

INFLUENCIA DE LA NITRURACIÓN POR PLASMA SOBRE EL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN Y LA ADHESIÓN DE RECUBRIMIENTOS DLC SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI 420

INFLUENCE OF PLASMA NITRIDING ON THE CORROSION BEHAVIOUR AND ADHESION OF DLC COATINGS DEPOSITED ON AISI 420 STAINLESS STEEL

Jorge N. Pecina¹, Luis M. Lover¹, Eugenia L. Dalibon¹, Sonia P. Brühl¹

(1) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Ingeniero Pereira 676, E3264BTD Concepción del Uruguay - Argentina
(e-mail: nahuelpecina@gmail.com)

Recibido: 23/12/2015 - Evaluado: 21/01/2016 - Aceptado: 02/03/2016

RESUMEN

En este trabajo se estudió el comportamiento a la corrosión y la adhesión de dos recubrimientos DLC ("Diamond Like Carbon"), "Soft" y "Hard", depositados por PACVD ("Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition") sobre acero AISI 420, templado y revenido y/o nitrurado por plasma. Se analizaron por espectroscopía Raman y midió dureza en superficie. Se observó la microestructura por OM y SEM. Se realizaron pruebas de adhesión con indentación Rockwell C. Se practicaron ensayos de Niebla Salina e inmersión en HCl. Los DLC "Soft" presentaron una dureza de 500 HV y un espesor de 20 μm , mientras que los "Hard" tuvieron 1400 HV y 2,5 μm . Ambos recubrimientos presentaron bajo coeficiente de fricción y buena adhesión sobre el sustrato nitrurado. También presentaron buena resistencia a la corrosión atmosférica. En HCl el DLC retardó la degradación que se presentó rápidamente en las muestras sin recubrir.

ABSTRACT

In this work the corrosion behavior and adhesion of two DLC ("Diamond Like Carbon") films ("Soft" and "Hard") were studied. Both coatings were deposited by PACVD ("Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition") on plasma-nitrided and non-nitrided AISI 420 stainless steel. Raman spectroscopy was conducted and surface hardness was measured. The microstructure by OM and SEM, was observed. Adhesion tests were performed with C. Rockwell indentation test. Salt Spray and immersion were performed in HCl. The "Soft" coating was 20 μm thick, the "Hard" film was about 2.5 μm . The hardness was of 500 HV in the "Soft" DLC and 1400 HV in the "Hard" DLC. Both coatings presented low friction coefficient and good adhesion when they were deposited on nitrided steel. Also presented good resistance to atmospheric corrosion. HCl DLC degradation slowed rapidly introduced uncoated samples.

Palabras clave: corrosión, adhesión, AISI 420, nitruración por plasma
Keywords: corrosion, adhesion, AISI 420, plasma nitriding

INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable martensíticos son usados ampliamente en la industria petroquímica, hidráulica, instrumentos quirúrgicos y de corte, donde sus superficies requieren esencialmente buena resistencia al desgaste y a la corrosión. Para mejorar las propiedades superficiales, sin afectar las másicas, se pueden utilizar técnicas asistidas por plasma de modificación superficial como la nitruración iónica, o la deposición de recubrimientos que forman una película diferenciada sobre el sustrato.

La nitruración asistida por plasma introduce nitrógeno a la superficie del acero inoxidable, que luego difunde en las capas superiores y permanece en forma intersticial. Se logra endurecer la superficie y mejorar la resistencia al desgaste; sin embargo, la resistencia a la corrosión se ve afectada por la precipitación de nitruros de cromo que reducen el cromo libre para la formación de la capa pasivante (Xi *et al.*, 2008; Brühl *et al.*, 2008). Los recubrimientos DLC ("Diamond Like Carbon"), incluyen los denominados "Soft" que son gruesos, blandos, de bajo módulo elástico, con alto contenido de hidrógeno y baja proporción de uniones sp^3 C-C; y los denominados "Hard" que son más finos, duros, menos elásticos, con menos contenido de hidrógeno y mayor proporción de uniones sp^3 C-C (Grill, 1999; Erdemir & Donnet, 2006; Robertson, 2002).

Estos recubrimientos permiten aumentar la dureza superficial, disminuir el coeficiente de fricción y mejorar la resistencia a la corrosión; no obstante, no resulta conveniente depositarlos sobre un sustrato metálico blando sin ninguna interfase, debido a que el carbono difunde en los metales retardando la nucleación del DLC, el hierro tiene un efecto catalítico que favorece la formación de grafito el cual puede afectar la adhesión y además, los coeficientes de expansión térmica de estos recubrimientos y de los aceros no son compatibles, causando pobre adhesión y altas tensiones residuales.

Para solucionar este problema se han propuesto distintas intercapas, multicapas o tratamientos de modificación superficial previos a la deposición del recubrimiento. Por esta razón, la nitruración puede ser una buena opción para lograr una sinergia de ambos tratamientos superficiales asistidos por plasma (Borges *et al.*, 2001; Chen & Hong, 2005; Glozman *et al.*, 1999). Si bien existen trabajos publicados acerca de sistemas dúplex de recubrimientos DLC y nitruración sobre aceros inoxidables, que han mostrado una buena performance en el comportamiento mecánico (Podgornik & Vižintin, 2003; Snyders *et al.*, 2007), existen pocos trabajos respecto al comportamiento a la corrosión (Azzi *et al.*, 2010; Dalibón *et al.*, 2015). Esto cobra mayor importancia al tratarse del acero martensítico AISI 420 que presenta limitaciones en su resistencia a la corrosión. Cada sustrato y cada recubrimiento requieren un estudio específico, dado que las propiedades y características de los distintos sistemas difieren notablemente entre sí.

En este trabajo se evaluó el comportamiento al desgaste, a la corrosión y la adhesión de dos tipos de recubrimientos DLC depositados por PACVD ("Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition"), los denominados "Soft" y "Hard", depositados sobre el acero AISI 420, templado y revenido (muestras recubiertas) y con nitruración asistida por plasma (muestras dúplex).

MATERIALES Y MÉTODOS

Tratamiento térmico

A la totalidad de las muestras de AISI 420 se les realizó un temple a 1030 °C durante 30 minutos (con precalentamiento durante 15 minutos a 820 °C) en una atmósfera de Argón (con caudal de 8 l/min). Posteriormente se realizó un doble revenido a 260 °C, con una duración de 2 horas cada uno. A las muestras que sólo se les realizó este tratamiento térmico se las denominó Patrones (abreviadas con la letra P).

Nitruración

Las muestras nitruradas (abreviadas como N) se obtuvieron en el equipo industrial de la empresa Ionar S.A., de Buenos Aires. La nitruración fue llevada a cabo mediante un reactor de plasma de descarga DC pulsada. El tratamiento se realizó en una mezcla gaseosa de 25 % N₂ – 75 % H₂ durante 10 horas a 390 °C. Previa a esta, se efectuó un sputtering durante 3 horas en una mezcla de gases 61,6 % Ar – 38,4 % H₂, para eliminar la capa de óxido pasivante del acero inoxidable.

Deposición de recubrimientos

Los recubrimientos "Soft" son denominados así por su baja dureza. Las muestras patrones recubiertas con este tipo de DLC se designaron como DLC-S, y las muestras que fueron nitruradas previamente a la deposición de dicho recubrimiento, DUP-S.

A los recubrimientos DLC que poseen alta dureza se los denomina "Hard". Análogamente a la denominación en los recubrimientos Soft, las muestras sólo recubiertas se llamaron DLC-H y las nitruradas previamente, DUP-H.

Los recubrimientos se depositaron mediante la técnica de PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) en una descarga DC pulsada. En la deposición Hard se utilizó al metano (10 sccm) como gas precursor. Este tratamiento se realizó a 150 °C, a una presión de 0,1 mbar y durante 2 horas. Previa a la deposición se le aplica una intercapa de silicio para mejorar la adhesión. Estos recubrimientos son del tipo a:C-H (carbono amorfo hidrogenado). En las películas Soft, en cambio, los gases precursores fueron acetileno y HMDSO (hexametildisiloxano) (92 % acetileno y 8 % HMDSO). Se obtuvieron con un tratamiento a 400 °C y una presión de 2 mbar. Éstas presentan silicio en su composición, por consiguiente son del tipo a:C-H-Si (carbono amorfo hidrogenado dopado con silicio). La velocidad de deposición fue, en ambos casos, de 0,5 a 1 µm/h.

Microestructura

Las muestras que fueron destinadas al análisis metalográfico se cortaron transversalmente e incluyeron en resina fenólica con las caras enfrentadas, para disminuir el efecto de remisión de borde. Seguidamente se procedió al lijado con lijas al agua de granulometrías 80, 240, 320, 600, 1000 y, posteriormente, al pulido con pasta de diamante de 0,5 µm. Se analizó la microestructura de la capa nitrurada y del recubrimiento mediante microscopía óptica (microscopio metalográfico Mikoba, de hasta 400 aumentos) y SEM (marca FEI Quanta 250 de Inti Mecánica, utilizando electrones retrodifundidos). Se realizó difracción de rayos X con radiación de Cu e incidencia normal en las muestras nitruradas y patrones.

Espectroscopía Raman

Es un método utilizado para caracterizar materiales carbonosos donde, mediante el análisis del espectro vibracional, se diferencian las distintas estructuras del carbono. Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro comercial LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon) equipado con doble monocromador, una red de difracción de 1800 líneas/mm y un detector CCD de 1024 x 256 píxeles, con resolución espectral de 1,2 cm, de la CNEA. Se utilizó como fuente excitadora la línea 514,5 nm de un láser de argón. La potencia del láser fue controlada (menor a 0,2 mW sobre la muestra) a fin de evitar el calentamiento y consecuente degradación de la muestra.

En el caso de los recubrimientos tipo DLC, el espectro típico consiste de dos bandas: D (desorden) y G (grafito) ubicadas en 1350 cm⁻¹ y 1530 cm⁻¹ aproximadamente. A partir de la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) y la posición de la banda G se ha propuesto un modelo denominado de tres etapas para analizar cómo van cambiando los espectros Raman de acuerdo al contenido de enlaces tipo sp³ (Ferrari & Robertson, 2000). Conociendo estos valores a partir de este modelo se puede estimar la cantidad de uniones sp³.

Para estimar el contenido de hidrógeno en los recubrimientos DLC se utilizaron las pendientes del fondo de fotoluminiscencia en el espectro Raman visible siguiendo la metodología descrita por Casiraghi *et al.* (2005), según la ecuación 1.

$$H[\text{at. \%}] = 12,7 + 16,6 \times \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [\mu\text{m}] \right\} \quad (1)$$

Donde, m es la pendiente del fondo de fotoluminiscencia e $I(G)$ es la intensidad de la banda G.

Dureza

La dureza de la capa nitrurada se midió con un microindentador Vickers (equipo Shimadzu de la FRCU, UTN), carga de 50 g, y la dureza de los recubrimientos, con un nanoindentador Berkovich (Triboindentador AFM HYSITRON INC. del INTEMA) y carga de 9 mN.

Rugosidad superficial

Se midió la rugosidad de las diferentes muestras utilizando un rugosímetro mecánico (Surface Roughness Measuring Tester SJ-210) de marca Mitutoyo. En los resultados se presentan los valores de R_a (Arithmetic mean of roughness) que es la media aritmética del perfil de rugosidad.

Fricción, desgaste y adhesión

Pin on Disk

El Pin on Disk es utilizado para medir el coeficiente de fricción. Consiste en deslizar una bolilla de un determinado material sobre la superficie a analizar a lo largo de una cierta distancia, aplicando una carga constante sobre la bolilla. Los ensayos se realizaron en una máquina diseñada y construida por el Grupo de Ingeniería de Superficies (GIS) en conjunto con la empresa Ionar S.A., siguiendo las recomendaciones de la norma internacional ASTM G99, "Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus". Los parámetros de los ensayos fueron: 500 m de recorrido, carga de 5 N, radio de huella de 7 mm, contraparte de alúmina y velocidad tangencial de 10 cm/s.

Indentación Rockwell C

Es un ensayo utilizado para clasificar la adhesión de un recubrimiento. Consiste en efectuar una impronta, para luego caracterizar la película según su desprendimiento o fisuras producidas. Se realizaron indentaciones con una carga de 60 kg sobre todas las muestras.

Corrosión

Niebla salina

Se practicaron ensayos de Niebla Salina bajo la Norma ASTM B117. Consiste en someter a las probetas a una atmósfera salina durante 100 horas, a una temperatura de 37 °C. Posteriormente, se analiza la superficie y en el caso de no haber corrosión general se realiza un recuento de pits de corrosión.

Hisopado con solución de sulfato de cobre

En este caso, la prueba consiste en someter las superficies de las distintas muestras a una solución de sulfato de cobre pentahidratado (Norma ASTM A967), durante 6 minutos y cuantificar el tiempo que demora en realizarse la deposición de cobre. Si no ocurre en 6 minutos, significa que el material está pasivado y pasa la prueba.

Inmersión en HCl

Este ensayo consiste en sumergir las muestras en una solución de HCl al 1 %, durante 100 horas. Se realizan mediciones parciales cada 24 horas para evaluar la pérdida de masa a medida que transcurre el tiempo según lo reportado por Li & Bell (2006).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los recubrimientos presentaron diferentes espesores, 20 μm en DLC-S, y de 2,5 μm en el DLC-H, como puede observarse en las imágenes SEM (Figura 1).

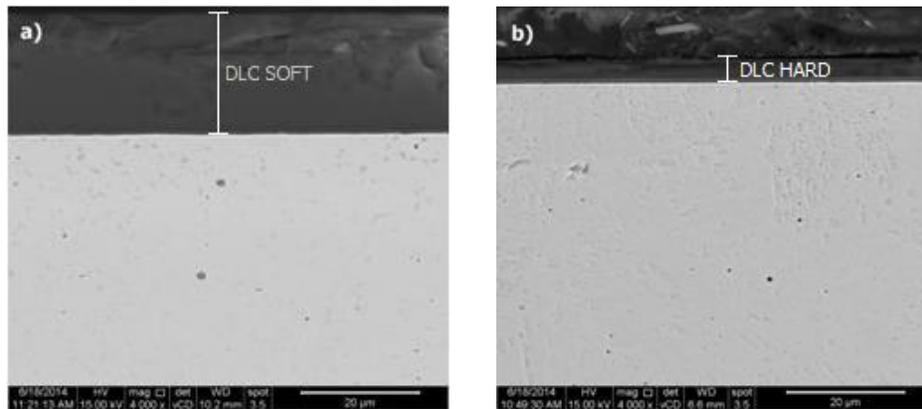


Fig. 1: Imágenes SEM de los recubrimientos sobre sustratos nitrurados a) DUP-S b) DUP-H

En cuanto a la microestructura de la capa nitrurada, al atacarla con el reactivo de Vilella, se observó una zona modificada que corresponde a solución sobresaturada de nitrógeno denominada "martensita expandida" de aproximadamente 16 μm (Figura 2), seguida por una zona de difusión que corresponde a una solución de nitrógeno en menor concentración que no se revela en la micrografía pero que se detecta por el aumento de dureza en profundidad de acuerdo a estudios previos realizados por uno de los autores (Brühl *et al.*, 2008).

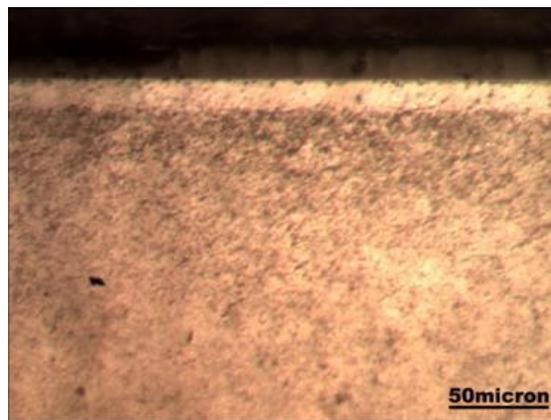


Fig. 2: Micrografía óptica de la capa nitrurada

Sólo las muestras P y N se analizaron por difracción de rayos X debido a que el recubrimiento es amorfo y transparente a los rayos X. En la muestra patrón se detectaron los picos de martensita y de austenita retenida

correspondientes al acero templado y revenido. En la muestra nitrurada, se detectaron los picos de martensita expandida corridos hacia ángulos menores con respecto al material sin nitrurar o material patrón y ensanchados lo cual podría indicar que la red no sólo está expandida sino también tensionada (Li & Bell, 2006; Corengia *et al.*, 2004). Además se detectaron nitruros de cromo.

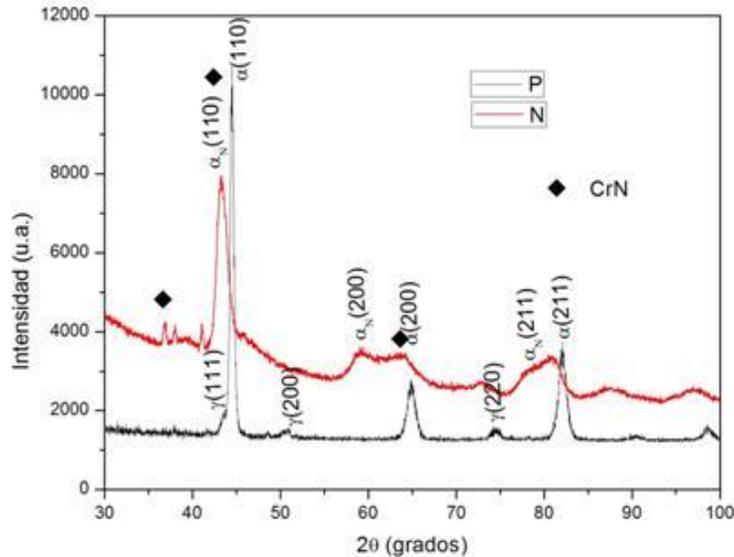


Fig. 3: Difractogramas de la muestra nitrurada y patrón

Espectroscopía Raman

En los recubrimientos tipo Soft, la relación de intensidades I_D/I_G fue de 1,025; a partir de este valor, la posición de la banda G y el modelo de tres etapas propuesto por Ferrari y Robertson (2000) se podría estimar que la proporción de uniones C-C sp^3 es baja, alrededor del 10 %. En los recubrimientos tipo Hard, la relación de intensidades I_D/I_G fue de 0,50; a partir de este valor y teniendo en cuenta el modelo de tres etapas se puede estimar que el porcentaje de uniones sp^3 C-C es aproximadamente del 20 % como se ha reportado en trabajos previos por algunos de los autores (Dalibon *et al.*, 2014). El contenido de hidrógeno fue aproximadamente del 40 % para los Soft y del 20 % para los Hard, estimado a partir del ajuste a la línea de base del espectro original de Raman (Casiraghi *et al.*, 2005).

Dureza

La dureza de los recubrimientos Hard fue de (14 ± 3) GPa (1300 HV) y en los Soft de $(5,1 \pm 0,3)$ GPa (500 HV), promedio de 10 mediciones. La dureza de la muestra nitrurada fue de (1040 ± 30) $HV_{0,05}$ y la del acero solo templado y revenido fue de (560 ± 10) $HV_{0,05}$. El módulo de Young medido por nanoindentación fue de (140 ± 30) GPa para los DLC Hard, (35 ± 2) GPa para los Soft. El error en la medición de la dureza en los recubrimientos Hard fue mayor debido a su alta rugosidad.

Fricción, desgaste y adhesión

Pin on Disk

En los ensayos de Pin-on-Disk, con 5N de carga y contraparte de alúmina, la huella de desgaste fue prácticamente indetectable sobre las cuatro muestras recubiertas, y por lo tanto la pérdida de material por

desgaste fue imposible de calcular. El coeficiente de fricción fue registrado en cada ensayo y se muestran en la Figura 4. Se puede observar que después de 5 minutos se alcanzó un valor estable en todas las muestras.

En las muestras sólo recubiertas (Soft y Hard), el coeficiente de fricción fue menor que en las muestras dúplex. Esto podría ser debido a que la nitruración afecta la rugosidad superficial del sustrato (Tabla 1). Por otro lado, la muestra N, sólo nitrurada tuvo un coeficiente de fricción de aproximadamente 0,8; muy próximo al del material sólo templado y revenido. Por lo tanto, la presencia del recubrimiento DLC produjo una disminución del coeficiente de fricción en todos los casos, alcanzando una reducción de un orden de magnitud en la muestra DLC-H.

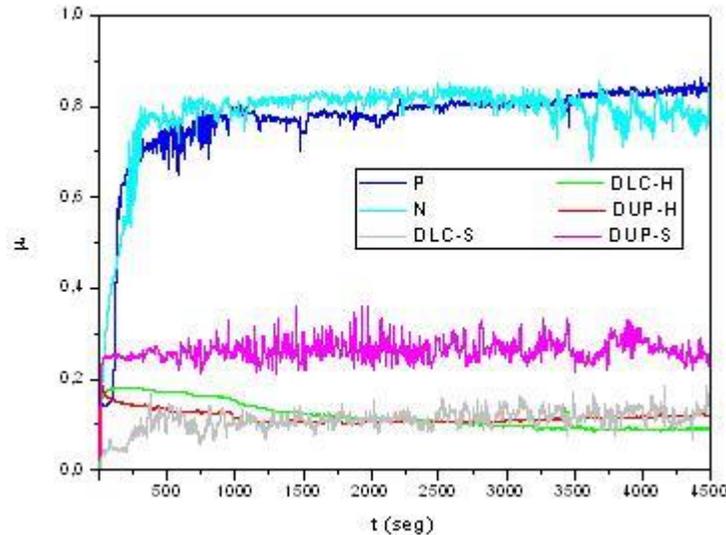


Fig. 4: Coeficientes de fricción en función del tiempo para las diferentes muestras

Como se ha reportado en la literatura, estos recubrimientos se caracterizan por el bajo coeficiente de fricción, el cual se debe a que se forma una capa de características gráficas que actúa como lubricante sólido entre dicho recubrimiento y la contraparte. Es decir, este comportamiento es atribuido a la formación de un tercer cuerpo o de capas llamadas "de transferencia" o "transfer layers". Durante el deslizamiento, se generan partículas muy finas (de las puntas de las asperezas del film, de la contraparte o del medio) que pueden ser atrapadas en la interfase o ser adheridas a la superficie de la contraparte. Éstas están sometidas a compresión y son compactadas o sinterizadas para formar capas sólidas y compactas que soportan la carga. De este modo se crea un nuevo tribosistema entre ellas y la contraparte, generando una reducción del coeficiente de fricción (Ronkainen *et al.*, 2001; Grill, 1999; Jiang *et al.*, 1998).

Tabla 1: Rugosidad y coeficiente de fricción de los recubrimientos

| Probeta | Rugosidad Ra | Coefficiente de Fricción |
|---------|---------------|--------------------------|
| DUP-S | 0,16 ± 0,02 | 0,271 |
| DLC-S | 0,09 ± 0,02 | 0,121 |
| DUP-H | 0,08 ± 0,02 | 0,122 |
| DLC-H | 0,045 ± 0,003 | 0,085 |

Indentación Rockwell C

En la Figura 5 se muestran las huellas resultantes en los ensayos de adhesión por indentación con 60 Kg de carga.

Se observa que la nitruración en las muestras DLC Soft no influyó considerablemente en la adhesión ya que se presentan resultados similares en las dos muestras (Figura 5) esto es debido a que estos recubrimientos gruesos son auto-sostenibles, es decir, distribuyen homogéneamente las tensiones evitando que las mismas alcancen la interfase, por lo tanto son independientes del sustrato (Forsich *et al.*, 2014). Sin embargo, en las probetas DUP-H se aprecia una notable mejora de la adhesión respecto a las DLC-H. Comparando ambos recubrimientos, los de tipo Hard poseen mejor adhesión.

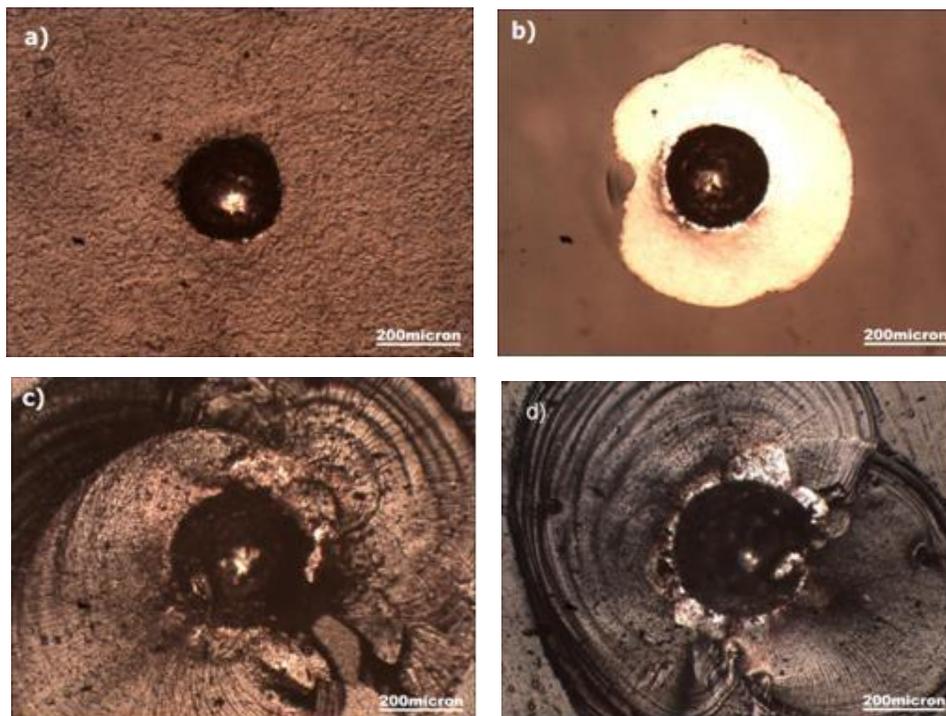


Fig. 5: Micrografías 100x de los indentaciones Rockwell C a) DUP-H b) DLC-H c) DUP-S d) DLC-S

Como en este ensayo el indentador con punta de diamante penetra en el recubrimiento induciendo una deformación plástica masiva, es posible que el sistema recubrimiento Hard-capla nitrurada resultó más tenaz que el resto de los sistemas. Esto puede deberse a que la capa nitrurada mejora la capacidad de soporte de carga del sustrato y como la superficie nitrurada y el recubrimiento tienen durezas similares se genera un gradiente de dureza no tan marcado (Podgornik & Vižintin, 2001). Además como los recubrimientos hard tienen una interlayer de Silicio, es posible que haya cierta afinidad química entre el silicio y el nitrógeno de la capa nitrurada por lo cual éste reaccione con el nitrógeno produciendo una unión química entre el recubrimiento y el sustrato, y así resulte mejor la adhesión en la muestra dúplex.

Corrosión

Niebla Salina

En la Figura 6 se muestran las superficies de las muestras después del ensayo de Niebla Salina. Como se observa, los recubrimientos no presentaron pits de corrosión o zonas de corrosión general, lo que demuestra

que el recubrimiento es químicamente inerte en el ambiente salino (Grill, 1999), actúan como una barrera de protección contra la corrosión atmosférica simulada en este ensayo. En cambio, se aprecia que las muestras nitruradas y patrón presentan regiones de corrosión general, alrededor del 25 y 12 % respectivamente. Ésta última presenta también 5 pits de área superior a 0,01 mm².

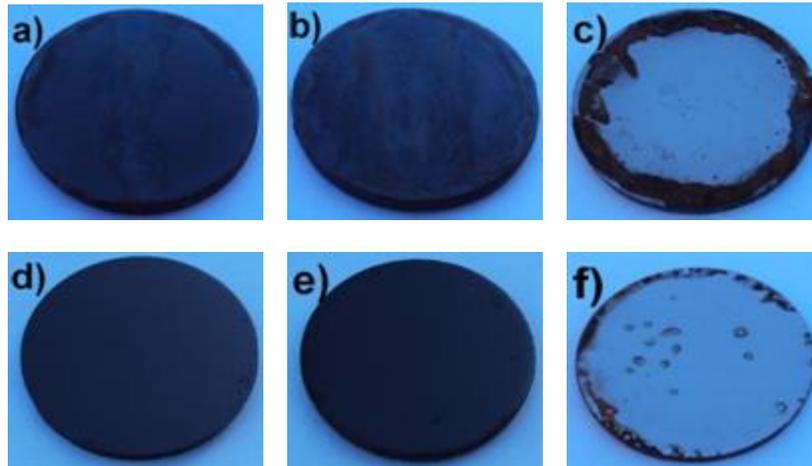


Fig. 6: Fotos de las probetas tras el ensayo de niebla salina a) DUP-S b) DLC-S c) N d) DUP-H e) DLC-H f) P

En la muestra P, durante el tratamiento térmico de temple y revenido pueden precipitar carburos de cromo que reducen el cromo libre para formar el óxido pasivante y disminuyen la resistencia a la corrosión (Brühl *et al.*, 2008). En el caso de la muestra N, la precipitación de nitruros de cromo afecta el comportamiento a la corrosión como ya se mencionó anteriormente. Además como puede observarse en este ensayo la zona más afectada es el borde de la muestra. Esto podría deberse a que el espesor y la composición de la capa es diferente en los bordes que en el centro por el efecto de borde que se produce durante el proceso de nitruración por descarga DC pulsada donde la pieza a tratar actúa como cátodo (Kwietniewski *et al.*, 2004).

Hisopado con sulfato de cobre

En la prueba de Sulfato de Cobre se puede apreciar cómo las probetas recubiertas, tanto Hard como Soft, mejoran notablemente la resistencia a la corrosión comparándolas con las muestras N y P. La deposición del cobre en estas últimas fue prácticamente inmediata (entre 10 y 45 s), mientras que en las muestras DLC-S/H y DUP-S/H no presentaron deposición alguna transcurridos los 6 min. La deposición de Cu en las muestras P y N estaría indicando la existencia de hierro libre en la superficie, y por ende, la pasivación fue incompleta.

Inmersión en HCl

En la prueba de inmersión en solución de HCl se obtuvieron las pérdidas de masas totales expresadas en la Tabla 2. Todos los valores tienen un error menor al 5 %. Además se graficó la pérdida de masa diaria, representada en la Figura 7.

Tabla 2: Pérdidas de masa en HCl

| Probetas | P | N | Soft | | Hard | |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| | | | DLC | DUP | DLC | DUP |
| Pérdida [mg] | 35,4 | 90,9 | 18,4 | 30,2 | 36,5 | 86,7 |

Las probetas DUP-S y DLC-S presentaron la menor pérdida de masa, en estos casos los recubrimientos gruesos protegieron al sustrato. Las muestras DUP-H inicialmente presentan un retraso en la corrosión con respecto a las muestras patrones y nitruradas, pero al final del ensayo la pérdida de masa resultó similar a la de cada uno de los sustratos. Si bien como se ha mencionado anteriormente, los recubrimientos DLC son químicamente inertes, presentan defectos que los hacen permeables a esta solución ácida. Esto podría deberse a que el ácido penetra en los recubrimientos a través de sus defectos y alcanza el sustrato (Forsich *et al.*, 2014). Entonces, como la capa nitrurada en este tipo de acero no presenta buena resistencia a la corrosión general, cuando queda expuesta a la solución ácida, el proceso corrosivo avanza y la pérdida de masa resulta mayor, como se detectó en la muestra DUP-H. El deterioro de la resistencia a la corrosión en la muestra nitrurada puede atribuirse a la presencia de nitruros de cromo que reduce el cromo en solución para formar el óxido pasivante (Li & Bell, 2006; Corengia *et al.*, 2004). Probablemente, en las muestras DLC-H se produzca un fenómeno similar, sin embargo la pérdida de masa resulta menor puesto que el acero inoxidable sin nitruración presenta un mejor comportamiento a la corrosión en este medio que la muestra nitrurada.

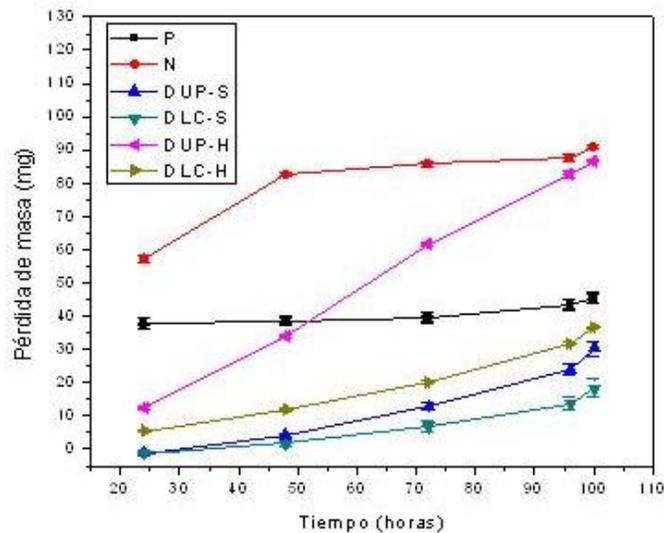


Fig. 7: Pérdida de masa en HCl

En muestras Hard, la influencia de la densidad de defectos en el comportamiento a la corrosión fue más evidente por tratarse de un recubrimiento fino. La formación de los defectos en los recubrimientos depende de diferentes factores como la condición superficial, la velocidad de deposición y la posición en la cámara de las muestras. En este caso, la rugosidad superficial fue diferente como se observa en la Tabla 1. Es posible que en la muestra DLC-H que fue menos rugosa que la muestra DUP-H presentara menor densidad de defectos y consecuentemente tuvo mejor comportamiento a la corrosión.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, se aprecia que las películas de DLC "Hard" y "Soft" disminuyen en gran medida el coeficiente de fricción y mejoran la resistencia al desgaste, con respecto a las muestras nitruradas o sólo templadas y revenidas. La nitruración previa a la deposición mejora la adhesión de la película de DLC, dado que genera una superficie más rígida para la sustentación de la misma y reduce las tensiones, especialmente en los recubrimientos Hard.

Los resultados de los ensayos de corrosión mostraron que las películas de DLC presentan una excelente resistencia a la misma en ambientes salinos. Esta mejora en la resistencia a la corrosión se observó de igual manera en los

ensayos con sulfato de cobre. Sin embargo, los ensayos en ambientes ácidos (HCl) revelaron un comportamiento curioso a analizar: la nitruración deteriora la resistencia a la corrosión, las películas de DLC Soft gruesas mejoran la misma (actúan como una barrera de protección del sustrato), mientras que los recubrimientos Hard delgados sólo retrasan la evolución del proceso de corrosión. Esta diferencia se debe a que en los procesos de inmersión más prolongados en un medio agresivo entre en juego la estabilidad del recubrimiento y el revelado de defectos pasantes. La densidad de defectos fue diferente en las distintas muestras debido a la condición superficial de las mismas y esto tuvo influencia en el comportamiento a la corrosión de las muestras Hard. Los resultados de inmersión en medio ácido indican que el comportamiento a la corrosión está relacionado no sólo al film sino al sistema entero, debido a que la solución corrosiva puede penetrar a través de los defectos y alcanzar el sustrato.

Las características diferentes entre Hard y Soft, se deben a la estructura del recubrimiento, concretamente la presencia de hidrógeno y el tipo de uniones de C-C predominantes. Con el mismo equipamiento, sólo cambiando gases precursores, temperatura y tiempo de proceso, se puede definir la estructura y lograr ambos tipos de recubrimientos según las propiedades que se requieran para las distintas aplicaciones. Resta estudiar si la modificación de los parámetros de nitruración y la deposición de recubrimientos DLC Hard produce superficies más resistentes a la corrosión en los ambientes ácidos de muy bajo pH como la solución de HCl utilizada.

AGRADECIMIENTOS

Al Prof. Vladimir Trava-Airoldi del INPE, Brasil, por la deposición de los recubrimientos DLC Hard. Al Prof. Daniel Heim de la Universidad de Ciencias Aplicadas de Austria por la deposición de los recubrimientos DLC Soft. A la Dra. Beatriz Halac (CAC-CNEA, Argentina) por los análisis de espectroscopía Raman.

REFERENCIAS

1. Azzi, M., Benkahoul, M., Klemberg-Sapieha, J.E. & Martinu, L. (2010). Corrosion and mechanical properties of duplex-treated 301stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 205 (5), 1557-1563.
2. Borges, C.F.M., Pfender, E. & Heberlein, J. (2001). Influence of nitrided and carbonitrided interlayers on enhanced nucleation of diamond on stainless steel 304. *Diamond and Relatives Materials*, 10 (11), 1983-1990.
3. Brühl, S.P., Charadia, R., Sanchez, C. & Staia, M.H. (2008). Wear behaviour of plasma nitrided AISI 420 stainless steel. *International J. of Materials Research*, 99 (7), 779-786.
4. Casiraghi, C., Ferrari, A.C. & Robertson, J. (2005). Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B*, 72 (085401), 1-13.
5. Chen, C.C. & Hong, F.C.N. (2005). Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel. *Applied Surface Science*, 243 (1-4), 296-303.
6. Corengia, P., Ybarra, G., Moína, C., Cabo, A. & Broitman, E. (2004). Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 187 (1), 63-69.
7. Dalibón, E.L., Trava-Airoldi, V., Pereira, L.A., Cabo, A. & Brühl, S.P. (2014). Wear resistance of nitrided and DLC coated PH stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 255, 22-27.
8. Dalibón, E.L., Guitar, M.A., Trava-Airoldi, V., Mücklich, F. & Brühl, S.P. (2015). Plasma nitriding and DLC coatings for corrosion protection of precipitation hardening stainless steel. *Advanced Engineering Materials*, DOI: 10.1002/adem.201500411, 1527-2648.

9. Erdemir, A. & Donnet, C. (2006). Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. *J. of Physics D Applied Physics*, 39 (18), R311–R327.
10. Ferrari, A.C. & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61, 14095-14107.
11. Forsich, C., Dipolt, C., Heim, D., Mueller, T., Gebeshuber, A., Holecek, R. *et al.* (2014). Potential of thick a-C:H:Si films as substitute for chromium plating. *Surface and Coatings Technology*, 241, 86-92.
12. Glozman, O., Halperin, G., Etsion, I., Berner, A., Shtetman, D., Lee, G.H. *et al.* (1999). Study of the wear behavior and adhesion of diamond films deposited on steel substrates by use of a Cr–N interlayer. *Diamond and Related Materials*, 8 (2-5), 859-864.
13. Grill, A. (1999). Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond and Related Materials*, 8 (2-5), 428-434.
14. Jiang, J., Arnell, R.D. & Tong, J. (1998). An investigation into tribological behaviour of DLC coatings deposited on sintered ferrous alloy substrate. *Wear*, 214 (1), 14-22.
15. Kwietniewski, C., Fontana, W., Moraes, C., Rocha, A. da S., Hirsch, T. & Reguly, A. (2004). Nitrided layer embrittlement due to edge effect on duplex treated AISI M2 high-speed steel. *Surface and Coatings Technology*, 179 (1), 27–32.
16. Li, C.X. & Bell, T. (2006). Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. *Corrosion Science*, 48 (8), 2036-2049.
17. Podgornik, B. & Vižintin, J. (2001). Influence of substrate treatment on the tribological properties of DLC coatings. *Diamond and Related Materials*, 10 (12), 2232–2237.
18. Podgornik, B. & Vižintin, J. (2003). Tribology of thin films and their use in the field of machine elements. *Vacuum*, 68, 39-47.
19. Robertson, J. (2002). Diamond like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37 (4-6), 129-281.
20. Ronkainen, H., Varjus, S., Koskinen, J. & Holmberg, K. (2001). Differentiating the tribological performance of hydrogenated and hydrogen-free DLC coatings. *Wear*, 249 (3-4), 260-266.
21. Snyders, R., Bousser, E., Amireault, P., Klemberg-Sapieha, J.E., Park, E., Taylor, K. *et al.* (2007). Tribo-Mechanical Properties of DLC Coatings Deposited on Nitrided Biomedical Stainless Steel. *Plasma Processes and Polymers*, 4, S1–S7.
22. Xi, Y., Liu, D. & Dong H. (2008). Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. *Surface and Coatings Technology*, 202 (12), 2577-2583.