tratados mediante nitruación gaseosa.

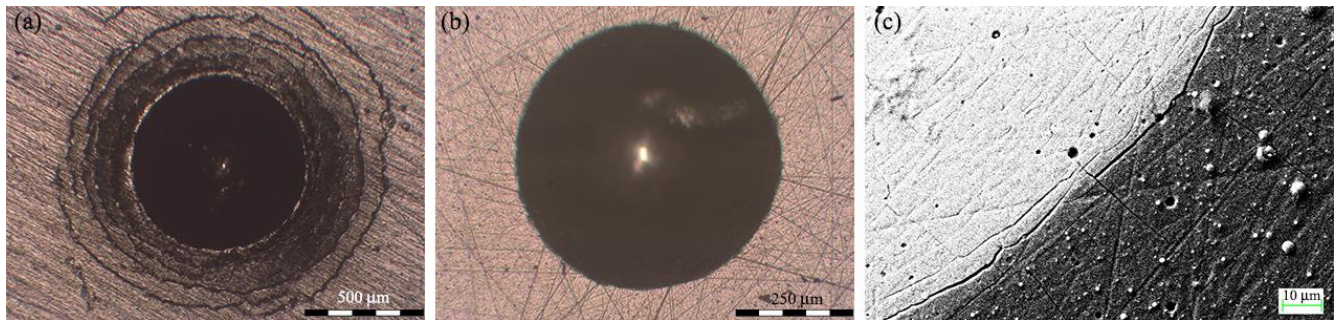


Figura 3. Indentación Rockwell C de (a) Cr/CrN depositado sobre acero no nitruado observado con microscopía óptica, (b) depositado sobre acero nitruado observado con microscopía óptica y (c) electrónica.

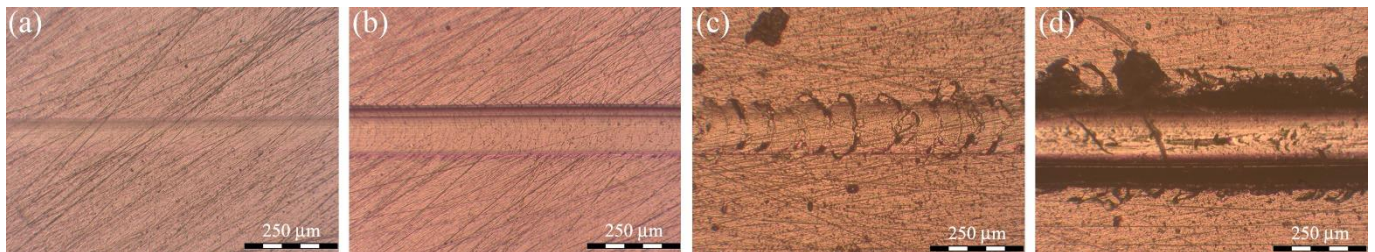


Figura 4. Marcas de scratch test en Cr/CrN depositado sobre acero nitruado con cargas de (a) 25 N y (b) 60 N y sobre acero sin tratar con cargas de (c) 25 N y (d) 60 N. La dirección de deslizamiento es de izquierda a derecha.

Las micrografías correspondientes al ensayo de Scratch se presentan en la figura 4. Se observa que para el caso del recubrimiento depositado sobre el acero nitruado (figuras 4a y 4b) el daño es apreciable únicamente para la carga de 60 N, mientras que para 25 N no se detectan fallas. Considerando lo detallado en la norma ASTM C1624-05, para una carga de 60 N se observan fisuras laterales y grietas de tracción tipo chevrón y no se detecta delaminación. Este tipo de fallas es típica de los tratamientos tipo dúplex (Hoy et al., 2006). En este trabajo, la profundidad de penetración del tratamiento de nitruación es de 450  $\mu\text{m}$ , razón por la cual es probable que la carga soportada por el recubrimiento sea mayor que la reportada por Hoy et al. (2006) de 40 N para una penetración de 62  $\mu\text{m}$  en acero de herramientas X38CrMoV5-1. En el caso del acero AISI 4140 sin nitruar (figuras 4c y 4d) para 25 N se observan fracturas y desprendimientos del recubrimiento, y se detecta “buckling cracks” y “spallation”. Para 60 N el desprendimiento es más evidente y el ancho de la huella es mayor, debido a la mayor ductilidad y menor dureza del sustrato.

Los resultados de los ensayos de desgaste se muestran en las figuras 5 y 6, se observa que existe una gran irregularidad en los coeficientes de fricción (CoF) para el caso de las muestras de acero y acero nitrurado no recubiertas (figura 5a). El CoF de las muestras no recubiertas no alcanza el estado estable y, por otro lado, existe una marcada diferencia entre los CoF de las muestras recubiertas y las no recubiertas. Las muestras nitruradas presentan un valor aproximado de 0,6, mientras que en las muestras de acero sin tratar el coeficiente de fricción es más regular siendo su valor promedio 0,4. En las muestras de acero sólo recubiertas se observa una irregularidad al inicio de la medición lo cual puede deberse al desprendimiento del recubrimiento, quedando expuesto el acero base, el cual se oxida provocando una disminución en el CoF. Hacisalihoglu et al. (2017) obtuvieron resultados similares utilizando como sustrato acero AISI M2 sin nitrurar. Las muestras dúplex presentaron mayor regularidad en el coeficiente de fricción, en promedio, 0,36. Este valor es similar a lo presentado por Teng et al. (2019) para acero inoxidable AISI 316 L nitrurado. En el caso del acero AISI M2 nitrurado, según lo reportado por Hacisalihoglu et al. (2017), el valor del coeficiente de fricción es mayor que el obtenido para el acero AISI 4140 nitrurado. Esto puede deberse a que estos autores no realizaron un lijado previo a la deposición de los recubrimientos.

Las muestras nitruradas poseen menores tasas de desgaste (figura 5b), siendo las muestras dúplex las que resultaron con menor pérdida de volumen y mayor resistencia al desgaste. En el caso de las muestras dúplex, la tasa de desgaste fue 73 % menor con respecto al acero AISI 4140 recubierto con menor desprendimiento y 74 % menor con respecto al acero nitrurado sin recubrir.

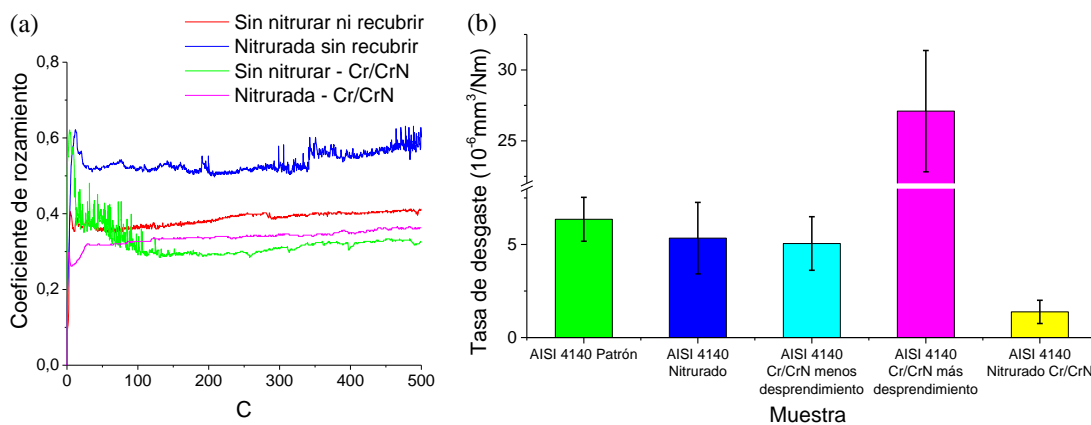


Figura 5. Resultados de los ensayos de pin-on-disk (a) coeficiente de rozamiento, (b) tasa de desgaste.

La combinación de los tratamientos superficiales resultó en una mejora frente al desgaste con respecto al material de base o la aplicación de los tratamientos de forma individual. En los ensayos realizados sobre las muestras recubiertas sin nitrurar se detectaron fallas de adhesión del recubrimiento. Se observó un desprendimiento del recubrimiento en la zona de la huella (figura 6c) dejando expuesto el material de base y generando un desgaste abrasivo debido a la presencia de partículas cerámicas duras atrapadas entre la bolilla y el sustrato. En el caso de las muestras nitruradas y recubiertas la profundidad de las huellas no supera el espesor del recubrimiento, por lo que no existe contacto entre el material de base y la contraparte. Esto coincide con lo observado por Teng et al. (2019) para acero inoxidable AISI 316 L nitrurado.

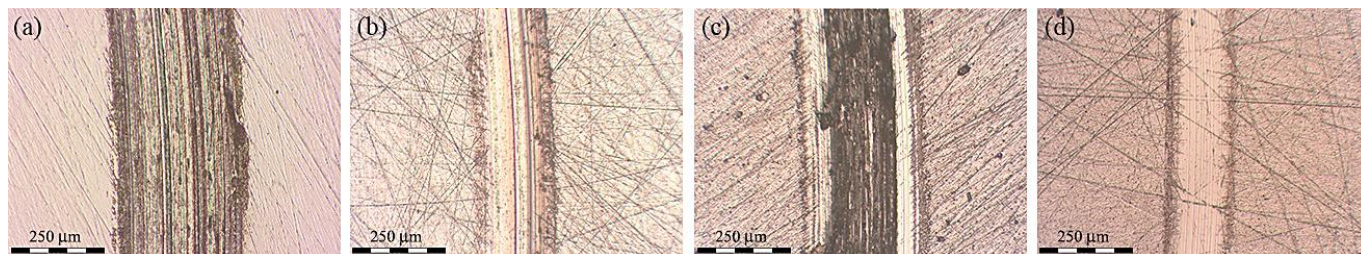


Figura 6. Micrografías de huellas de desgaste del ensayo de pin-on-disk sobre (a) acero sin tratamiento, (b) acero nitrurado, (c) Cr/CrN depositado sobre acero no nitrurado y (d) Cr/CrN depositado sobre acero nitrurado.

En el caso del acero nitrurado la huella es más angosta y no presenta el daño observado en el acero sin nitrurar (figuras 6a y 6b) lo cual es debido al aumento de la dureza producto del tratamiento de difusión. En la micrografía 6d se observa que no existe desprendimiento del recubrimiento depositado sobre el acero nitrurado. La huella se estudió mediante EDS, obteniéndose la misma composición química tanto dentro de la huella como en los laterales. Polok-Rubiniec et al. (2008) obtuvieron huellas similares al aplicar una carga de 7 N a 20°C a lo largo de, aproximadamente, 600 m.

## Conclusiones

Los resultados antes presentados indican que los recubrimientos de Cr/CrN depositados mediante arco catódico tienen un espesor de  $(3,55 \pm 0,35)$   $\mu\text{m}$  y se ve favorecida la formación de  $\text{Cr}_2\text{N}$ . La aplicación del recubrimiento disminuye el coeficiente de fricción y el tratamiento dúplex posee mayor resistencia al desgaste y mejor adhesión. Se concluye que la aplicación de la nitruración iónica previa a la deposición del recubrimiento brinda una solución al problema de adhesión.

## Agradecimientos

Se agradece al Dr. Raúl Bolmaro, del Instituto de Física Rosario (IFIR), por los patrones de DRX.

## Referencias

- Baptista, A., Silva, F., Porteiro, J., Míguez, J. y Pinto, G. (2018) Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands. *Coatings*, 8(11), 402. doi: 10.3390/coatings8110402
- Bayón, R., Zubizarreta, C., Nevshupa, R., Rodriguez, J. C., Fernández, X., Ruiz de Gopegui, U., y Igartua, A. (2011) Rolling-sliding, scuffing and tribocorrosion behaviour of PVD multilayer coatings for gears application. *Industrial Lubrication and Tribology*, 63(1), 17-26. doi: 10.1108/00368791111101803.
- Bobzin, K., Lugscheider, E., y Maes, M. (2004). PVD-Niedertemperaturbeschichtung für Bauteile zur Integration tribologischer Funktionen in die Oberfläche. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 35(10-11), 843-850. doi: 10.1002/mawe.200400803
- Correa, F., Caicedo, J. C., Aperador, W., Rincón, C. A. y Bejarano, G. (2008) Mejoramiento de la resistencia a la corrosión del acero AISI 4140 utilizando multicapas de titanio/nitruro de titanio. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. 46, 7-14.
- Garzón, C. M., Alfonso, J. E. y Corredor, E. C. (2014) Characterization of adherence for Ti6Al4V films RF magnetron sputter grown on stainless steels. *DYNA*, 81(185), 175-181.
- Hacisalihoglu, I., Yildiz, F. y Alsaran, A. (2017) Wear performance of different nitride-based coatings on plasma nitride AISI M2 tool steel in dry and lubricated conditions. *Wear*, 384-385, 159-168. doi: 10.1016/j.wear.2017.01.117
- Hoy, R., Kamminga, J. D. y Janssen, G. C. A. M. (2006) Scratch resistance of CrN coatings on nitrided steel. *Surface and Coatings Technology*, 200(12-13), 3856-3860. doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.11.013
- Kowalksi, M. y Stachowiak, A. (2021) Tribocorrosion Performance of Cr/CrN Hybrid Layer as a Coating for Machine Components Used in a Chloride Ions Environment. *Coatings*, 11(2), 242, doi: 10.3390/coatings11020242
- Lupicka, O. y Warcholinski, B. (2017) The Adhesion of CrN Thin Films Deposited on Modified 42CrMo4 Steel. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2017. doi: 10.1155/2017/4064208
- Polok-Rubinić, M., Dobrzański, L. A., Adamiak, M. (2008) The properties and wear resistance of the CrN PVD coatings. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 30(2), 165-171.
- Smolik, J., Gulde, M., Walkowicz, J. y Suchanek, J. (2004) Influence of the structure of the composite: 'nitrided layer/PVD coating' on the durability of forging dies made of steel DIN-1.2367. *Surface and Coatings Technology*, 180-181, 506-511. doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.152.
- Szparaga, Ł., Mydlowska, K., Gilewicz, A. y Ratajski, J. (2019) Mechanical and anti-wear properties of multi-module Cr/CrN coatings. *International Journal of Surface Science and Engineering*, 13(1), 37-49. doi: 10.1504/IJSURFSE.2019.097922
- Tang, J. F., Huang, C. H., Lin, C. Y., Tsai, Y. J., Chang, C. L. (2019) Effect of plasma nitriding and modulation structure on the adhesion and corrosion resistance of CrN/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. *Surface and Coatings Technology*, 379. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125051
- Teng, Y., Guo, Y. Y., Zhang, M., Yang, Y. J., Huang, Z., Zhou, Y. W., Wu, F. Y. y Liang, Y. S. (2019) Effect of Cr/CrN<sub>x</sub> transition layer on mechanical properties of CrN coatings deposited on plasma nitrided austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 367, 100-107. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.03.068