

Evaluación de la Adhesión y Resistencia a la Corrosión de Recubrimientos Multicapa de Cr/CrN sobre Acero AISI 4140 Nitrurado

Evaluation of Adhesion and Corrosion Resistance of Cr/CrN Multilayer Coatings Deposited on Nitrided AISI 4140 Steel

Presentación: 8-9/10/2024

Doctoranda:

Ana Justina MASKAVIZAN

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

Directora:

Sonia P. BRÜHL

Codirectoras:

Adriana B. MÁRQUEZ

Eugenia L. DALIBÓN

Resumen

Los recubrimientos multicapa de CrN mejoran la resistencia a la corrosión del acero debido a que son químicamente inertes y la interrupción de las capas evita que los defectos de crecimiento propios de las técnicas por PVD (*Physical Vapor Deposition*) atraviesen el recubrimiento completo. Una propiedad crucial para garantizar el desempeño de los recubrimientos es su adhesión, la cual se puede mejorar mediante la nitruración previa del acero. En este trabajo, se compararon dos procesos de tratamiento previos a la deposición de recubrimientos multicapa de Cr/CrN sobre acero AISI 4140 nitrurado: limpieza previa mediante *sputtering* en descarga *glow* en atmósfera de argón e hidrógeno en vacío y mediante *sputtering* con iones de cromo aplicando una diferencia de potencial de 500 V en alto vacío. Se estudió su microestructura, adhesión y resistencia a la corrosión. La limpieza previa del sustrato mediante *sputtering* con iones de cromo presentó las mejores condiciones de adhesión y resistencia a la corrosión.

Palabras clave: Recubrimientos multicapa de CrN, resistencia a la corrosión, adhesión, tratamientos superficiales

Abstract

CrN multilayer coatings improve steel corrosion resistance as they are chemically inert and the interruption of the layers prevents the defects typical of PVD (*Physical Vapor Deposition*) techniques to pass through the entirety of the coating. A crucial property to guarantee the coatings' performance is their adhesion, which can be improved by previously nitriding the steel. In this work, two treatment processes prior to the deposition of Cr/CrN multilayer coatings on nitrided AISI 4140 steel were compared: pre-cleaning by glow discharge sputtering in vacuum argon and hydrogen atmosphere and sputtering in high vacuum with chromium ions applying a 500 V voltage difference. The microstructure, adhesion and corrosion resistance were studied. Pretreatment of the substrate by sputtering with chromium ions showed the best adhesion and corrosion resistance.

Keywords: Multilayer CrN coatings, corrosion resistance, adhesion, surface treatments

Introducción

El acero AISI 4140 es muy utilizado en la industria metalmecánica debido a su alta resistencia a la tracción, dureza y tenacidad, sin embargo, presenta pobres propiedades tribológicas y una baja resistencia a la corrosión. Un método para mejorar las propiedades superficiales de este acero es la deposición de recubrimientos cerámicos mediante *Physical Vapor Deposition* (PVD). Estos procesos consisten en la vaporización del material del cátodo en una descarga de plasma y posterior condensación sobre el sustrato (Murwamadala y Rao, 2023). En el caso de la evaporación por arco catódico, se produce un arco de alta corriente y bajo voltaje en alto vacío que extrae e ioniza los átomos del cátodo, los cuales pueden combinarse con un gas reactivo para generar compuestos binarios o ternarios. En particular, el nitruro de cromo (CrN) presenta alta resistencia a la fractura y a la corrosión, alta dureza, bajo coeficiente de rozamiento y es químicamente inerte (Jasempoor et al., 2022; Samim et al., 2020). Para garantizar la mejora de las propiedades superficiales y que los recubrimientos sean efectivos es indispensable que cuenten con una buena adhesión. Una forma de mejorar la adhesión es disminuyendo la diferencia de dureza entre el recubrimiento y el sustrato mediante tratamientos de difusión como la nitruración previa. La combinación de tratamientos de modificación superficial y deposición de recubrimientos recibe el nombre de procesos dúplex (Gilewicz et al., 2017). Asimismo, la preparación y limpieza de la superficie previa a la deposición de los recubrimientos es esencial para lograr buena adhesión. Los procesos de limpieza empleando técnicas por plasma en la cámara del equipo (Broitman y Hultman, 2012) y la deposición de una capa intermedia de Cr metálico (Tang et al., 2019) han demostrado mejorar significativamente la adhesión. Una de las desventajas de los recubrimientos depositados por PVD es la presencia de defectos, como macropartículas, *pinholes*, poros y microfisuras, entre otros, que comprometen su buen comportamiento. Sin embargo, esta técnica permite controlar la composición y microestructura del recubrimiento y depositar sucesivas capas de distintos materiales generando recubrimientos multicapa. En estos últimos se interrumpen el crecimiento columnar y los defectos mencionados anteriormente, lo que mejora significativamente la resistencia a la corrosión ya que evita el contacto entre el medio corrosivo y el material activo que se encuentra debajo (Gilewicz et al., 2017; Jasempoor et al., 2022; Samim et al., 2020).

El objetivo de este trabajo es comparar dos procesos de limpieza superficial previos a la deposición por PVD mediante arco catódico de recubrimientos multicapa de Cr/CrN sobre acero AISI 4140 nitrurado. Uno de ellos consiste en un proceso de *sputtering* en una descarga *glow* en atmósfera de argón e hidrógeno en vacío y el otro en *sputtering* con iones de cromo en alto vacío aplicando una diferencia de potencial de 500 V. Se analizó su microestructura, adhesión y resistencia a la corrosión mediante curvas de polarización en solución acuosa de NaCl al 3,5 % y en cámara de niebla salina.

Desarrollo

Se cortaron discos de 5 mm de espesor de una barra comercial de acero AISI 4140 (dureza (356 ± 18) HV_{0,05}) de 25 mm de diámetro. Las muestras se lijaron con papel de SiC de granulometría creciente hasta #1000, la rugosidad promedio (Ra) de la superficie luego del lijado fue de $(0,036 \pm 0,004)$ μm. Se realizaron dos procesos de nitruración en un equipo comercial, en el caso de las muestras para recubrir, el tratamiento se llevó a cabo durante 15 hs a 500°C a una presión de 600 Pa en una atmósfera de 20 % N₂ y 80 % H₂. Para asegurar que la superficie a recubrir no presentara una capa de nitruros de hierro, conocida como capa blanca, la cual afecta negativamente la adhesión de los recubrimientos (Smolik et al., 2004), las muestras se lijaron con papel de SiC de granulometrías #600 y #1000. La dureza posterior al lijado y previo a la deposición fue de (765 ± 54) HV_{0,05}. Para comparar con el sustrato únicamente nitrurado se estudió el proceso comercial, en el cual la diferencia fue la atmósfera empleada, que fue de 25 % N₂ y 75 % H₂, la dureza superficial final con este tratamiento fue de (927 ± 61) HV_{0,05}.

Los recubrimientos de Cr/CrN se depositaron por PVD en un equipo de descarga tipo arco experimental que posee un cátodo de cromo (pureza 99,9 %) y una presión de base de 0,01 Pa. Previamente, las muestras se desengrasaron y limpiaron en baño ultrasónico con alcohol y luego con acetona durante 10 minutos en cada uno. Se compararon dos procesos de limpieza asistidos por plasma realizados en la cámara del equipo. Estos procesos se denominaron limpieza 1: *sputtering* mediante una descarga *glow* durante 90 minutos empleando una corriente de 10 mA, a una presión de 100 Pa en una atmósfera de 50 % Ar y 50 % H₂. Y limpieza 2: *sputtering*

con iones de Cr durante 6 minutos a una presión de 0,01 Pa aplicando una diferencia de potencial de 500 V. Para los recubrimientos se empleó una corriente de descarga de 100 A y los sustratos se mantuvieron a una temperatura de 300°C. Se depositó una intercapa inicial de Cr durante 180 segundos, 4 capas de CrN durante 180 segundos cada una y 3 capas intermedias de Cr durante 60 segundos cada una. La relación de espesor de las capas de CrN y las capas intermedias de Cr es de 3:1. Para la formación del CrN se ingresó un flujo de nitrógeno gaseoso de 30 sccm alcanzando una presión de 0,024 Pa. Los espesores estimados son 0,43 μm para la intercapa de Cr y las capas de CrN y 0,14 μm para las capas intermedias de Cr. Las condiciones estudiadas fueron 4: el sustrato sin tratar (S), el sustrato nitrurado con capa blanca (SN) y el sustrato nitrurado y recubierto aplicando las dos limpiezas (SNR1 y SNR2). Se observó la sección transversal con microscopía óptica y electrónica, se determinó el espesor de la capa blanca en el SN y la penetración del tratamiento de nitruración en el sustrato de las muestras recubiertas. El espesor y composición de los recubrimientos se determinó mediante SEM-EDS y *calotest*.

La adhesión de los recubrimientos se evaluó de forma estática y dinámica mediante ensayos de indentación según la norma VDI 3198 (Verein Deutscher Ingenieure, 1992) y *scratch test* según la norma ASTM C1624 (American Society for Testing and Materials, 2011) respectivamente. En el ensayo de indentación se realizaron 5 improntas por muestra separadas una distancia de más de 10 veces su diámetro aplicando una carga de 150 kg durante 10 segundos con un indentador tipo Rockwell. El *scratch test* se realizó aplicando cargas normales constantes de 50 a 100 N con pasos de 10 N empleando un indentador cónico de diamante con una punta de radio 200 μm y ángulo de vértice de 120°. Los resultados de ambos ensayos se observaron mediante microscopía óptica y se compararon con los niveles y clasificación del daño publicados en las normas correspondientes.

La resistencia a la corrosión se determinó mediante ensayos potenciodinámicos y en cámara de niebla salina. Se midió el potencial de circuito abierto (OCP) y se realizaron curvas de polarización en solución de NaCl al 3,5 % utilizando una celda electroquímica formada por las muestras como electrodo de trabajo, un alambre de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE). La superficie se observó con microscopía óptica antes y después de los ensayos. La exposición en cámara de niebla se realizó con solución al 5 % de NaCl a una temperatura de 35°C durante 100 horas según la norma ASTM B117 (American Society for Testing and Materials, 2019).

Resultados

En la figura 1a se muestra la sección transversal del SN, en la misma se indica la capa blanca formada durante el tratamiento de nitruración, la cual tiene un espesor de $(3,75 \pm 0,86) \mu\text{m}$. La profundidad de penetración del tratamiento de nitruración determinado según la norma DIN 50190-3 fue de, aproximadamente, 300 μm (Deutsches Institut für Normung, 1979). La figura 1b corresponde a una micrografía SEM del SNR1, en ella se observan las distintas capas que conforman el recubrimiento. En la figura 1c se muestran los resultados de analizar la línea que se marca en la figura 1b con EDS. Se puede observar la variación en la cantidad de nitrógeno y de cromo entre las capas, así como también la alta señal del hierro en el sustrato y del carbono en la resina fenólica. Esto permite comprobar que las capas que se observan de color gris oscuro contienen una mayor cantidad de nitrógeno, mientras que las capas de color gris claro poseen un contenido más alto de cromo y más bajo de nitrógeno.

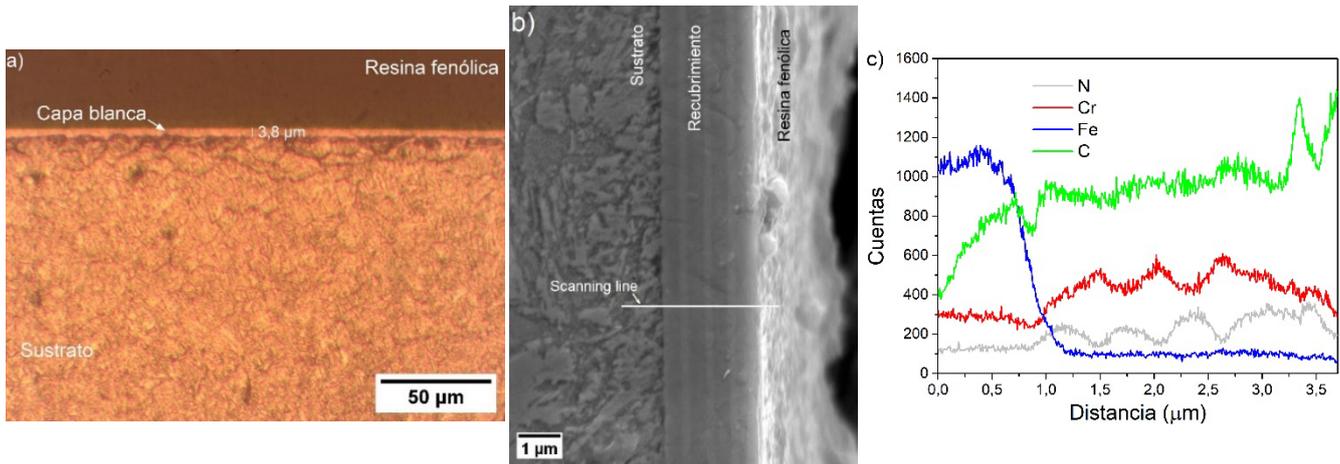


Figura 1. a) Micrografía óptica de la sección transversal del SN en la cual se señala la capa blanca. b) Micrografía SEM de la sección transversal del sustrato recubierto (SNR1). c) Resultado del análisis con EDS de la línea indicada en b).

En la figura 2 se muestran micrografías ópticas de los resultados del ensayo de *calotest*. El espesor de los recubrimientos medido mediante esta técnica fue de $(2,46 \pm 0,29) \mu\text{m}$ en el SNR1 y de $(2,79 \pm 0,13) \mu\text{m}$ para el SNR2. En ambos casos se observan las capas que constituyen el recubrimiento y los espesores son cercanos a los esperados según las tasas de deposición de Cr y CrN calculadas.

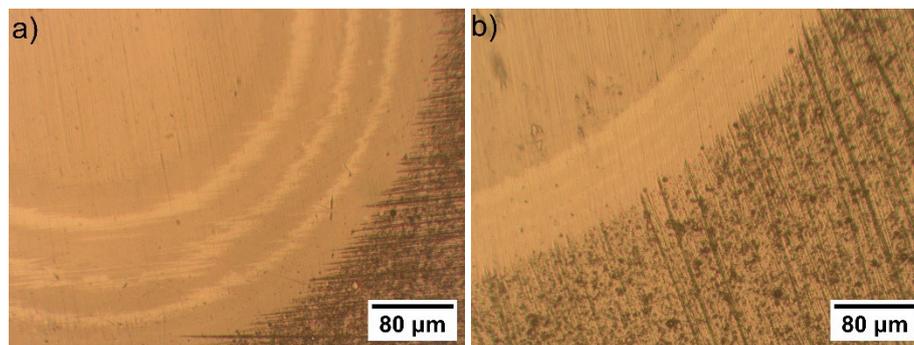


Figura 2. Micrografías ópticas de los resultados de *calotest* en el SNR1 (a) y en el SNR2 (b).

En la figura 3 se observan micrografías ópticas de las indentaciones Rockwell C sobre el SNR1 (figura 3a) y el SNR2 (figura 3b). En ambos casos el nivel de daño se puede clasificar como HF1 según la norma VDI 3198. Únicamente se observan pequeñas fallas circunferenciales en los bordes de la huella para el SNR1. El recubrimiento depositado sobre el sustrato luego de los dos tratamientos de limpieza presenta una excelente adhesión ante cargas estáticas.

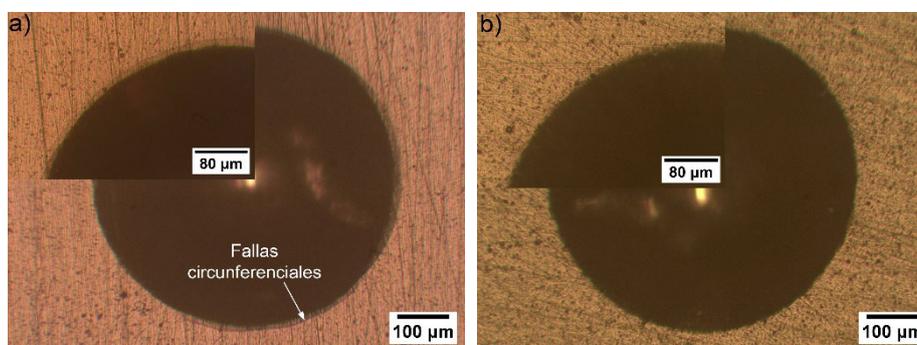


Figura 3. Micrografías ópticas de las indentaciones Rockwell C en el SNR1 (a) y en el SNR2 (b).

Los resultados del *scratch test* se resumen en la figura 4. Con 70 N se observa que el SNR1 presenta *chipping* en los laterales de la huella (figura 4a) mientras que en el SNR2 no se observan fallas en el recubrimiento (figura 4c). Para una carga de 80 N tanto en el SNR1 como en el SNR2 se produce *chipping* y en este último se observan *arc tensile cracks* en el interior de la huella (figuras 4b y 4d). La limpieza mediante *sputtering* con iones de cromo mejora levemente la adhesión del recubrimiento al sustrato. Schönjahn et al. (2000) determinaron que, bajo

ciertas condiciones, es posible que se produzca la implantación de iones de cromo en el sustrato, lo cual modifica la rugosidad y mejora la adhesión de la intercapa de cromo metálico.

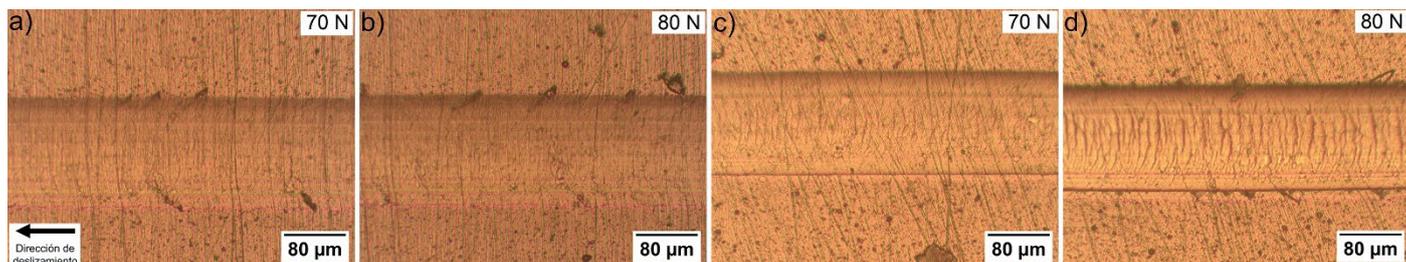


Figura 4. Micrografías ópticas de las huellas de *scratch test* sobre el SNR1 (a y b) y sobre el SNR2 (c y d) aplicando 70 N y 80 N.

En la figura 5 se muestran los resultados de las curvas de polarización. El S presenta una disolución activa, y el potencial de corrosión (E_{corr}) menos noble, de aproximadamente -760 mV. El SN presenta una densidad de corriente similar al S, pero un mayor valor de E_{corr} , de aproximadamente -650 mV. Además, presenta una zona cuasipasiva, esto podría deberse a la presencia de la capa blanca, que actúa como barrera entre el sustrato y el medio corrosivo. El SNR1 presenta un E_{corr} de -300 mV pero muestra una disolución activa, similar a la del S. En este caso, es el recubrimiento el que evitaría el ataque del sustrato, ya que la capa blanca fue mecánicamente removida antes de su deposición. La observación de la superficie con microscopía óptica antes de los ensayos electroquímicos reveló la presencia de fallas por adhesión en el SNR1 (resultados no mostrados), estas fallas exponen el acero al electrolito, promoviendo su degradación. El SNR2 presentó el mejor comportamiento ante la corrosión, el valor del E_{corr} fue -175 mV y registró el menor valor de densidad de corriente al aplicar el potencial de corrosión. En la curva para el SNR2 se presentan zonas cuasipasivas en forma de escalones. En este caso, el recubrimiento es efectivo para proteger el acero ya que la observación previa a los ensayos no evidenció defectos que comprometan la adhesión, lo que garantiza que la configuración multicapa interrumpe los defectos en la deposición, limitando el contacto del medio corrosivo con el sustrato activo (Gilewicz et al., 2017; Song et al., 2013). La observación con microscopía óptica de la superficie de las muestras recubiertas antes y después de los ensayos potenciodinámicos (resultados no mostrados) indica que el ataque ocurre principalmente en los defectos del recubrimiento.

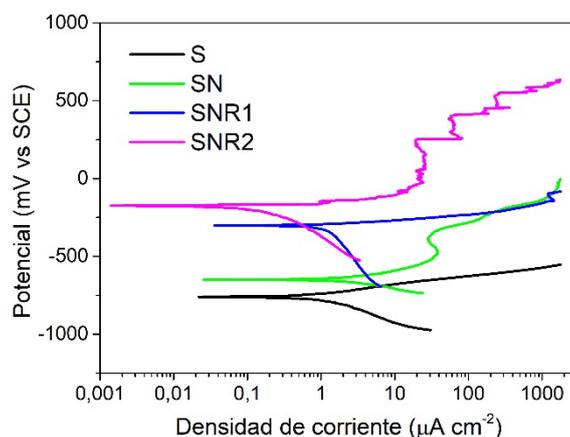


Figura 5. Curvas de polarización del acero (S), el acero nitrurado (SN) y el acero nitrurado sometido a los dos procesos de limpieza estudiados y recubierto con Cr/CrN (SNR1 y SNR2) en solución al 3,5 % de NaCl.

En la figura 6 se muestran fotografías de las muestras antes y después del ensayo en cámara de niebla salina. El S sufrió corrosión generalizada, observándose una gran cantidad de productos de corrosión. El SN sufrió corrosión en dos zonas, mientras que una parte de la superficie no se encuentra atacada, es posible que esto se deba a inhomogeneidades o la porosidad de la capa blanca. En el caso del SNR1 se observan desprendimientos del recubrimiento, es posible que la corrosión comenzara en algún defecto y los productos de corrosión ejercieran presión provocando su falla y delaminación. En el caso del SNR2 las zonas atacadas son mucho más pequeñas que en el SNR1 y no se observa delaminación del recubrimiento. Este último presenta la mayor resistencia a la corrosión, resultado que se corresponde con lo obtenido en los ensayos potenciodinámicos.

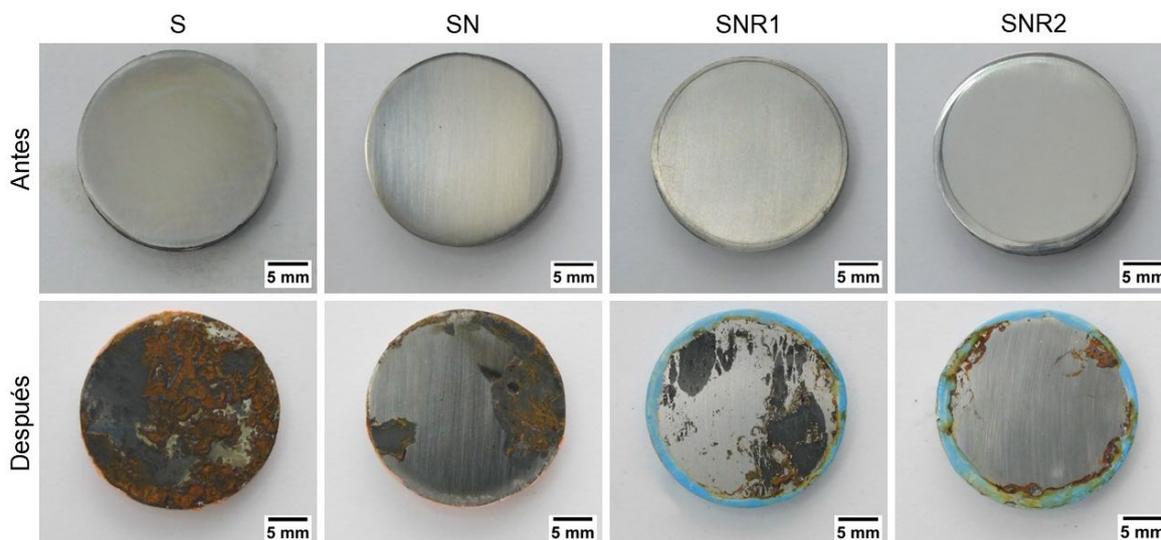


Figura 6. Fotografías de las muestras antes y después de 100 hs de inmersión en cámara de niebla salina expuestas a una solución al 5 % de NaCl a 35°C.

Conclusiones

Se depositaron satisfactoriamente recubrimientos multicapa de Cr/CrN sobre acero AISI 4140 nitrurado con dos limpiezas asistidas por plasma: mediante *sputtering* en descarga *glow* en atmósfera de argón e hidrógeno y *sputtering* con iones de cromo aplicando una diferencia de potencial de 500 V. El espesor de los recubrimientos fue de $(2,46 \pm 0,29) \mu\text{m}$ y de $(2,79 \pm 0,13) \mu\text{m}$, respectivamente. Se corroboró la composición de las capas del recubrimiento mediante EDS. En el caso del acero solo nitrurado se confirmó la presencia de una capa de nitruros de hierro superficial de $(3,75 \pm 0,86) \mu\text{m}$. La adhesión de los recubrimientos fue ligeramente superior aplicando la limpieza con iones de cromo, siendo 80 N la menor carga a la cual se presentaron fallas en el *scratch test*. En cambio, en las muestras con pretratamiento en descarga *glow* la menor carga a la que se observaron fallas fue 70 N. La resistencia a la corrosión del acero AISI 4140 mejoró con la nitruración comercial. En el caso de las muestras dúplex, el pretratamiento con *sputtering* en atmósfera de argón e hidrógeno resulta en una baja resistencia a la corrosión, posiblemente por fallas en la adhesión del recubrimiento. El mejor comportamiento se registró para el recubrimiento depositado sobre el acero nitrurado y pretratado mediante *sputtering* con iones de cromo.

Referencias

- American Society for Testing and Materials (2011) *Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing* (ASTM C1624).
- American Society for Testing and Materials (2019) *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus* (ASTM B117).
- Broitman, E. y Hultman, L. (2012) Adhesion improvement of carbon-based coatings through a high ionization deposition technique. *Journal of Physics: Conference Series*, 370, 012009. doi: 10.1088/1742-6596/370/1/012009
- Deutsches Institut für Normung (1979) *Härtetiefe wärmebehandelter Teile; Ermittlung der Nitrierhärtetiefe* (DIN 50190-3).
- Gilewicz, A., Murzynski, D., Dobruchowska, E. Kwiatkowski, J., Olik, R., Ratajski, J. y Warcholinski, B. (2017) Wear and corrosion behavior of CrCN/CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation on nitrated 42CrMo4 steel substrates. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53(2), 312–321. doi: 10.1134/S2070205117020101
- Jasempoor, F., Elmkhah, H., Imantalab, O. y Fattah-Alhosseini, A. (2022) Improving the mechanical, tribological, and electrochemical behavior of AISI 304 stainless steel by applying CrN single layer and Cr/CrN multilayer coatings. *Wear*, 504-505, 204425. doi: 10.1016/j.wear.2022.204425
- Murwamadala, R. D. y Rao, V. V. (2023) Wear performance of AISI 4140 low-alloy steel PVD coated with TiN. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 10(2), 971–987. doi: 10.1080/2374068X.2023.2185439

Samim, P. M., Fattah-Alhosseini, A., Elmkhah, H., Imantalab, O. y Nouri, M. (2020) A study on comparing surface characterization and electrochemical properties of single-layer CrN coating with nanostructured multilayer ZrN/CrN coating in 3.5 wt.% NaCl solution. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100721. doi: 10.1016/j.surfin.2020.100721

Schönjahn, C., Lewis, D. B., Münz W.-D., y Petrov I. (2000) Shortlisted: substrate ion etching in combined steered cathodic arc-ubm deposition system: effects on interface architecture, adhesion, and tool performance. *Surface Engineering*, 16(2), 176–180. doi: 10.1179/026708400101516973

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

Song, G. H., Yang, X. P., Xiong, G. L., Lou, Z. y Chen L. J. (2013) The corrosive behavior of Cr/CrN multilayer coatings with different modulation periods. *Vacuum*, 89, 136-141. doi: 10.1016/j.vacuum.2012.02.046

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/Cr₂O₃ coatings. *Surface and Coatings Technology*, 379, 125051. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125051

Verein Deutscher Ingenieure (1992) *Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung; CVD- und PVD-Verfahren* (VDI 3198).