

# Evaluación de las propiedades tribológicas y corrosión del Sistema CrN/Cr depositado sobre acero AISI 304, 4140, 1075 por la técnica Magnetron Sputtering Reactivo DC

Evaluation of the tribological and corrosion properties of the system CrN/Cr deposited on AISI 304, 4140, 1075 by art DC Magnetron Reactive Sputtering

A. U. Paladines<sup>1</sup>, W. Aperador<sup>2\*</sup>, F. Sequeda<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Recubrimientos duros y Aplicaciones industriales. Universidad del Valle, Calle 13 # 100 – 00 Ciudadela Meléndez, Cali – Colombia

<sup>2</sup> Ingeniería Mecatrónica, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, D.C., Colombia

<sup>3</sup> Ingeniería Mecánica, Escuela Colombiana de Ingeniería- Julio Garavito, AK.45 No.205-59 (Autopista Norte), A.A. 14520, Bogotá, D.C., Colombia.

\* g.ing.materiales@gmail.com

Fecha de recepción del artículo: 11/11/2010; Fecha de aceptación del artículo: 03/02/2011

## Resumen

Se depositaron bicapas de cromo y nitruro de cromo CrN/Cr sobre sustratos de acero AISI 304, AISI 1075 y AISI 4140 por el método de Magnetron Sputtering Reactivo DC. Se realizaron pruebas: estructurales XRD, nanodureza, desgaste usando Pin on Disc y electroquímicas: utilizando Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS) y curvas Tafel. El patrón XRD mostro la fase cubica del CrN caracterizado por el plano cristalográfico (111), adicionalmente se encontró la fase  $\delta - Cr$ . Se determino la dureza de los recubrimientos, la cual varió respecto al sustrato utilizado y espesor, el cual depende del proceso de crecimiento dependiendo de las características del sustrato, lo que conlleva a un cambio en el coeficiente de fricción y desgaste. Se observó una reducción importante de la velocidad corrosión del acero AISI 304 con recubrimiento seguido por el AISI 1075 y el AISI 4140 en comparación con los aceros sin recubrimiento. Estos ensayos se llevaron a cabo utilizando una solución de NaCl al 3,5%.

## Palabras claves

CrN/Cr, Tafel, Espectroscopia de Impedancias Electroquímica, Tribología.

## Abstract

Chromium and chromium nitride CrN/Cr multilayers were deposited on AISI 304 stainless steel, AISI 1075 and AISI 4140 substrates by Reactive Magnetron Sputtering. The coatings were studied using XRD, Nanohardness, wear and COF using Ball on Disc and corrosion tests by LPR (Linear Polarization Resistance) and Tafel curves. The XRD pattern showed (111) characteristics orientation of CrN (FCC) and  $\delta - Cr$  phase. The coatings hardness showed a dependence of substrate material, such that the wear and friction coefficient change too. The corrosion speed on saline environment decreases for all coated substrates, but mayor changes were produced on AISI 304 stainless steel and AISI 1075 steel. These tests were carried out in a 3, 5% NaCl solutions.

## Keywords

CrN/Cr, Tafel, Tribology, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

## Introducción

Los recubrimientos duros resistentes a la corrosión tienen una creciente aplicación en la protección

de los componentes industriales metálicos que son sometidos en su funcionamiento a procesos de desgaste en ambientes agresivos causando la corrosión de dichos componentes; tal que es necesario el desarrollo de recubrimientos que no solo resistan al desgaste sino que inhiban el ataque del ambiente al que están sometidos.

Especialmente se han utilizado los métodos de deposición física de vapor (PVD) que no modifican las características mecánicas o estructurales ya que se usan temperaturas bajas de deposición. Un ejemplo de esto son los aceros austeníticos los cuales al ser sometidos a temperaturas por arriba de los 400°C presentan corrosión intergranular.

Es de destacar el desarrollo que han también han tenido los distintos tipos de materiales, siendo el nitruro de cromo uno de los más destacados, gracias a que posee una alta resistencia a la oxidación (por encima de los 800°C), acabado decorativo, alta dureza, lo que hace que lo hace un recubrimiento muy efectivo para herramientas de corte, moldes de inyección y extrusión, herramientas para conformado de metales entre otras.

La característica principal CrN es su alta resistencia a la corrosión comparando con otros recubrimientos. Los recubrimientos de Cr y CrN muestran un comportamiento similar en ambientes marinos, la diferencia radica, a la exposición a altas temperaturas de trabajo por encima de los 700 °C, la dureza, resistencia al desgaste, el buen comportamiento mecánico, la buena adhesión, puede ser depositado a baja temperatura lo que disminuye la distorsión y los cambios dimensionales en los sustratos, superando en muchos aspectos a los recubrimientos convencionales como el TiN.

En el presente trabajo se recubrieron probetas con CrN/Cr en aceros AISI 304 austenítico utilizados en la industria química y farmacéutica, petroquímica, AISI 4140 acero ferrítico - perlítico utilizado principalmente en la fabricación de ejes y piezas sometidas a condiciones de fricción y fatiga, AISI 1075 acero de alto carbono utilizado en cuchillas de corte de elastómeros. El objetivo de este trabajo es

estudiar el efecto del sustrato en la resistencia a la corrosión y las propiedades tribológicas, motivado por la amplia gama de aplicaciones que presentan estos sustratos.

## Materiales y métodos

Las películas se depositaron usando la técnica de Magnetron Sputtering reactivo D.C en un equipo AJA internacional ATC 1500, ubicado en el laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI) de la Universidad del Valle.

Las películas de (CrN, Cr) fueron depositadas sobre sustratos AISI 304, 4140, 1075 pulidos a brillo especular usando un blanco de Cromo (99.99%) de 2" de diámetro con una potencia de 150 W presión de trabajo de 3mtorr y un flujo de Argón constante de 10 sccm y nitrógeno de 1.5sccm para todas las muestras. El tiempo de deposición de cada película fue de 90 min; con un voltaje Bias de -300V.

Para conocer el coeficiente de fricción se usó un tribómetro Pin on Disc CSEM Instruments con una esfera de Alúmina ( $Al_2O_3$ ) de 6mm de diámetro, velocidad del ensayo 10cm/s, radio de 4mm, distancia de 100m y una carga de 1N, de manera que se determinó el coeficiente de fricción para cada recubrimiento y la velocidad de desgaste.

Para medir la rugosidad, espesor y la huella de desgaste se utilizó un perfilómetro Ambios Technology XP-2, con una resolución de 100µm hasta 10 Å. La adhesión se midió con la técnica de rayado la cual se realizó en un equipo Micro Test, utilizando un indentador Rockwell C, con una velocidad de aplicación de 1N/seg, distancia total de 6mm y velocidad de desplazamiento 4mm/min. La dureza y el módulo de Young se midió en un nanoindentador Nanovea Microphotonics utilizado un indentador Berkovich de punta de diamante acoplado a una cabeza de nanoindentación "IBIS" de Fischer – Cripps Labs y un marco de control de desplazamientos NANOVEA SERIES con una complianza de 0.00035 um/mN, se usó IBIS

SOFWARE para control de indentación, corrección y análisis de resultados, utilizando el método de Oliver y Pharr con indentaciones por debajo del 10% del espesor de recubrimiento.

Para la evaluación de la resistencia a la corrosión estática se utilizó un potencióstato – galvanostato, Gamry modelo PCI-4 mediante las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel, a temperatura ambiente, se colocaron las probetas bajo inmersión en una solución 3.5% en peso de NaCl preparada con agua destilada, empleando una celda compuesta por un contraelectrodo de platino, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y como electrodo de trabajo se utilizó las películas de CrN/Cr depositadas sobre sustratos AISI 304, 4140, 1075, con y sin recubrimiento en forma de multicapas. Los diagramas de Nyquist se obtuvieron realizando barridos de frecuencia en el rango de 0,001 Hz

hasta 100 KHz, empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV. Los diagramas de Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s en un rango de voltajes de -0,25V a 1V empleando un área expuesta de 1 cm<sup>2</sup>.

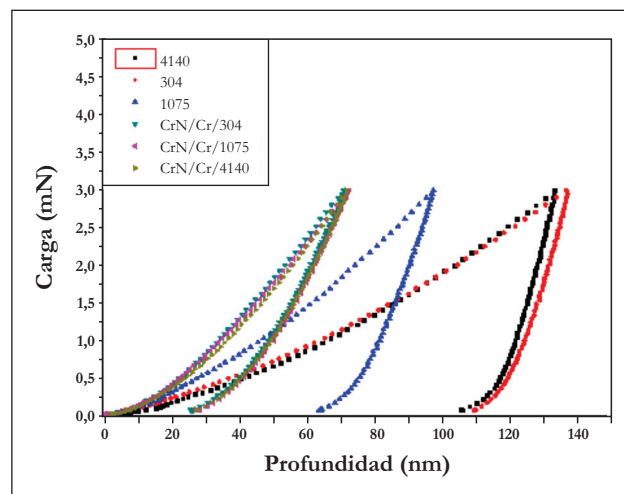
## Resultados y discusión

### Propiedades mecánicas

Los resultados de las pruebas mecánicas (Figura 1 y Tabla 1) muestran que los sustratos de acero AISI 304 y 4140 son los más blandos; debido a su estructura austenítica y ferrítica perlítica correspondientemente, mientras que el acero 1075 por ser templado y revenido presenta una estructura martensítica, la cual tiene una alta dureza. Por otro lado los recubrimientos como era de esperarse las curvas de carga descarga son casi que idénticas, lo

**Tabla 1.** Propiedades mecánicas de los sustratos y recubrimientos.

Sistema	Dureza (H) [Gpa]	Módulo de Young [Gpa]	[H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> ]
Acero 304	5,64	243,48	0,00302
CrN/Cr/304	26,58	358,70	0,14595
Acero 4140	5,80	293,54	0,00226
CrN/Cr/4140	26,68	343,00	0,16145
Acero 1075	11,72	283,93	0,01997
CrN/Cr/1075	26,04	337,78	0,15484



**Figura 1.** Curvas de carga y descarga para los sustratos y recubrimientos.

cual muestra primero que todo que no hay efecto del sustrato en las propiedades mecánicas de los recubrimientos y también se observa la confiabilidad de la prueba ya que solo se mide la dureza de la capa sin influencia del sustrato. Respecto a las durezas reportadas para este recubrimiento las cuales se encuentran entre 19-22 GPa [1], las multicapa presenta un valor superior debido al alto voltaje bias aplicado lo que le confiere una alta densidad al recubrimiento y por ende una mayor dureza.

### Coefficiente de fricción y desgaste

En la Tabla 2 se muestra la rugosidad, el espesor, el coeficiente de fricción (COF), el coeficiente de desgaste y la disminución en la tasa de desgaste al recubrir los diferentes sustratos. Como se puede observar en todos los casos al recubrir la superficie ahí una disminución en la rugosidad, desgaste y el coeficiente de fricción.

El ensayo de pin on disc para el acero 304 y el recubrimiento multicapa mostro que al depositar el recubrimiento ahí una disminución del coeficiente de fricción de 0,9546 a 0,7022 (Figura 2), lo cual es debido a la disminución en el área de contacto debido a la mayor rigidez del recubrimiento comparada con el metal, también por la disminución de la adhesión ya que ahí poca afinidad entre ambos materiales y ahí una menor deformación plástica. Respecto a la rata de desgaste presento una disminución en más de 130 veces esto se debe a la disminución de los procesos de ploughing disminuyen por la elevada dureza de la superficie y poca deformación [2,3].

Para el sustrato de acero 4140 se observa la misma tendencia pero el coeficiente de fricción disminuye en menor proporción (0,7299 a 0,6589), en cuanto al desgaste la tasa disminuye en un factor mayor a 100, la explicación para esto comparado con el acero 304 es la mayor dureza del 4140 de manera que brinda un mejor soporte al recubrimiento, produciéndose una menor deflexión al ser deformado por el constante paso del balón disminuyendo la fatiga a la que está expuesto el recubrimiento (Figura 3).

El acero 1075 fue el sustrato que presento la mayor resistencia al desgaste debido a su estructura de martensítica. Al igual que para los otros sistemas el coeficiente y la rata de desgaste disminuye con el recubrimiento (Figura 4).

Al observa la prueba de pin on disc de los sustratos sin recubrir en todos los casos se presenta un coeficiente de fricción inestable esto se debe a la diferencia de dureza del par tribologico, ya que la bola de alúmina ( $Al_2O_3$ ) tiene una dureza de 21GPa [6] y los aceros usados tienen una dureza entre los 5-10 GPa, tal que al comenzar la prueba el acero se desprende y se adhiere a la bola de alúmina produciendo una constante oxidación de la superficie en contacto y la continua producción de partículas de desgaste (debris), por estos fenómenos el coeficiente de fricción de estos materiales están inestables.

Al comparar las curvas de fricción para las superficies recubiertas se observa que en los primeros 20 metros de la prueba se presentan las mayores diferencias y posterior a esto se alcanza

**Tabla 2.** Rugosidad, espesor, coeficiente de fricción y velocidad de desgaste.

Sistema	Rugosidad(RMS) [nm]	Espesor [nm]	COF	Velocidad de desgaste [ $m^3/Nm^3$ ]
Acero 304	39		0.9546	-1.98E-16
CrN/Cr/304	6	696	0.7022	-1,44E-18
Acero 4140	47		0.7299	-1.03E-16
CrN/Cr/4140	9	854	0.6589	-9,09E-19
Acero 1075	25		0.8935	-2,74E-18
CrN/Cr/1075	10	890	0.6832	-2,17E-18

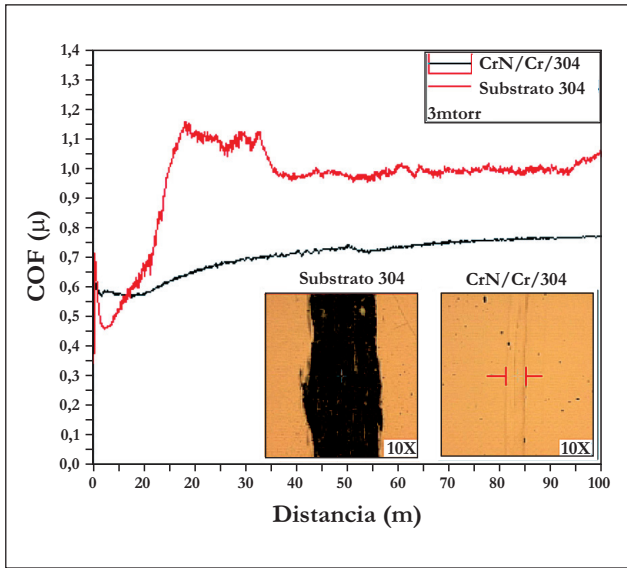


Figura 2. Curva de coeficiente de fricción vs distancia para un sustrato de AISI 304 con y sin recubrimiento.

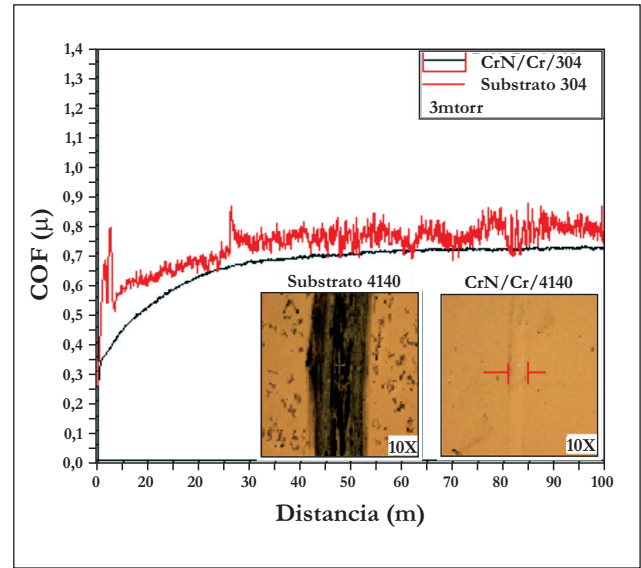


Figura 3. Curva de coeficiente de fricción vs distancia para un sustrato de AISI 4140 con y sin recubrimiento.

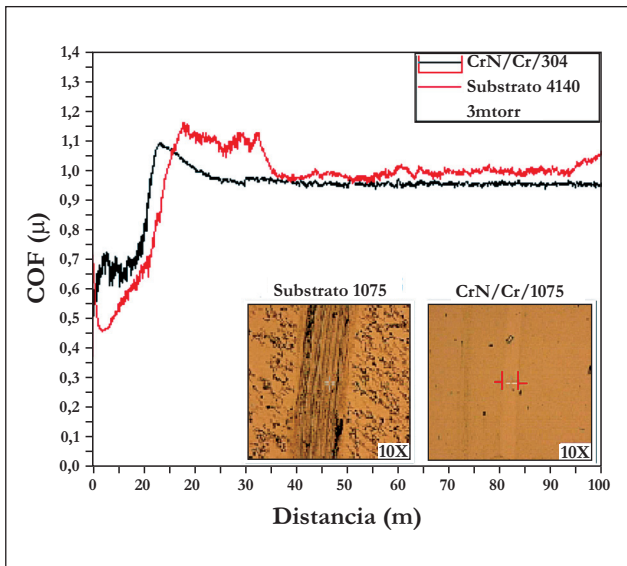


Figura 4. Curva de coeficiente de fricción vs distancia para un sustrato de AISI 1075 con y sin recubrimiento

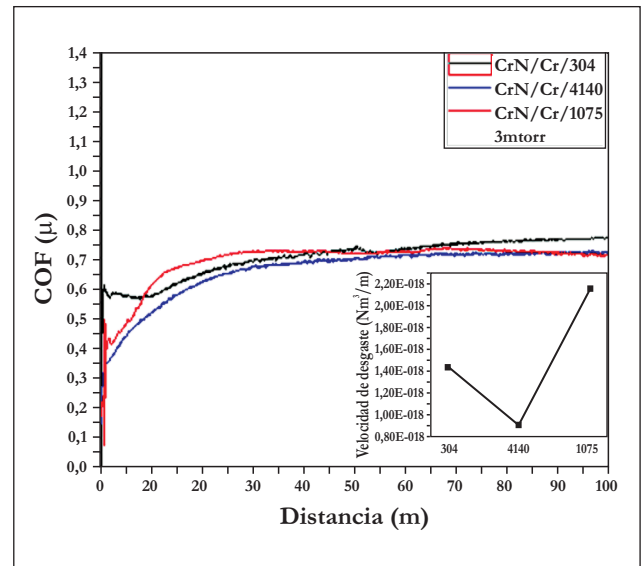


Figura 5. Comparación del coeficiente de fricción y velocidad de desgaste para los sistemas recubiertos

el estado estacionario, estas diferencias se deben principalmente a procesos de limpieza entre las superficies y el pulimento de las rugosidades. La poca diferencia entre el coeficiente de fricción en el estado estacionario evidencia que en todos los casos el recubrimiento se desgasta por el mismo mecanismo.

### Prueba de Scratch o Rayado

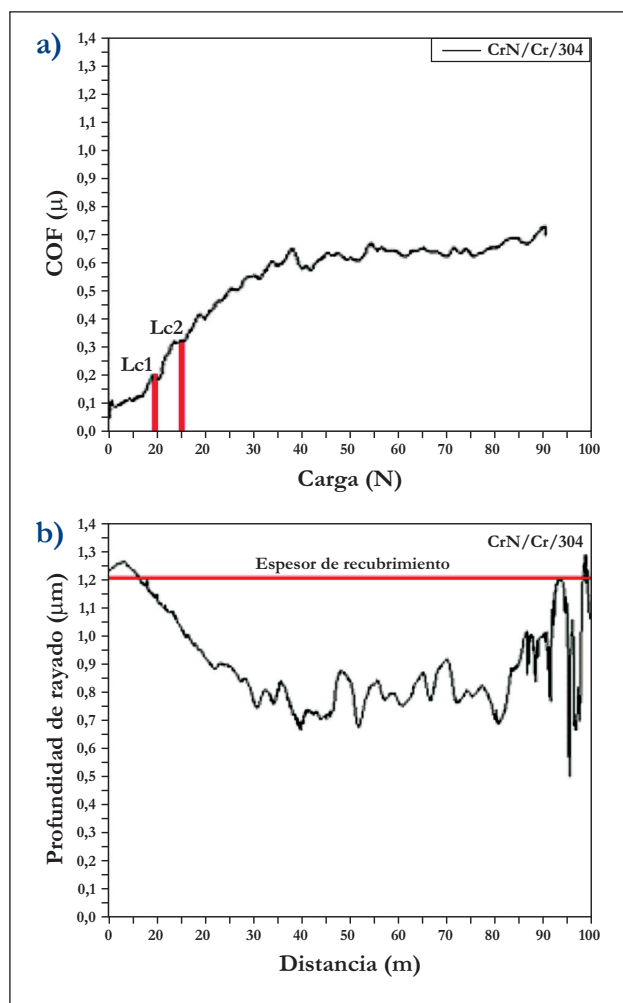
La prueba de rayado consiste en aplicar una carga progresiva al recubrimiento con un indentador Rockwell C para tener una medida de la adhesión se observa a qué distancia ocurre la primera grieta y el primer levantamiento del recubrimiento, estas se

correlacionan con la carga necesaria para producir estas fallas en el recubrimiento y son denominada como la carga crítica  $L_{c1}$  y  $L_{c2}$ .

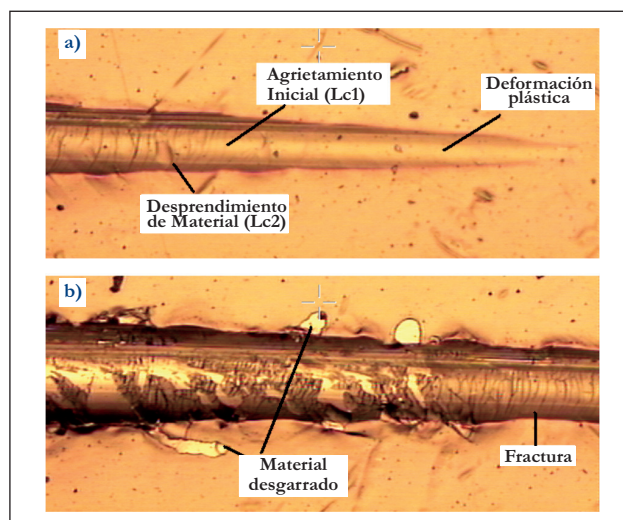
Las pruebas de scratch se complementaron haciendo profilometría a la huella de rayado (Figura 6), los resultados muestran el recubrimiento depositado sobre acero AISI 304 tiene la menor adhesión ya que la carga crítica se presenta tan solo a los 10N se presenta la falla adhesiva y a los 15N se ocurre la falla cohesiva donde ahí desprendimiento del recubrimiento, como se observa en la profilometría el material sufre una pequeña deformación (apilamiento de material) y después de observa como el material es penetrado fácilmente debido a la baja dureza del sustrato de manera que al aplicar la carga el recubrimiento sufre una alta deflexión. Las micrografías de esta prueba (Figura 7), muestran inicialmente lineales perpendiculares a la dirección de rayado hasta que se forman hojuelas y después ocurre la posterior delaminación de esta, mostrando desprendimiento de materia y un posterior agrietamiento del material que esta en el surco principalmente en los bordes producido por el desgarramiento del recubrimiento [4].

Para la muestra sobre acero AISI 4140 se obtuvo una mayor adhesión que la muestra anterior ya que la primera falla ocurre a los 15N y las segunda a los 33N aproximadamente, como se observa el recubrimiento resistió un mayor recorrido antes de sufrir su fractura. Al igual que para la muestra anterior cuando falla el recubrimiento la penetración incrementa rápidamente así que la resistencia inicial es debido a la dureza del recubrimiento y a la adhesión de este al sustrato. La micrografías para esta muestran el mismo tipo de grietas iniciales (Figura 9a) que el recubrimiento anterior pero el material desprendido tiene un mayor tamaño y diferente forma (Figura 9b), posterior a esto ocurre el desgarramiento y fractura total del recubrimiento.

Para el recubrimiento depositado sobre AISI 1075 se obtiene la mejor adhesión ya que la carga crítica inicial ( $L_{c1}$ ) es alrededor de los 37N y  $L_{c2}$  es 45N. Para esta muestra se observa las mismas características en cuanto a la profilometría que



**Figura 6.** a) Prueba de Scratch para el recubrimiento sobre acero 304 y b) profilometría de el surco de rayado.



**Figura 7.** Micrografías de las zonas de falla del recubrimiento sometido a la prueba a) antes y b) después de sobre pasar el espesor del recubrimiento.

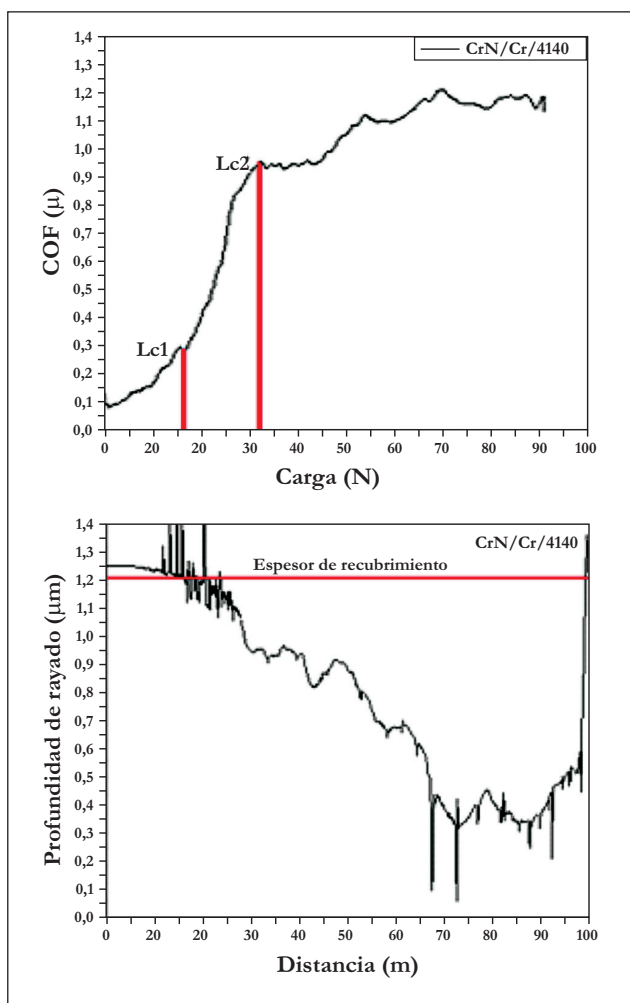


Figura 8. a) Prueba de Scratch para el recubrimiento sobre acero 304 y b) profilometría de el surco de rayado.

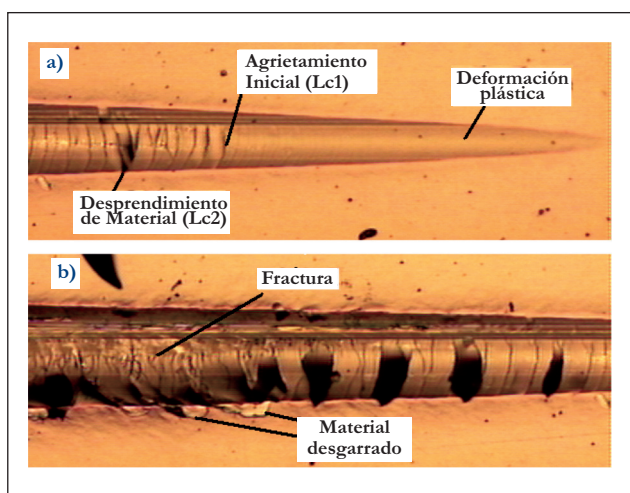


Figura 9. Micrografías de las zonas de falla del recubrimiento sometido a la prueba a) antes y b) después de sobre pasar el espesor del recubrimiento.

las muestras anteriores solo que la falla ocurre a una mayor distancia de prueba. Por ultimo las micrografías mostraron que antes de ocurrir el agrietamiento se presento una alta deformación plástica (Figura 11a) y una posterior fractura pero con una menor cantidad de grietas compara con las muestras anteriores (Figura 11b).

Las diferencias de adhesión entre las muestras se deben a la interdifusion de los átomos de cromo que es la primera capa de la multicapa en la estructura del sustrato para formar una interfase, más que por el aumento en el área de contacto que pueda contribuir al anclaje mecánico ya que no se presenta ninguna tendencia entre la rugosidad y la adhesión [5]. Respecto al material la adhesión coincide con la reactividad del material ya que el acero 304 por ser un acero austenítico inoxidable es muy estable, seguido por el acero 4140 que igualmente es inoxidable pero presenta una microestructura mas activa y por ultimo el acero 1075 que al tener mayor cantidad de elementos aleantes es altamente reactivo.

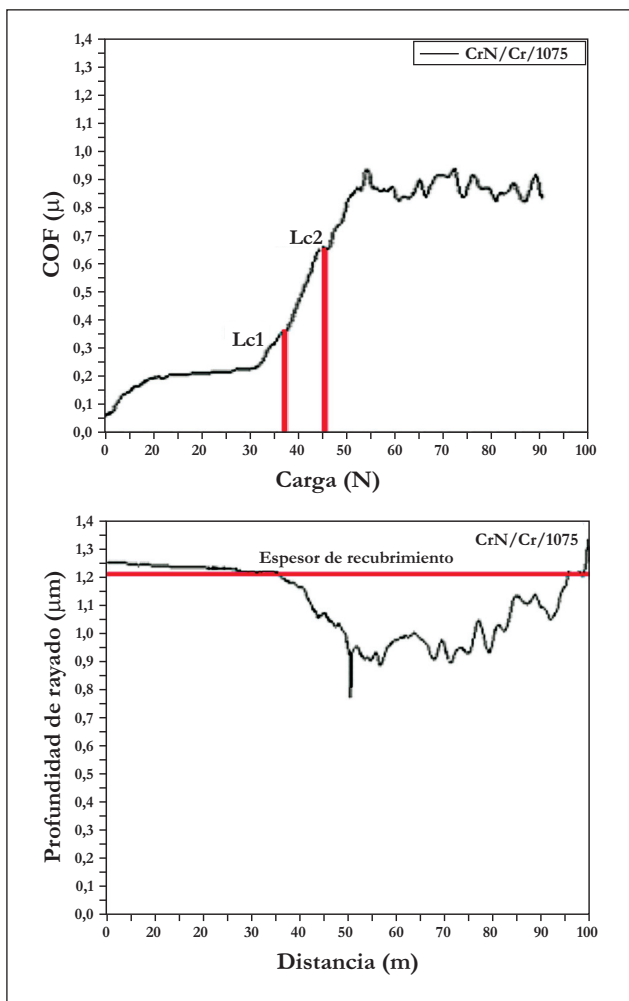
### Ensayos Tafel y EIS

El análisis de la parte tribologica y PVD permite explicar los efectos en la corrosión.

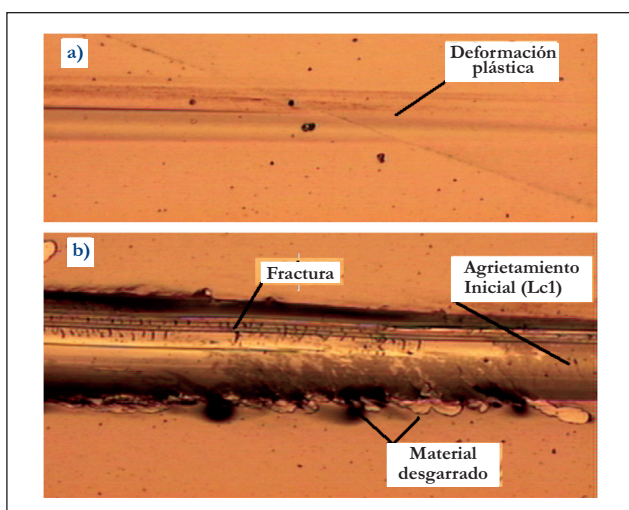
En la Figura 12 se observan las curvas de polarización Tafel; las curvas me permiten calcular los valores de las pendientes anódica y catódica en cada caso, se usaron para calcular las velocidades de corrosión, cuándo los recubrimientos con la bicapa de CrN/Cr son sometidos a soluciones neutras de sal que contienen iones de cloruro

Se pudo observar que los recubrimientos de CrN/Cr depositados como bicapas tienen un comportamiento característico dependiendo del sustrato que se desplaza hacia arriba y a la izquierda de la gráfica obteniendo el CrN/Cr/304 como el mejor indicando de esta forma que se ha generado un potencial de corrosión más protector que los recubrimientos de los aceros 1075,4140.

Se observa también que el recubrimiento de CrN/Cr/4140, muestra un desplazamiento hacia



**Figura 10.** a) Prueba de Scratch para el recubrimiento sobre acero 304 y b) profilometría del surco de rayado.



**Figura 11.** Micrografías de las zonas de falla del recubrimiento sometido a la prueba a) antes y b) después de sobre pasar el espesor del recubrimiento.

abajo y hacia la derecha indicando así una mayor susceptibilidad a la corrosión en la solución utilizada.

Esto es debido a que en el recubrimiento se presentan porosidades en el CrN y además presenta la menor adherencia. Las porosidades son debidas a la nucleación y el alto voltaje Bias.

Se observa en el diagrama de Nyquist en la Figura 13 correspondiente a los recubrimientos de CrN/Cr/ en los aceros 304, 1075, 4140.

Para simular y entender lo que sucede en la interfase de los recubrimientos realizados, se utiliza un circuito que corresponde a la celda de Randles.

Como se puede observar la menor velocidad de corrosión (Tabla 3) se presentó en el recubrimiento del acero 304 va aumentando en el 1075 y posteriormente en el 4140.

Se observa en el diagrama de Nyquist en la Figura 13 correspondiente a los recubrimientos de CrN/Cr/ en los aceros 304, 1075, 4140.

Para simular y entender lo que sucede en la interfase de los recubrimientos realizados, se utiliza un circuito que corresponde a la celda de Randles .

Como se puede observar la menor velocidad de corrosión tabla 4 se presentó en el recubrimiento del acero 304 va aumentando en el 1075 y posteriormente en el 4140.

## Conclusiones

Las pruebas mecánicas mostraron la reproducibilidad de la técnica de deposición y de medición de las propiedades mecánicas (nanoindentación), ya que en todos los recubrimientos se obtuvo aproximadamente la misma dureza y módulo de elasticidad.

Las pruebas de pin on disc mostraron que todos los sustratos al ser recubiertos disminuyen el



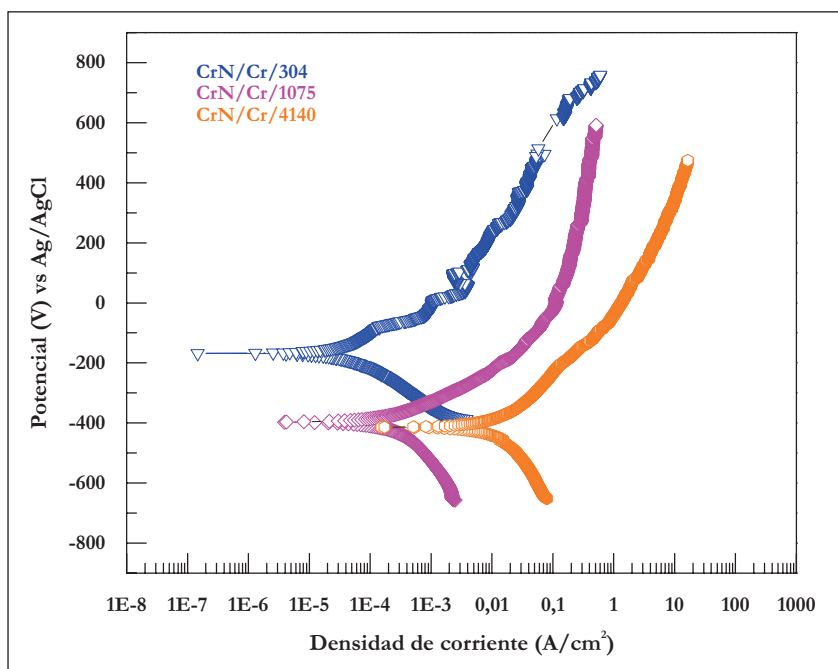


Figura 12. Diagramas de Tafel correspondientes a los recubrimientos CrN/Cr en lo aceros 304, 1075,4140.

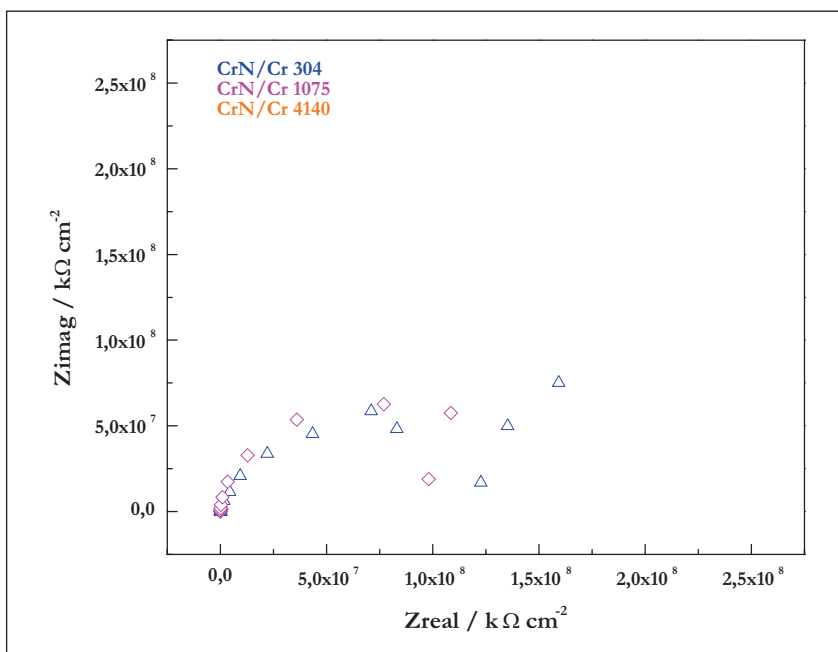


Figura 13. Diagramas de Nyquist correspondientes a los recubrimientos CrN/Cr en lo aceros 304, 1075,4140.

Tabla 3. Parametros de corrosión hallados con las curvas de polarización Tafel.

Parámetros	CrN/Cr/304	CrN/Cr/1075	CrN/Cr/4140
Ecorr (mV)	-166mV	-397mV	-414mV
Icorr	37.70nA	322nA	89.70μA
Velocidad de corrosión (mpy)	17.22x10 <sup>-3</sup>	146.9x10 <sup>-3</sup>	40.99

coeficiente de fricción y velocidad de desgaste debido a la disminución de los procesos de ploughing y adhesión.

El recubrimiento depositado sobre el acero 4140 fue el de menor tasa de desgaste debido a que es el que alcanza primero el estado estacionario.

Las pruebas de scratch mostraron que entre más activa sea la superficie la carga crítica para causar la falla del recubrimiento aumenta.

El estudio de la profundidad de surco además de ser una innovación del grupo, es una herramienta muy útil porque permite determinar la distancia a la cual fallo el recubrimiento haciendo más precisa la prueba de scratch ya que no se limita solamente a la observación del surco.

Para los ensayos de corrosión en las curvas Tafel y EIS .Se pudo observar que el sistema CrN/Cr/304 presenta buena resistencia frente a la corrosión aunque el sistema del 304 presento el menor espesor no influyo en la corrosión sin embargo en los otros dos sistemas con los acero 1075,4140 tuvieron mayor espesor pero frente a la corrosión fueron más susceptibles debido a que se presento una baja densificación de las capas la baja adherencia y las porosidades presentes que es debido posiblemente al alto voltaje Bias producido por el fenómeno de re-Sputtering.

## Referencias bibliográficas

1. Lee, J.W.; Tien, S.K.; Kuo, Y.C. and Chen, C.M. The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC

reactive magnetron sputtering; Surface & Coatings Technology 200 (2006) 3330– 3335

2. Holmberg, K.; Ronkainen, H. and Matthews, A. Tribology of thin coatings Review; Ceramics International 26 (2000) 787-795

3. Holmberg, K.; Matthews, A. and Ronkainen, H. Coatings tribology contact mechanisms and surface design; Tribology International Vol. 31, Nos 1–3, pp. 107–120, 1998

4. Nledengvist, P. and Hogmark, S. Experiences from scratch testing of tribological PVD coatings; Tribology International, Volume 30, Issue 7, July 1997, Pages 507-516

5. Abella, José M. Láminas delgadas y recubrimiento: preparación, propiedades y aplicaciones; CSIC; Madrid 2003.

4. Tu, J.N.; Duh, J.G. and Tsai, S.Y. Morphology, Mechanical Properties, and Oxidation Behavior of Reactively Sputtered Cr-N Films, Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) 181-185.

5. Pierre, R.; Roberge, P. and Eng, P. Corrosion Engineering Principles and Practice, Página 88 capítulo 5.

6. Bunshah. Handbook of hard coating: Deposition technologies, properties and applications.

7. Sproul, A.; William, D.; Graham, Y. and Michael, E. High-rate reactive magnetron sputtering of CrN, Cr<sub>2</sub>N y Cr-N, GLOCKER, David A. Handbook of thin film process technology. Institute of Physics Publishing.(1996), pag X:1,4:1-X1.4:2.