

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Tratamientos superficiales de difusión y recubrimientos
asistidos por plasma para aceros inoxidables
de uso industrial (*)**

por Lic. Eugenia Laura Dalibón Bähler

Directora

Dra. Sonia P. Brühl

Co-director

Dr. Amado Cabo

**(*) Tesis para optar al Título de
*Doctora en Ciencia y Tecnología Mención Materiales.***

República Argentina

2014

A la memoria de mis padres
A Sonia

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mi Directora, la Dra. Sonia Brühl, quien me permitió conocer el campo de la investigación científica, me dio la posibilidad de hacer el postgrado, me acompañó y me guió a lo largo de todo el proceso de elaboración de este trabajo. No sólo me brindó sus conocimientos y experiencia sino su contención, me animó a seguir adelante y me tuvo mucha paciencia, sin ella no hubiese podido concretar este proyecto.

A mi Codirector, el Dr. Amado Cabo, quien siempre estuvo dispuesto no sólo a colaborar con la realización de ensayos sino también a discutir resultados y realizar aportes para este trabajo de tesis. Además gracias por permitirnos participar del Proyecto ANR FONTAR NA196-06.

También quiero darle gracias a la Facultad Regional Concepción del Uruguay - Universidad Tecnológica Nacional que es mi lugar de trabajo, especialmente a la decana Ing. Estela Meier y al secretario académico Mg. Eduardo Torrán por el apoyo incondicional que me han brindado durante la realización de mi doctorado.

A la Agencia de Promoción Científica y Tecnológica y a la Universidad Tecnológica Nacional por el apoyo económico para la realización de este doctorado.

Quiero agradecer profundamente al Instituto Sabato (CAC-CNEA) no sólo por la valiosa formación académica que me brindó sino por facilitarme material y el acceso a distintos equipos para poder realizar ensayos y mediciones. A cada uno de los profesores que con mucha paciencia y dedicación me transmitieron sus conocimientos, al personal administrativo por su trato cordial y buena disposición para ayudarme, al personal de la biblioteca por responder cordialmente a mis pedidos. Quisiera mencionar a algunas personas que se preocuparon especialmente por mí durante el cursado y posteriormente: Dr. Ricardo Carranza, Dra. Alicia Sarce, Dr. José Ovejero García, Dr. Miguel Ipohorski, Dra. Patricia Bozzano, Dra. Ana María Monti, Dr. Manuel Iribarren, Dr. Gustavo Duffó, Dra. Élide Hermida, Sra. Ana Kurcin y Lic. Carolina Komar. También a mis compañeros de cursado por los momentos compartidos y vividos, especialmente a Noelia y Juan por su invaluable ayuda, a mi querida amiga Evelina por su incondicional apoyo y por brindarme siempre tan amablemente un lugar en su casa. A mis compañeros de los primeros cursos, Natalia, Fátima y Jorge que me ayudaron, me apoyaron y animaron a seguir estudiando.

También del CAC-CNEA quiero darle gracias a la Dra. Patricia Bozzano, Adriana Domínguez, a Gonzalo Zbihlei y Pablo Reynoso por las imágenes SEM y análisis EDAX. A Ricardo Montero, Guillermo Arnaldo y Ramón Castillo por su ayuda en cuestiones relacionadas a aceros, metalografía y preparación de muestras para el SEM. A la Dra. Beatriz Halac por los análisis Raman de los recubrimientos DLC y por su buena disposición para responder mis consultas con respecto a la técnica e interpretación de los espectros. Al Dr. Pedro Morando por los análisis FTIR, a la Dra. Norma Mingolo y a Claudio Di Grillo por las mediciones de DRX. Al Dr. Manuel Iribarren y al Mg. Carlos Ararat por las mediciones con LIBS, a la Dra. Evangelina De Las Heras por facilitarme papers y material bibliográfico. Al Dr. Carlos Lasorsa por la deposición de las películas de nitruro de silicio.

A mis compañeros de trabajo del Grupo de Ingeniería de superficies (FRCU-UTN) que me han ayudado durante la realización de este proyecto, especialmente al Ing. Raul Charadia que colaboró en algunos temas de mi tesis y siempre tuvo una buena pregunta para hacer, al Ing. Julio Cimetta que siempre estuvo dispuesto a revisar o arreglar algunas de las máquinas para que pudiera hacer los ensayos, al Ing. Mauro Moscatelli que me ayudó con los ensayos de corrosión, a la Lic. Laura Vaca por los momentos y experiencias compartidas en el laboratorio. A los chicos, becarios estudiantes de grado como Matías,

Martin, Gonzalo, Nahuel, Massimo, Daniel, Patricio, José, Andrés, Lucas, Francisco y a los auxiliares de investigación (Sebastian, Gastón, Heber y David) que estuvieron durante estos años en el grupo y que fueron una gran ayuda en la realización de mediciones y ensayos; también a Juliana que se incorporó el año pasado.

A IONAR S. A. y a todos sus integrantes, en especial a Esteban Karges, por la realización de los experimentos de nitruración y por responder cordialmente a cada una de mis consultas.

A la Dra. Silvia Simison y al Ing. Lisandro Escalada que nos han ayudado no sólo con la realización de experimentos de corrosión en el INTEMA sino con la interpretación y discusión de los resultados y me han dado ánimo y estimulado a seguir adelante en los momentos que fue necesario. Gracias por permitirnos formar parte del Proyecto PICT-2010-1807.

A la Mg. Ing. Agustina Guitar y al Ing. Sebastián Suarez (Universidad de Saarland, Alemania) por las innumerables mediciones en el WLI, FIB y DRX, por la infinita paciencia, por su generosidad, también por los momentos vividos y compartidos durante estos años.

Al Profesor Vladimir Trava-Airoldi (INPE, Brasil) por la realización de la deposición de los recubrimientos DLC y por su colaboración en la discusión de los resultados. A Lânia Pereira y a Gislene Martins del mismo Instituto por las mediciones Raman y ensayos de Scratch test.

Al Profesor Daniel Heim y al Dr. Christian Forsich (Universidad de Ciencias Aplicadas, Austria) por la deposición de las películas de DLC y la participación en la discusión de los resultados. A Sofia Gasco Owens que ayudó en la realización de experimentos de pin on disk, calotest y Scratch Test durante mi visita a esa Universidad.

No quisiera dejar de mencionar a todos los profesionales y técnicos que colaboraron con la realización de mediciones, ensayos o facilitaron el uso de equipamiento o material bibliográfico: a la Dra. Adriana Márquez (UBA-CONICET) por el uso del Scratch test y el Calotest, a la Dra. Mariela Desimone y a Sebastián Rodríguez (INTEMA) por la realización de las mediciones de DRX, al Ing. Bernardo Daga (INTEMA) por las mediciones de nanodureza, a la Lic. Gisela Maxia y colaboradores de INTI Mecánica por los análisis EDS. A la Mg. Mónica Morales y al Dr. Fernando Alvarez (Unicamp, Brasil) por la realización de mediciones por DRX, al Dr. Carlos Figueroa (UCS, Caxias do Sul, Brasil) por los análisis de GDOES. Al Dr. Peter Leibenguth (Universidad de Saarland Alemania) por la realización de las imágenes TEM, al Dr. Stephan Mändl por la realización de los análisis SIMS en el Instituto Leibniz de Modificación de Superficies (IOM), Leipzig, Alemania y a la Dra. Darina Manova y Dra. Johanna Lutz del mismo instituto, por la realización de ensayos con el tribómetro y de nanodureza.

Al Dr. Diego Lamas por la realización de experimentos de DRX y por su buena disposición para responder consultas vinculadas a esa temática. Al LNLS (Campinas, Brasil) por el turno para las medidas de DRX.

En lo personal quiero agradecer a mi mamá y a mi papá que si bien no están físicamente hoy conmigo siempre se preocuparon por mi formación y me apoyaron en todo. A mis hermanos, Liset y Cristian y familiares directos que se preocuparon para que esté bien y pueda terminar este proyecto para mí tan importante, en especial a mi madrina que siempre me alentó a seguir adelante.

A mis amigos (Alejandra, Eduardo, María Rosa, Graciela) y mi ahijado Juan Cruz que han sabido disculpar mis ausencias y siempre estuvieron cerca alentándome.

A mi querida amiga Nancy que a lo largo de estos años ha estado siempre dispuesta a escucharme, alentarme y ayudarme. A ella y a su familia infinitas gracias.

A mi querida María del Carmen quien se preocupó porque estuviera bien y fue una ayuda invaluable en el formato y la presentación de esta tesis.

A todas las personas que aunque no las mencione con nombre y apellido han estado presentes de diferentes maneras durante el desarrollo de este proyecto y han colaborado para que pueda concretarlo.

A todos MUCHAS GRACIAS.

RESUMEN

Los aceros inoxidables son de uso masivo en la industria donde se requieren buenas propiedades mecánicas, bajo coeficiente de fricción y resistencia a la corrosión. Para modificar las propiedades superficiales e incrementar la performance de estos materiales, sin afectar sus propiedades másicas, se pueden utilizar técnicas asistidas por plasma que consumen poca energía, no son contaminantes, ofrecen máxima seguridad operativa; y permiten obtener rendimientos no alcanzables por otros medios. Estas técnicas pueden ser de dos tipos: modificación superficial por difusión o deposición de recubrimientos, y se pueden aplicar en forma individual o combinadas, en los procesos llamados "dúplex".

El objetivo de este trabajo fue generar conocimiento científico y tecnológico que permitiera diseñar procesos de tratamiento de superficie de componentes fabricados en aceros inoxidables de uso industrial, considerando en forma individual o combinada, procesos de difusión termoquímica asistidos por plasma, como la nitruración iónica y recubrimientos finos producidos por la técnica de PACVD ("Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition") para lograr óptima resistencia al desgaste y a la corrosión simultáneamente.

En este trabajo se estudiaron procesos aplicados sobre tres tipos de aceros inoxidables diferentes: austeníticos, martensíticos y endurecibles por precipitación (PH). Se realizaron procesos individuales de nitruración modificando el porcentaje de nitrógeno en la mezcla gaseosa y la temperatura sobre aceros inoxidables endurecibles por precipitación, y se estudió en profundidad la capa nitrurada formada en los aceros inoxidables austeníticos. También se llevaron a cabo procesos combinados de deposición de recubrimientos con tratamientos previos de difusión (nitruración) en cada uno de los aceros. El acero inoxidable martensítico AISI 420 fue recubierto con carbono amorfo hidrogenado tipo DLC ("Diamond-like carbon"), en tres condiciones previas: nitrurado, nitrurado y oxidado y sin nitrurar. Este mismo acero fue recubierto con un DLC de tipo "hard", previamente nitrurado con dos terminaciones superficiales diferentes. El acero endurecible por precipitación fue recubierto con oxinitruro de silicio, en dos condiciones previas: nitrurado y sólo envejecido. En estas mismas condiciones también este acero fue recubierto con DLC tipo hard. El acero austenítico AISI 316L fue nitrurado a alta temperatura, nitrurado y oxidado y posteriormente recubierto con DLC hard. También fue nitrurado a baja temperatura y recubierto con DLC soft.

En todos los casos se realizó un análisis microestructural de las capas modificadas y de los recubrimientos utilizando diversas técnicas como SEM, EDS, TEM; Raman, GDOES, SIMS, SEM-FIB, entre otras. Se evaluó el comportamiento al desgaste en ensayos de deslizamiento, fretting, abrasión y erosión, y se evaluó el comportamiento a la corrosión y la adhesión.

Para el caso del acero Corrax[®], se encontró que cuando el proceso de nitruración se realiza con bajo porcentaje de nitrógeno y a baja temperatura (20% N₂ y 390 °C) se logra una capa nitrurada sin precipitación de compuestos, resistente al desgaste y a la corrosión.

Se ha concluido que la deposición de los recubrimientos duros y frágiles sobre el acero sin nitrurar no resultó conveniente. La combinación de la nitruración con este tipo de recubrimientos es recomendable debido a que permite disminuir el coeficiente de fricción, aumentar la resistencia al desgaste, mejorar la adhesión y la resistencia a la corrosión.

Los recubrimientos duros pero con alto módulo elástico o gruesos tipo soft resultaron mecánicamente resistentes en las condiciones ensayadas independientemente del

tratamiento previo a la deposición de los mismos. El pretratamiento sí tuvo influencia en la adhesión y en situaciones de desgaste por deslizamiento severas o abrasión.

Finalmente, con respecto a la terminación superficial, en los aceros inoxidables martensíticos, se determinó que el pulido previo de las superficies de las muestras mejoró el proceso de difusión del nitrógeno y la adhesión de los recubrimientos.

PALABRAS CLAVES

Procesos dúplex, recubrimientos PACVD, nitruración iónica, aceros inoxidables, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, adhesión, DLC (Diamond-like carbon)

ABSTRACT

Plasma-assisted diffusion surface treatments and coatings for stainless steel of industrial use.

Stainless steels are widely used in the industry where good mechanical properties, low friction coefficient and corrosion resistance are required. In order to enhance their performance by modifying surface properties without affecting bulk properties, plasma assisted techniques can be used. These techniques reduce the energy consumption, are environmentally friendly, offer maximum operational safety and provide better performance than other methods. Plasma-assisted surface modification techniques or coatings can be applied individually or combined, in so called "duplex treatments".

The aim of this research was to generate scientific and technological knowledge to design surface modification processes on stainless steels using plasma-based deposition techniques and/or plasma assisted thermochemical diffusion treatments to achieve good wear and corrosion resistance.

In this work, surface processes on three different stainless steels such as martensitic, austenitic and precipitation hardening (PH) steels were studied. Single processes as ion nitriding were carried out modifying nitrogen percent and temperature on precipitation hardening stainless steels and austenitic stainless steels, where the nitrided layer was studied in depth. Also, combined processes including coating deposition and diffusion process were carried out on each of the steels. AISI 420 martensitic stainless steel was coated with hydrogenated amorphous carbon named DLC ("Diamond-like carbon ") in three previous conditions: nitrided, nitrided and oxidized and without nitriding. This steel was also coated with DLC previously nitrided with two different surface finishing. The precipitation hardening stainless steel was coated with silicon oxynitride and hard DLC in two previous conditions: only aged and aged plus nitrided.

AISI 316L austenitic stainless steel was nitrided at high temperature, nitrided and oxidized and then coated with DLC hard. Moreover, this steel was nitrided at low temperature and coated with DLC soft.

In all cases, the modified layers and coating microstructure were analyzed, using techniques as SEM, EDS, TEM; Raman, GDOES, SIMS, SEM-FIB, among others. The wear behavior was evaluated in several tests under sliding, fretting, abrasion and erosion conditions. Additionally, the corrosion behavior and the adhesion were evaluated.

Regarding the nitriding conditions, for PH stainless steel, it was confirmed that low temperatures, about 390 °C, and low nitrogen partial pressure (20%) allow the formation of nitrided layers with no compound precipitation regions and also wear and corrosion resistant.

It was also found that the deposition of hard and brittle coatings such as silicon oxynitride, directly on the stainless steels surface, is not suitable. The combination of nitriding and the hard coating is recommendable to reduce the friction coefficient, increase the wear resistance and improve the adhesion and corrosion resistance.

It was concluded that the hard coatings with high Young's modulus or the soft and thick coatings had a good load bearing capacity in fairly all wear test conditions regardless of the surface pre-treatment, but the nitriding pre-treatment did have influence in the adhesion and in situations of severe sliding wear or abrasion, i.e. at very high loads.

Finally, with respect to the surface finishing, it was determined that the polishing prior to deposition improved the adhesion of the coatings and also the nitrogen diffusion process.

KEYWORDS

Duplex process, PACVD coatings, plasma nitriding, wear resistance, corrosion resistance, adhesion, DLC (Diamond-like carbon)

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....II

RESUMEN..... V

ABSTRACT.....VII

CAPÍTULO 1..... 1

Introducción 1

1.1 Motivación e importancia del problema 2

1.2 Objetivo general..... 3

1.3 Objetivos específicos 3

1.4 Metodología general 4

1.5 Marco Institucional 4

1.6 Organización de contenidos 5

CAPÍTULO 2..... 6

Marco Teórico 6

2.1 Aceros 7

2.1.1 Aceros al carbono 8

2.1.1.1 Aceros de bajo carbono 8

2.1.1.2 Aceros de medio carbono 8

2.1.1.3 Aceros de alto carbono..... 8

2.1.2 Aceros de baja aleación 8

2.1.3 Aceros de alta aleación 9

2.1.3.1 Aceros inoxidables 9

Austeníticos..... 9

Ferríticos.....10

Martensíticos12

Aceros Endurecibles por precipitación13

2.2 Ingeniería de superficies16

2.2.1 Introducción a los procesos asistidos por plasma17

2.2.1.1 Descargas eléctricas en gases.....19

2.2.2 Procesos termoquímicos de difusión asistidos por plasma.....23

2.2.2.1 Nitruración iónica24

2.2.2.2 Oxidación asistida por plasma27

2.2.3 Recubrimientos29

2.2.3.1 PAPVD.....30

2.2.3.2 PACVD31

Formación de películas delgadas.....33

2.2.4 Procesos dúplex39

2.3 Degradación de materiales.....40

2.3.1 Tribología y fricción40

2.3.1.1 Tribología40

2.3.1.2 Fricción41

Contacto Hertziano43

Mecanismos de fricción en superficies recubiertas.....44

2.3.2 Desgaste mecánico.....46

- 2.3.2.1 Adhesión46
- 2.3.2.2 Abrasión.....47
- 2.3.2.3 Fatiga de contacto49
- 2.3.2.4 Desgaste Corrosivo50
- 2.3.2.5 Fretting por deslizamiento51
- 2.3.2.6 Erosión.....52
- 2.3.2.7 Desgaste por impacto.....54
- 2.3.3 Corrosión54
 - 2.3.3.1 Corrosión química55
 - 2.3.3.2 Corrosión electroquímica56
 - 2.3.3.3 Corrosión atmosférica.....64
 - Teoría de la corrosión atmosférica64
 - Variables importantes en la corrosión atmosférica.....67
 - 2.3.3.4 Corrosión general o uniforme.....68
 - 2.3.3.5 Corrosión localizada68
 - Por picado.....68
 - En rendijas.....69
 - Intergranular.....69
 - 2.3.3.6 Corrosión bajo tensión.....70
 - 2.3.3.7 Corrosión en aceros inoxidables71
 - Efectos de la composición71
 - Corrosión general o uniforme72
 - Corrosión galvánica.....73
 - Corrosión por picado.....73
 - Corrosión intergranular77
 - Corrosión bajo tensión78
- CAPÍTULO 3.....80
- Revisión de antecedentes80
- 3.1 Procesos de difusión asistida por plasma.....81
 - 3.1.1 Nitruración de aceros inoxidables austeníticos82
 - 3.1.1.1 Aspectos microestructurales de la capa nitrurada82
 - 3.1.1.2 Comportamiento al desgaste.....83
 - 3.1.1.3 Comportamiento a la corrosión84
 - 3.1.2 Nitruración de aceros inoxidables martensíticos85
 - 3.1.2.1 Características de la capa nitrurada85
 - 3.1.2.2 Comportamiento al desgaste y a la corrosión86
 - 3.1.3 Nitruración de aceros endurecibles por precipitación.....87
- 3.2 Recubrimientos89
 - 3.2.1 Recubrimientos DLC.....90
 - 3.2.2 Procesos dúplex92
 - 3.2.2.1 Nitruración más oxidación.....92
 - 3.2.2.2 Nitruración más recubrimientos.....93
- CAPÍTULO 4.....96
- Metodología Experimental.....96
- 4.1 Materiales y preparación de muestras.....97
 - 4.1.1 Aceros utilizados.....97

4.1.2 Preparación de las muestras.....	97
4.1.3 Tratamientos térmicos de las muestras	97
4.2 Tratamientos de superficie	98
4.2.1 Modificación superficial asistida por plasma	98
4.2.1.1 Nitruración Iónica	98
4.2.1.2 Oxidación	103
4.2.2 Recubrimientos	103
4.2.2.1 Oxinitruro de Silicio	103
4.2.2.2 Recubrimientos DLC soft	103
4.2.2.3 Recubrimientos DLC Hard	104
4.3 Caracterización de los recubrimientos y capas modificadas.....	105
4.3.1 Microestructura	105
4.3.1.1 Análisis metalográfico.....	105
4.3.1.2 Difracción de rayos X	105
4.3.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido - SEM.....	106
4.3.1.4 Haz de iones focalizado– FIB	107
4.3.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión - TEM	107
4.3.1.6 Espectroscopía Infrarrojo FTIR.....	108
4.3.1.7 Espectroscopía Raman	108
4.3.2 Composición química	109
4.3.2.1 Espectrometría de Masas de Iones Secundarios - SIMS	109
4.3.2.2 Espectroscopía óptica en descarga glow - GDOES	109
4.3.2.3 Espectroscopía por dispersión de electrones - EDS.....	110
4.3.2.4 Espectroscopía de ablación inducida por láser- LIBS.....	110
4.4 Propiedades mecánicas.....	110
4.4.1 Dureza.....	110
4.4.2 Ensayos de deslizamiento recíproco lineal	111
4.4.3 Ensayos de deslizamiento rotacional tipo Pin-on-Disk.....	113
4.4.4 Ensayos de desgaste abrasivo	115
4.4.5 Ensayo de Erosión-Corrosión	115
4.4.6 Evaluación de los resultados de desgaste	117
4.5 Comportamiento a la corrosión.....	117
4.5.1 Prueba de hisopado con sulfato de cobre	117
4.5.2 Ensayo en cámara de niebla salina	117
4.5.3 Ensayos electroquímicos	118
4.6 Ensayos de adhesión	119
4.6.1 Scratch Test o Prueba de Rayado	119
4.6.2 Indentación Rockwell C.....	119
4.7 Experimentos realizados y denominación de probetas.....	121
CAPÍTULO 5.....	123
Resultados y Discusión	123
5.1 Procesos individuales.....	124
5.1.1 Nitruración del acero austenítico AISI 316L	124
5.1.1.1 Caracterización de la capa nitrurada.....	124
5.1.1.2 Discusión de los resultados.....	134
5.1.2 Nitruración del acero inoxidable Thyroplast PH-X Supra®	134
5.1.2.1 Caracterización de la capa nitrurada.....	135

- 5.1.2.2 Evaluación del comportamiento a la erosión-corrosión.....138
- 5.1.2.3 Evaluación del comportamiento a la corrosión.....139
- 5.1.2.4 Discusión de los resultados.....140
- 5.1.3 Análisis comparativo de los procesos individuales141
- 5.2 Procesos combinados142
 - 5.2.1 AISI 420 nitrurado, oxidado y recubierto con DLC soft142
 - 5.2.1.1 Caracterización de la superficie142
 - 5.2.1.2 Evaluación de las propiedades mecánicas146
 - Dureza146
 - Ensayos de Fretting147
 - Ensayos de deslizamiento recíproco149
 - 5.2.1.3 Evaluación del comportamiento a la corrosión.....150
 - 5.2.1.4 Adhesión151
 - 5.2.1.5 Discusión de los resultados.....152
 - 5.2.2 AISI 420: influencia de la terminación superficial.....153
 - 5.2.2.1 Caracterización de las muestras153
 - Estudio de fases por difracción de rayos X.....154
 - 5.2.2.2 Caracterización de la superficie154
 - 5.2.2.3 Evaluación de las propiedades mecánicas157
 - Dureza157
 - Comportamiento tribológico158
 - 5.2.2.4 Evaluación del comportamiento a la corrosión.....159
 - 5.2.2.5 Adhesión160
 - 5.2.2.6 Discusión de los resultados.....161
 - 5.2.3 Discusión de los resultados sobre AISI 420163
 - 5.2.4 AISI 316L nitrurado, oxidado y recubierto con DLC soft164
 - 5.2.4.1 Caracterización de la superficie164
 - 5.2.4.2 Evaluación de las propiedades mecánicas169
 - Dureza169
 - Comportamiento tribológico170
 - 5.2.4.3 Comportamiento a la corrosión172
 - 5.2.4.4 Adhesión172
 - 5.2.4.5 Discusión de los resultados.....173
 - 5.2.5 AISI 316L nitrurado y recubierto con DLC soft.....174
 - 5.2.5.1 Caracterización de la superficie174
 - 5.2.5.2 Evaluación de las propiedades mecánicas179
 - Dureza179
 - Comportamiento al desgaste179
 - Desgaste abrasivo183
 - 5.2.5.3 Comportamiento a la corrosión184
 - 5.2.5.4 Adhesión186
 - 5.2.5.5 Discusión de los resultados.....187
 - 5.2.6 Análisis comparativo de los procesos sobre AISI 316L.....189
 - 5.2.7 Acero Corrax® nitrurado y recubierto con SiO_xN_y189
 - 5.2.7.1 Caracterización de la superficie190
 - 5.2.7.2 Evaluación de las propiedades mecánicas193
 - Dureza193
 - Comportamiento tribológico194

Comportamiento a la erosión.....196

5.2.7.3 Evaluación del comportamiento a la corrosión.....197

5.2.7.4 Adhesión200

5.2.7.5 Discusión de los resultados.....201

5.2.8 Acero Corrax® nitrurado y recubierto con DLC hard202

5.2.8.1 Microestructura y dureza202

5.2.8.2 Evaluación de las propiedades mecánicas204

 Dureza204

 Comportamiento mecánico204

5.2.8.3 Evaluación del comportamiento a la corrosión.....208

5.2.8.4 Adhesión210

5.2.8.5 Discusión de los resultados.....212

5.2.9 Análisis comparativo de los procesos aplicados sobre Corrax®213

CAPÍTULO 6.....215

Conclusiones.....215

6.1 Metas Tecnológicas218

6.2 Trabajo Futuro219

REFERENCIASi

ANEXO xxii

Presentaciones en reuniones científicas xxii

Publicaciones en Actas o Proceedings de Congresosxxiii

Publicaciones en revistas internacionales xxiv

En este capítulo se plantea la problemática abordada en esta tesis, los objetivos, el marco institucional, la metodología empleada y además se presenta la estructura general de la tesis.

CAPÍTULO 1

Introducción

INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación e importancia del problema

Los aceros son parte esencial de la estructura industrial de cualquier país moderno y consecuentemente son objeto de investigación en el mundo desarrollado. Se investigan materiales y procesos debido a la exigencia de mejorar continuamente la productividad y obtener mayor rendimiento de los bienes y servicios que se producen con ellos.

Los aceros inoxidables son materiales que en determinadas condiciones resisten favorablemente la acción de agentes corrosivos en atmósferas industriales, ambientes húmedos, ácidos de diversas clases y concentraciones y también el efecto de temperaturas elevadas sin sufrir una oxidación o destrucción sensible. Los aceros inoxidables son básicamente aleaciones de hierro, carbono y cromo, con adiciones de otros elementos en proporciones variables. Es justamente el cromo el que le imparte resistencia a la corrosión, debido a la formación de una película delgada de óxido de cromo en la superficie que se renueva inmediatamente cuando es dañada por abrasión, corte o maquinado. Los aceros inoxidables tienen múltiples aplicaciones en la industria alimenticia, petrolera, química, farmacéutica, frigorífica, se utilizan para fabricar cuchillos, instrumentos quirúrgicos, agujas de válvulas, conserveras, embotelladoras, piezas de sujeción, rodillos de sellado, matrices de extrusión, entre otras.

A través del proceso de fabricación y el agregado de aleantes, los aceros en general y también los inoxidables, han mejorado constantemente sus propiedades mecánicas de volumen a través de los años, sin embargo, aún están en desarrollo estudios para mejorar propiedades en superficie. Es aquí donde usualmente se requieren propiedades tales como: resistencia a la corrosión, dureza, resistencia al desgaste, y propiedades especiales de contacto como la fricción o la biocompatibilidad [1]–[4].

El concepto de modificar la superficie es bien conocido industrialmente y en los últimos años se han introducido tecnologías que usan plasmas (gas en estado ionizado), porque permiten usar menos energía, no son contaminantes, ofrecen máxima seguridad operativa, son aplicables a más materiales y permiten obtener rendimientos no alcanzables por otros medios. Una diferencia esencial con las tecnologías convencionales es que son intensivas en conocimiento, el que una vez desarrollado, requiere inversiones equivalentes o inferiores a las viejas tecnologías [4]–[10].

Dentro de las tecnologías asistidas por plasma se encuentran los procesos termoquímicos de difusión como la nitruración, la nitrocarburation o la oxidación, que modifican las capas superficiales del material mediante la difusión de ciertos elementos químicos dentro del material, que quedan en solución o forman compuestos. Por otra parte, están los recubrimientos, que consisten en la deposición de una película diferenciada sobre el sustrato que pueden ser producidos por dos métodos: PAPVD (Plasma-Assisted Physical Vapor Deposition) o PACVD (Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition), es decir, por medios físicos o químicos se obtienen las especies de un blanco sólido o un gas precursor que posteriormente se depositan sobre el sustrato. Finalmente, están los tratamientos dúplex que consisten en la aplicación secuencial de dos o más tratamientos de superficie para obtener resultados inalcanzables con una sola técnica. En un proceso dúplex o bien dos procesos se complementan o un tratamiento sólo suplementa o refuerza al otro. El uso de dos o más tratamientos en forma secuencial ha posibilitado la combinación de diferentes propiedades adquiridas a través de dichos tratamientos en forma individual [1], [11]–[14].

Con respecto a la nitruración iónica es bien conocido que permite endurecer la superficie de los aceros por difusión. En el caso de los aceros inoxidable puede presentar problemas debido a que, dependiendo de las condiciones de proceso, afecta la resistencia a la corrosión. Hay muchos trabajos publicados con respecto a la nitruración iónica de los aceros inoxidable austeníticos pero no hay tanta información con respecto a los aceros inoxidable martensíticos y a los aceros inoxidable endurecibles por precipitación. No se han logrado las condiciones que permitan obtener capas nitruradas que presenten buen comportamiento al desgaste y a la corrosión simultáneamente, y tampoco hay un conocimiento acabado de la interfase capa nitrurada-sustrato y de los mecanismos de corrosión [6], [8], [15]–[20]. También hay problemas en el área de los recubrimientos, óxidos, nitruros u oxinitruros, que se caracterizan por ser duros y resistentes al desgaste, sin embargo presentan defectos que pueden afectar la adhesión al sustrato y el comportamiento a la corrosión [21]–[24].

En el caso particular de los recubrimientos DLC (Diamond-like carbon), hay diferentes tipos, con distintas propiedades y características, dependiendo del contenido de hidrógeno, la cantidad de uniones sp^3 y el método de deposición, aunque todos se caracterizan por tener bajo coeficiente de fricción, buena resistencia al desgaste y ser químicamente inertes. Sin embargo, también presentan problemas al ser depositados sobre sustratos metálicos, debido a que el carbono difunde en los aceros retardando su nucleación y crecimiento. Además como los coeficientes de expansión térmica del acero y del recubrimiento son diferentes, se generan altas tensiones residuales y consecuentemente una pobre adhesión. También estos recubrimientos pueden presentar poros, por los cuales el medio corrosivo pueda difundir hacia el interior produciendo corrosión localizada y su posterior falla o desprendimiento [7], [25]–[30].

Si bien hay estudios de aplicación de recubrimientos o tratamientos de superficie por plasma de aceros diversos, no es un proceso que se comercialice a gran escala por los problemas descriptos precedentemente y en particular en Argentina, se depende en ese sentido totalmente de la importación. Cada proceso de modificación superficial y/o recubrimiento y cada sustrato, requieren un estudio específico que determine las variables de aplicación óptimas, para mejorar su comportamiento a la fricción, al desgaste y a la corrosión.

1.2 Objetivo general

- Generar los conocimientos necesarios para diseñar procesos de modificación de la superficie de componentes fabricados en aceros inoxidable de uso industrial, mediante técnicas asistidas por plasma, que consideren en forma individual o combinada, procesos de difusión termoquímica y recubrimientos tipo CVD.

1.3 Objetivos específicos

- Determinar la combinación más adecuada de tratamientos de difusión y recubrimientos asistidos por plasma que otorguen óptima resistencia al desgaste y a la corrosión simultáneamente, en distintos tipos de aceros inoxidable.
- Realizar experiencias de tratamientos de modificación superficial y recubrimientos en equipos de instituciones de I&D sobre distintos aceros inoxidable, que permitan obtener datos válidos para una futura aplicación a escala industrial.
- Comprender los cambios microestructurales que ocurren en los aceros sometidos a tratamientos por difusión asistidos por plasma.

- Determinar las condiciones óptimas del tratamiento previo y la interfase que asegure el mejor rendimiento mecánico y adhesión de los recubrimientos.

1.4 Metodología general

La modalidad escogida para este trabajo de tesis fue teórica-experimental y en su desarrollo pueden distinguirse tres grupos de tareas:

- Realización de procesos de modificación superficial y/o recubrimientos
Experiencias de nitruración y oxidación de aceros en equipos experimentales (UTN-FRCU) e industriales (IONAR).
Deposición de recubrimientos de oxinitruro de silicio y DLC ("Diamond-like carbon") por PACVD disponibles en instituciones de I&D del país, de Brasil y de Austria.
Realización de procesos dúplex: combinación de los tratamientos anteriormente mencionados.
- Caracterización de la microestructura de las capas nitruradas y de los recubrimientos por microscopía óptica y electrónica, SEM-FIB, FTIR, Espectroscopía Raman, análisis de fases y estructura cristalográfica por DRX, análisis de composición por EDS, SIMS, GDOES y LIBS.
- Realización de ensayos para probar la resistencia al desgaste (abrasión, fretting, deslizamiento recíproco, erosión-corrosión), a la corrosión (pasivación, niebla salina, electroquímicos) y la adhesión (Scratch Test, Indentación Rockwell C).

Posteriormente se realizó el análisis de los resultados y la elaboración de conclusiones.

1.5 Marco Institucional

Esta tesis se desarrolló en el Grupo de Ingeniería de Superficies, de la Facultad Regional Concepción del Uruguay, en el marco de dos proyectos financiados y reconocidos por la UTN y por el Programa de Incentivos "Tratamiento superficial de aceros combinando técnicas asistidas por plasma", 25/D046 (2010-2013) y "Diseño de equipos y procesos para el tratamiento superficial de aceros usando tecnologías asistidas por plasma" 25/D030 (2007-2009). También esta tesis estuvo vinculada con la empresa de base tecnológica IONAR S.A., en el marco del proyecto ANR FONTAR NA196-06 titulado "Diseño de equipo y procesos para tratamiento físico químico de superficies, mediante tecnologías asistidas por plasma" (2008-2012). Esto posibilitó que algunos de los tratamientos de superficie realizados en esta tesis fueran llevados a cabo en reactores industriales, lo cual facilitaría la transferencia de los resultados al sector productivo de bienes y servicios.

Además, este trabajo formó parte de dos proyectos más, el primero de ellos es el proyecto AL/09/03 del Programa de Cooperación Bilateral titulado "Diseño de procesos superficiales asistidos por plasma para obtener resistencia al desgaste y propiedades anticorrosivas" (2010-2011) financiado por MINCyT (Argentina) y BMBF (Alemania). El segundo proyecto es el PICT-2010-1807, titulado "Modificación superficial de aceros inoxidables mediante tratamientos de nitruración y recubrimientos asistidos por plasma" (2011-2014) presentado en conjunto entre el INTEMA (CONICET y UNMdP) y la Facultad Regional Concepción del Uruguay y financiado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. Estos proyectos posibilitaron la realización de diferentes análisis de caracterización de las muestras nitruradas y recubiertas.

1.6 Organización de contenidos

Esta tesis está organizada en seis capítulos: el presente capítulo 1 es la introducción donde se ha planteado la problemática abordada, los objetivos, el marco institucional, la metodología y se presenta la organización de los contenidos de toda la tesis. En el capítulo 2 se describen los conceptos fundamentales involucrados en este trabajo, centrándose esencialmente en tres ejes principales: i) ingeniería de superficies, donde se hace referencia a cada uno de los tratamientos de superficie involucrados en este trabajo, ya sean individuales o combinados o dúplex; ii) aceros, que es el material utilizado como sustrato en los diferentes tratamientos y iii) degradación de materiales en forma de corrosión y desgaste.

En el capítulo 3 se hace una revisión crítica de la bibliografía donde se citan diferentes trabajos que hayan abordado los mismos tratamientos de superficie estudiados en esta tesis, describiendo la microestructura de las capas o recubrimientos obtenidos sobre los diferentes aceros o sustratos metálicos, su comportamiento al desgaste, a la corrosión y la adhesión en el caso de recubrimientos. Se hace hincapié en las ventajas y desventajas de cada uno de los procesos y, además, se indica en cada uno de los casos los puntos que aún faltan investigar o que no están completamente resueltos.

En el capítulo 4 se hace referencia a la metodología experimental utilizada en este trabajo, comenzando por los materiales usados como sustrato, siguiendo por cada uno de los procesos involucrados, las técnicas de caracterización, ensayos de desgaste, de corrosión y de adhesión.

En el capítulo 5 se presentan los resultados organizados en procesos individuales y combinados, y éstos últimos separados teniendo en cuenta los aceros utilizados como sustrato. Se muestran los resultados de microestructura, comportamiento al desgaste, a la corrosión y adhesión y seguidamente se hace una discusión de los mismos. El capítulo 6 corresponde a las conclusiones generales de la tesis y a las propuestas de trabajo futuro.

Las referencias bibliográficas se encuentran todas juntas después del capítulo 6.

En el anexo se encuentra el listado de las presentaciones en reuniones científicas, publicaciones en Actas o Proceedings de Congresos y en revistas Internacionales.

En este capítulo se describen los conceptos fundamentales involucrados en este trabajo, divididos en tres ejes principales: aceros, ingeniería de superficies y degradación de materiales por mecanismos de corrosión y desgaste.

CAPÍTULO 2

Marco Teórico

MARCO TEÓRICO

2.1 Aceros

Los aceros son aleaciones comprendidas dentro de las denominadas aleaciones ferrosas, las que contienen hierro, carbono y otros elementos aleantes que modifican o ajustan las propiedades deseadas.

Las aleaciones ferrosas son muy utilizadas en ingeniería debido a su versatilidad. Se pueden adaptar para que tengan una gran variedad de propiedades físicas y mecánicas, y se fabrican combinando técnicas de obtención y conformación relativamente económicas. Estas aleaciones presentan un inconveniente que es su susceptibilidad a la corrosión.

Dentro de las aleaciones ferrosas se pueden distinguir dos categorías (Figura 2.1) las fundiciones (2 a 5% de carbono aproximadamente) y los aceros (0,05 a 2% de carbono aproximadamente) [31], [32].

En los aceros el contenido de carbono está comprendido aproximadamente entre el 0,05 y el 2% en peso. Este porcentaje de carbono determina sus propiedades físicas y comportamiento a distintas temperaturas. Los aceros se caracterizan por su plasticidad y maleabilidad a elevada temperatura, son dúctiles y se pueden laminar o estirar en forma de chapas o alambres por trabajado en frío, son soldables y endurecibles por tratamiento térmico [32], [33].

Los aceros se pueden clasificar "según su composición química" en aceros al carbono, de baja aleación y de alta aleación, como se presenta en la Figura 2.1 [2], [31], [34].

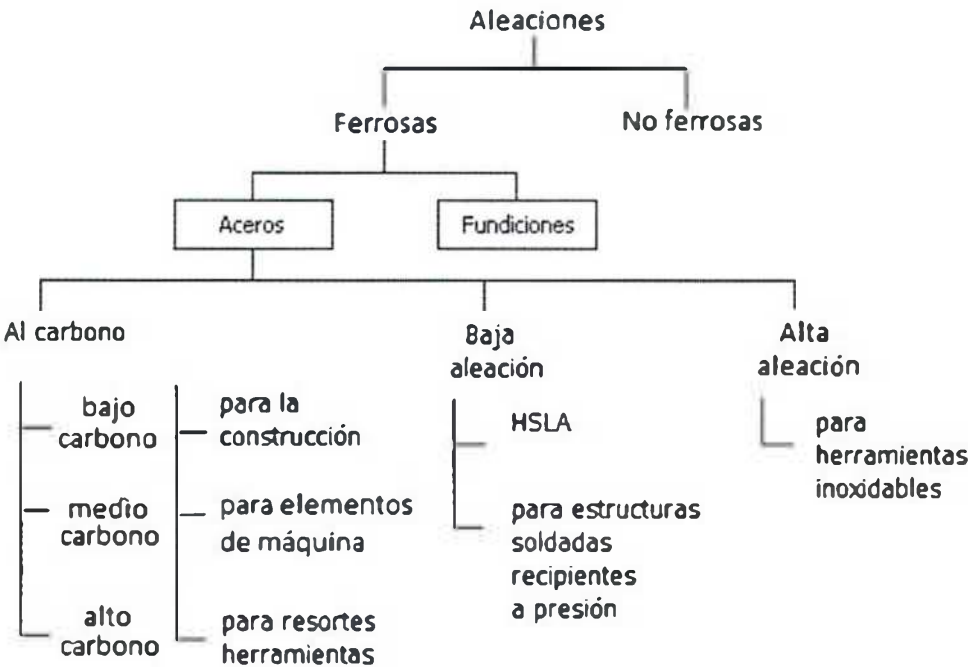


Figura 2.1. Clasificación de aleaciones [31].

2.1.1 Aceros al carbono

Dentro de estos aceros se pueden distinguir, los de bajo carbono (0,1-0,25% de C), medio carbono (0,25-0,55%) y alto carbono (0,6-1,2%). Estos aceros son los de más bajo precio y por eso son los de mayor tonelaje producido [2], [34].

2.1.1.1 Aceros de bajo carbono

La estructura de estos aceros es principalmente ferrítica con pequeñas cantidades de perlita. No adquieren dureza sensible con el temple, sino que son endurecibles por trabajado en frío. Tienen resistencia de baja a media, alta ductilidad y tenacidad. Alta formabilidad y soldabilidad. Su maquinabilidad es regular para niveles de carbono muy bajos, pero es muy buena para niveles mayores a 0,2% [34].

Se utilizan en tuberías, paneles, alambres, vigas, chapas para embutido y estampado, puentes, tanques de almacenamiento, recipientes a presión, etc. [31], [34].

2.1.1.2 Aceros de medio carbono

La estructura es variable dependiendo del tratamiento térmico. Son endurecibles por temple y revenido. En este rango de contenido de carbono se obtiene buena combinación de resistencia mecánica y ductilidad dependiendo de la estructura y templabilidad. La soldabilidad se deteriora con el aumento del porcentaje de carbono. La maquinabilidad disminuye por encima del 0,3% de carbono [34].

Se emplean en elementos de máquina, ejes, bulones, engranajes, cigüeñales, pernos, tornillos, herramientas manuales, herramental agrícola, etc. [31], [33].

2.1.1.3 Aceros de alto carbono

La estructura en este caso presenta carburos globulares o laminares en una matriz que depende del tratamiento térmico de temple y revenido, aunque en algunos casos se emplean en estado normalizado. Tienen alta resistencia, baja tenacidad y ductilidad, alta dureza, resistencia al desgaste y abrasión. La formabilidad, soldabilidad y la maquinabilidad se deterioran con el aumento del contenido de carbono. En este grupo se pueden distinguir los aceros para resortes con 0,6 a 0,8% de carbono y los aceros para herramientas de conformado en frío de bajos requerimientos que tienen del 0,8-1,2% de carbono. Los aceros para resortes tienen alta tensión de fluencia, resistencia a la relajación de tensiones y a la fatiga, y los aceros para herramientas presentan resistencia al desgaste y a las cargas de contacto [2], [34].

Vale aclarar que los aceros llamados al carbono, en la mayoría de los casos cuentan con cantidades residuales de otros elementos de aleación, un 0,6% de silicio y 1,65% de manganeso para modificar la velocidad crítica de temple [2].

2.1.2 Aceros de baja aleación

Los aceros de baja aleación se caracterizan por tener un contenido de aleantes inferior al 5% [34]. También pueden ser definidos como aquellos aceros en los cuales se excede uno o más de los siguientes límites: 1,65% Mn, 0,60% Si y 0,60% Cu [2]. Los elementos de aleación son agregados por varias razones entre ellas: aumentar la resistencia a la corrosión y mejorar las propiedades mecánicas a baja y elevada temperatura. También son usados para mejorar el endurecimiento del acero templado y revenido [2].

Dentro de estos aceros se encuentran los HSLA (High Strength Low Alloy), donde el contenido de carbono es reducido y elementos de aleación como Nb, V, Mn y Cu son utilizados en diferentes combinaciones. Ofrecen mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión atmosférica que los aceros al carbono. Estos aceros son ampliamente usados para estructuras soldadas, buques de carga, recipientes a presión y tanques de almacenamiento [31], [33].

2.1.3 Aceros de alta aleación

Los aceros de alta aleación tienen un contenido de aleantes superior al 5% y puede llegar al 20%, entre ellos se encuentran los aceros para herramientas y los aceros inoxidables.

Los aceros que se emplean para la fabricación de útiles o herramientas destinadas a modificar la forma, tamaño y dimensiones de los materiales por corte, por presión o por arranque de viruta, deben poseer alta resistencia, dureza, dureza en caliente, resistencia al desgaste y tenacidad al impacto para cumplir adecuadamente con su desempeño. Estos aceros se tratan térmicamente para obtener estas propiedades. Los elementos de aleación como wolframio, cromo, molibdeno, vanadio mejoran la templabilidad y estabilidad a alta temperatura de estos aceros, reducen la distorsión durante el tratamiento térmico, permiten conservar una buena dureza a temperaturas elevadas y favorecen la formación de carburos metálicos duros, que mejoran la resistencia a la abrasión [31], [33].

2.1.3.1 Aceros inoxidables

Son un grupo de aceros de alta aleación diseñados con la finalidad de obtener una alta resistencia a la corrosión en un amplio rango de condiciones.

Son aleaciones de hierro con un contenido mínimo de cromo del 10,5%, para obtener buena resistencia a la corrosión debido a la formación de una película delgada de óxido que lo aísla del medio agresivo, formando así la denominada "capa pasiva" [32], [33].

Otros elementos de aleación son adicionados para el mejoramiento de la resistencia mecánica y la maleabilidad, así como también la resistencia a la corrosión, como por ejemplo el níquel.

En general pueden considerarse cuatro tipos de aceros inoxidables: austeníticos, ferríticos, martensíticos y endurecibles por precipitación [32], [35], [36].

Austeníticos

Son aleaciones de Fe-Cr-Ni que contienen entre un 16 a 25% de cromo y un 7 a 20% de níquel. Se denominan así porque su estructura es austenítica, cúbica centrada en las caras a todas las temperaturas. La presencia de níquel y el bajo contenido de carbono permiten retener esta estructura a temperatura ambiente [32], [35], pero estos aceros no pueden ser tratados térmicamente. Por trabajado en frío adquieren una amplia variedad de propiedades mecánicas [33], [35].

Tienen una baja tensión de fluencia 200 a 300 MPa. La resistencia a la tracción es alta, de 550 a 600 MPa en estado recocido, debido al coeficiente de endurecimiento por deformación y a la gran ductilidad. La ductilidad combinada con un adecuado coeficiente de endurecimiento por deformación y una baja tensión de fluencia hace que sean de fácil conformado en frío. La tenacidad de estos aceros es excelente, y se mantiene en valores altos aún a muy bajas temperaturas.

Tienen mejor soldabilidad que los otros grupos de aceros inoxidables, aunque menor maquinabilidad que otros aceros inoxidables y menor conductividad térmica.

Poseen excelente resistencia a la fluencia lenta. Por su estructura FCC tienen una energía de falla de apilamiento menor que en la BCC, que hace más lentos los procesos de recuperación dinámicos, que son los que controlan la velocidad de deformación en la etapa estacionaria del proceso de fluencia lenta. También son resistentes a la oxidación en caliente y a ciertos tipos de corrosión a alta temperatura.

Entre los inconvenientes que presentan estos aceros pueden mencionarse: a alta temperatura, entre 515 y 815 °C, precipitan intergranularmente fases intermetálicas, entre ellas la fase llamada σ , que tiene estructura tetragonal con 50% de cromo y es muy frágil. La cinética de precipitación a partir de una estructura completamente austenítica, en ausencia de deformación plástica, es lenta y normalmente se necesitan desde varias decenas hasta varios miles de horas para que precipite. Aún en pequeñas cantidades, la fase σ baja sensiblemente la tenacidad y ductilidad del acero y la resistencia a la corrosión en medios fuertemente oxidantes, como el ácido nítrico concentrado a alta temperatura. Este tipo de aceros sufre también sensitización a la corrosión intergranular, debido a que precipitan carburos del tipo $M_{23}C_6$ ricos en cromo durante la soldadura, o cuando los aceros son expuestos a temperaturas en un rango entre 550 y 850 °C, disminuyendo de este modo el cromo en solución sólida y consecuentemente la resistencia a la corrosión [35]. Para minimizar la precipitación de carburos, especialmente en zonas afectadas por el calor de soldadura, se diseñaron aceros con bajo contenido de carbono denominados con la letra L detrás de su nombre, por ejemplo 304L y 316L.

Estos aceros se utilizan en utensilios y equipo para uso doméstico, hospitalario, en la industria química y alimentaria, tanques, tuberías, elementos decorativos, sanitarios, elementos de hornos y calderas, instalaciones industriales, piezas de motores, etc. [31], [33], [37].

Ferríticos

Son aleaciones de Fe-Cr con bajo contenido de C y con la adición de algunos otros aleantes. Se denominan así por su estructura ferrítica tipo α , cúbica centrada en el cuerpo en cualquier estado y a cualquier temperatura. Como el cromo tiene estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, al igual que la ferrita, puede extender la región de fase α y suprimir la región de fase γ , como puede verse en la Figura 2.2 [32], [36].

El contenido de cromo está entre 12,5 y 27% en los grados estándar de estos aceros y la concentración de carbono no supera 0,1% en peso. El nivel de intersticiales (C+N) está entre 500 y 2000 ppm en peso [35].

Estos aceros tienen una tensión de fluencia entre 50 y 100 MPa mayor que la de los inoxidables austeníticos, mientras que su resistencia a la tracción es menor que la de éstos.

Presentan alta ductilidad y bajo coeficiente de endurecimiento por deformación, haciendo que la formabilidad sea muy buena en operaciones de conformado en frío donde el material sufre deformaciones bajo la acción de tensiones de compresión. Tienen mala soldabilidad y baja tenacidad (éstas dos propiedades se ven afectadas por el fenómeno de fragilización) [35].

Su precio es más bajo que el de los aceros austeníticos porque no contienen níquel. Tienen alta resistencia a la corrosión, incluso a la corrosión bajo tensión.

En estos aceros se presentan dos fenómenos, la fragilización y la sensibilización de alta temperatura, que constituyen los principales inconvenientes en su uso como materiales estructurales.

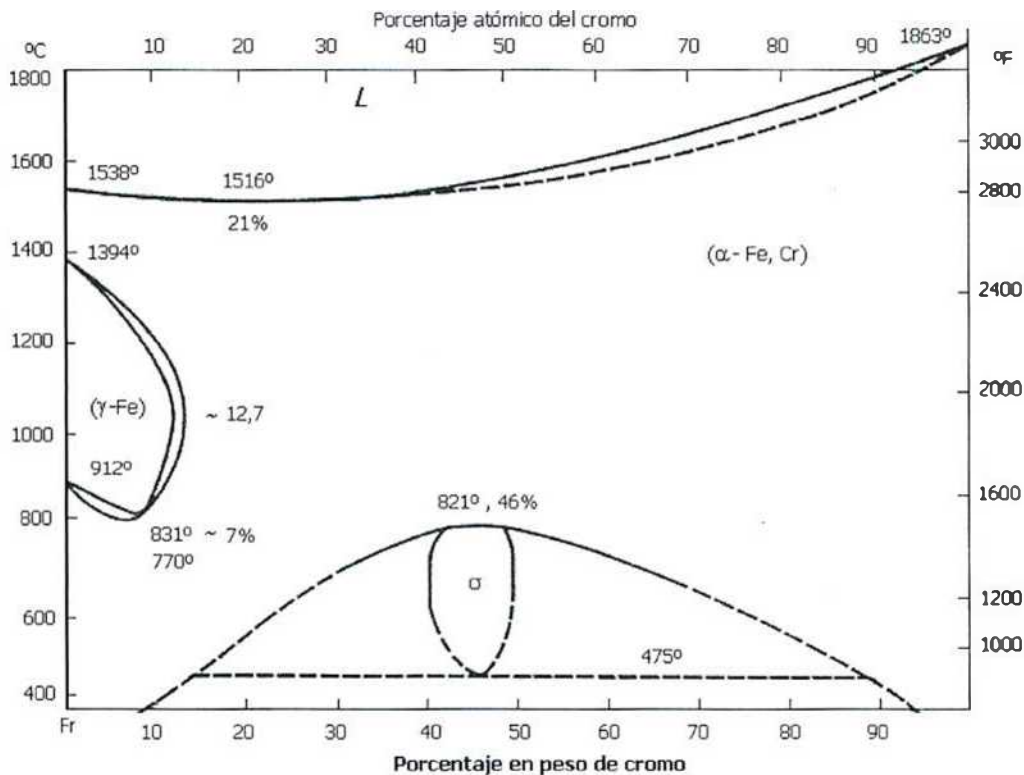


Figura 2.2 Diagrama Hierro Cromo [32].

Cuando son calentados a temperaturas mayores a 950 °C se solubiliza todo el carbono y el nitrógeno, pero durante el enfriamiento pueden precipitar carburos de cromo en los bordes de grano que afectan la resistencia a la corrosión y deterioran la ductilidad, tenacidad (fragilización) y soldabilidad.

Con un tratamiento de recocido que permita la precipitación de los carburos y nitruros, pero además dure el tiempo suficiente para que se logre la difusión del cromo desde la matriz hacia las zonas empobrecidas, se logra homogeneizar el contenido de cromo y así evitar la sensibilización, aun cuando el nivel de cromo en la matriz resultara ser menor que el nominal para la aleación.

En este tratamiento de recocido también puede lograrse que las partículas precipitadas intragranularmente coalezcan y así disminuyan su efecto sobre la tenacidad. En consecuencia se obtiene una mejora en la resistencia a la corrosión intergranular y en la ductilidad y tenacidad del acero.

También se produce fragilización a temperaturas menores, cuando el acero, permanece en el intervalo entre 350 °C y 550 °C la fase α se desdobra en $\alpha + \alpha'$, siendo α' una estructura BCC muy rica en cromo. Esta fase ocasiona tres cambios principales en las propiedades del acero: aumenta la resistencia mecánica del acero debido al endurecimiento por precipitación causado por α' , disminuye la ductilidad y tenacidad del material, deteriora la resistencia a la corrosión debido a la disminución del cromo en solución sólida en la fase α .

Cuando el acero permanece largos tiempos entre 500 y 800 °C, nuclea y crece la fase sigma σ que puede fragilizar fuertemente al acero, como se mencionó al describir los aceros inoxidables austeníticos [35].

Estos aceros se emplean en piezas para máquinas destinadas a hacer tornillos, adornos decorativos, tanques para ácido nítrico, piezas de hornos, toberas y en cámaras de combustión, aplicaciones arquitectónicas y automotrices, estampados de piezas, recipientes para industrias químicas y alimentarias, etc. [31], [33], [36]–[38].

Martensíticos

Son aleaciones que contienen de 12 a 17% de Cromo y de 0,15 a 1% de carbono, de manera tal que sea posible obtener una estructura martensítica, tetragonal centrada en el cuerpo por temple desde la región de fase austenítica. Cuando el contenido de carbono de las aleaciones hierro-cromo se incrementa hasta el 1% de C, el lazo γ de la Figura 2.2, se hace más grande. El tratamiento térmico de estos aceros es básicamente el mismo que para aceros al carbono. La principal diferencia es que el alto contenido de aleación de estos aceros hace que la transformación sea tan lenta y la templabilidad tan alta, que la dureza máxima se produce por enfriamiento en aire [39]. El elevado porcentaje de carbono y la aplicación del revenido hacen que siempre estén presentes numerosos carburos en la estructura de estos aceros y disminuya el nivel de cromo disuelto en la matriz lo que hace que la resistencia a la corrosión de estos aceros sea menor respecto a los austeníticos.

En estos aceros puede lograrse alta resistencia mecánica pero sacrificando la resistencia a la corrosión. Son magnéticos, en estado recocido pueden trabajarse en frío sin dificultad y en caliente con facilidad, tienen buena tenacidad y son más difíciles de maquinar que los aceros al carbono [35].

Se utilizan en piezas de maquinaria, resortes, flechas para bombas, bolas, cojinetes y rodillos, piezas para válvulas, instrumentos quirúrgicos, cuchillería, álabes de turbinas, piezas de fundición, etc. [31], [33], [37], [38].

A continuación se describe el tratamiento térmico de temple y revenido que se le realiza a este tipo de aceros.

Al calentar los aceros inoxidables y sobrepasarse los 800 °C, se forma una cierta cantidad de austenita y a partir de ese momento comienzan a disolverse los carburos de cromo y hierro progresivamente, pero la disolución total de los carburos en la austenita no se realiza hasta los 950 °C ó 1050 °C, se forma austenita con cromo en solución, y con un enfriamiento más o menos rápido se consigue transformarla en martensita [33].

La martensita es una solución sólida sobresaturada de carbono atrapado en una estructura tetragonal centrada en el cuerpo. Los átomos de carbono en los sitios intersticiales de la celda cúbica centrada en las caras de la austenita quedan atrapados durante la transformación a la estructura centrada en el cuerpo de la martensita, haciendo que se produzca una estructura tetragonal [36], [39]. En la red cristalina tetragonal el eje c es mayor que el a , al aumentar el contenido de carbono mayor es la relación c/a , es decir mayor el grado de tetragonalidad de la red [32], [36].

El acero después del temple generalmente queda demasiado duro y frágil para el uso. Estos inconvenientes se corrigen por medio del revenido, que es un tratamiento consistente en calentar el acero a una temperatura más baja que la crítica inferior, enfriándolo luego generalmente al aire y otras veces en aceite o agua, según la composición.

El objeto del revenido no es eliminar los efectos del temple sino modificarlos, disminuyendo la dureza y resistencia, aumentando la tenacidad y eliminando también las tensiones internas que tienen siempre los aceros templados [39].

En el caso de los aceros inoxidable martensíticos, su estructura de temple se compone de una matriz martensítica, carburos, ferrita δ y austenita retenida. Durante el revenido precipitan varios carburos de transición, para un acero con el 12% de cromo (sin otros aleantes formadores de carburos), el primero en precipitar es M_3C de estructura ortorrómbica que se conserva estable hasta unos 450 °C, su crecimiento es muy lento y en consecuencia la dureza no decae demasiado hasta unos 500 °C. A los 480 °C comienza a aparecer el carburo M_7C_3 que contiene hasta un 50% de cromo, la resistencia a la corrosión generalizada disminuye a consecuencia del cromo que se extrae de la matriz ferrítica y la dureza se conserva, debido a que el tamaño de los precipitados es bastante fino y, además, hay cierta cantidad de carbono aún en la matriz martensítica. A los 480 °C comienza a precipitar el carburo $M_{23}C_6$ y se vuelve preponderante a los 540 °C, la dureza comienza a decaer fuertemente, debido a que su tamaño es bastante más grande que el de los carburos anteriores y más estable, extrae todo el carbono que quedaba en solución en la matriz martensítica y causa un fuerte descenso en la resistencia a la corrosión generalizada, debido a que contiene 85% de cromo.

Si el revenido se hace a una temperatura alta o durante un tiempo prolongado, las zonas empobrecidas en cromo alrededor de estos carburos tienden a homogeneizarse y la resistencia a la corrosión se mejora, aunque no alcanza el valor que tiene para temperaturas de revenido menores a 480 °C. Otro fenómeno que influye en la temperatura de revenido es la fragilización por revenido que presentan todos los aceros inoxidable martensíticos, la cual ocurre entre 370 y 630 °C, aunque su efecto mayor se da entre 400 y 570 °C y es máxima para 480 °C. Este fenómeno deteriora fuertemente la tenacidad del acero. Debido a todo lo explicado los rangos de revenido son [35]:

- Entre 200 y 370 °C. Se obtiene una alta resistencia mecánica, a la corrosión y dureza, poca ductilidad y baja tenacidad.
- Entre 550 y 650 °C. Se obtiene resistencia mecánica y dureza menor que en el rango anterior pero mayor ductilidad y tenacidad.

Aceros Endurecibles por precipitación

Son aleaciones que contienen entre 12% y 18% de cromo y entre 4% y 9% de níquel, además de los aleantes que producen el endurecimiento por precipitación que suelen ser molibdeno, titanio, nitrógeno, aluminio, tantalio, niobio, boro y vanadio.

De acuerdo a su microestructura, los aceros endurecibles por precipitación son subdivididos en martensíticos, austeníticos, semiausteníticos.

Los de tipo martensítico son generalmente suministrados en la condición martensítica y el endurecimiento por precipitación es alcanzado por un simple tratamiento de envejecimiento. Los de tipo semiausteníticos son suministrados en la condición austenítica y luego son tratados térmicamente de modo que se transforme en martensita antes del endurecimiento por precipitación. En los austeníticos, la austenita es directamente endurecida por precipitación.

El proceso de endurecimiento por precipitación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 455 °C y 565 °C, incluye la formación de intermetálicos (fases de Laves, $Ni_3(Al,Ti)$ y carburos) muy finos, homogéneamente distribuidos en el interior de los granos que impiden el movimiento de las dislocaciones durante la deformación y

generan mayor resistencia mecánica. Los tratamientos de envejecido son diseñados para optimizar alta resistencia, aceptable ductilidad y tenacidad.

El endurecimiento por precipitación generalmente resulta en una leve reducción en la resistencia a la corrosión y un aumento en la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno [3].

Estos aceros son resistentes a la corrosión a temperatura ambiente y a elevadas temperaturas. Tienen alta resistencia a la tracción en caliente, elevada dureza, resistencia mecánica y límite de elasticidad a temperatura ambiente [3].

Este grupo de aceros inoxidables son de mayor nivel de resistencia mecánica, pero tienen más problemas de fabricación (conformado, soldadura) que los austeníticos comunes, y son más costosos de tratar térmicamente. Por todo esto, su uso es más restringido que el de los aceros inoxidables austeníticos [40].

Se utilizan en moldes de inyección para plásticos corrosivos, caucho, industria médica y alimentaria, matrices de extrusión, tornillos que se utilizan en el procesamiento de plásticos, piezas de ingeniería [31], [33].

Para mayor entendimiento de los cambios metalúrgicos que se producen durante los tratamientos térmicos de estos aceros, puede considerarse el diagrama de equilibrio de la Figura 2.3, que muestra las regiones de estabilidad de las diferentes fases para una aleación de Fe-18%Cr-4%Ni en función del contenido de carbono.

La primera etapa en la secuencia de tratamiento térmico es el recocido a temperaturas en la región de la austenita como fase simple. Las subsecuentes etapas están determinadas por la estabilidad de la austenita en el enfriamiento desde esta región. Para las tres clases de acero se adopta un enfriamiento relativamente rápido.

Para los aceros endurecibles por precipitación austeníticos, el contenido de níquel es suficientemente alto para asegurar una austenita completamente estable a temperatura ambiente. Para estos aceros, el endurecimiento por precipitación es alcanzado por recalentamiento de la austenita a elevadas temperaturas, a las cuales precipitan compuestos intermetálicos finos.

La composición de los aceros endurecibles por precipitación martensíticos es ajustada para que la temperatura M_s sea superior a la temperatura ambiente, de modo que una estructura completamente transformada en martensita sea obtenida a temperatura ambiente. Se han propuesto diferentes ecuaciones para la temperatura M_s , por ejemplo la Ecuación 2.1, basada en los contenidos de cromo, níquel y carbono más nitrógeno como variables.

$$M_s = 2160 - 66 (\%Cr) - 102 (\%Ni) - 2620 (\%C + \%N) [^{\circ}F] \quad (2.1) [3]$$

El endurecimiento por precipitación de los aceros martensíticos es alcanzado por recalentamiento a temperaturas a las cuales precipitan compuestos intermetálicos finos.

Los aceros inoxidables semiausteníticos requieren una etapa intermedia para transformar la austenita metaestable en martensita antes del endurecimiento por precipitación. Esto puede ser alcanzado de dos modos: enfriamiento subcero o por revenido a aproximadamente 700 °C para reducir el contenido de cromo y de carbono de la austenita mediante la precipitación de carburos. Como se desprende de la Ecuación 2.1, la reducción de carbono y de cromo aumenta significativamente M_s .

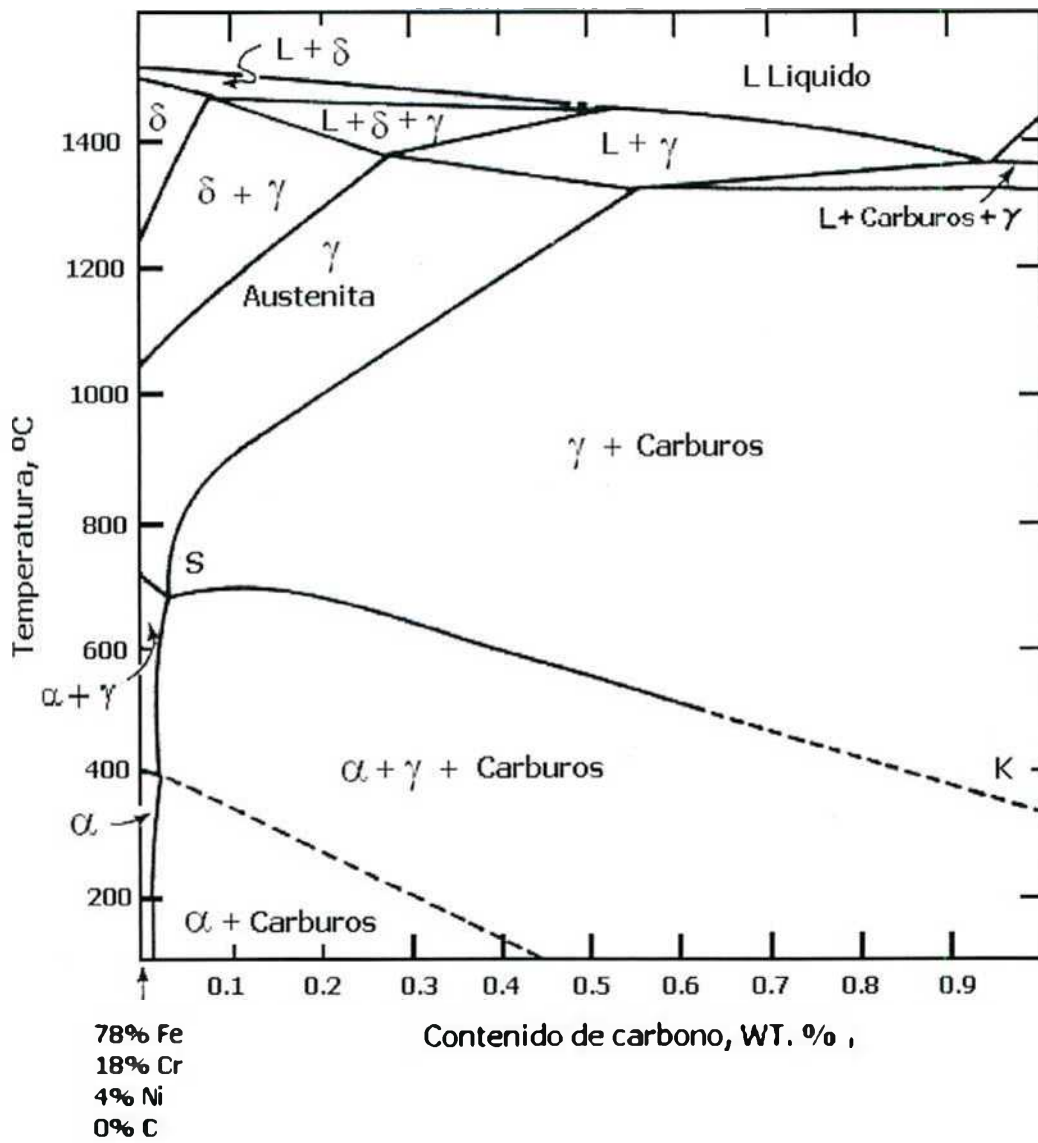


Figura 2.3. Diagrama de fase pseudo binario para una aleación Fe-18%Cr-4% Ni con contenido variable de carbono [3].

En el tratamiento térmico de estos aceros pueden distinguirse tres etapas. La primera etapa consiste en calentar el acero a la temperatura de formación de la austenita; en la segunda etapa la austenita es desestabilizada por un período a la temperatura requerida para la precipitación de carburos, lo cual causa un aumento de la temperatura M_s . Se continúa con un enfriamiento a temperatura ambiente, y como resultado se produce la transformación martensítica casi totalmente. La tercera etapa consiste en el recalentamiento del acero a 566 °C donde se produce el endurecimiento por precipitación.

Un modo alternativo es el tratamiento térmico de solución desde 950 °C, donde se obtiene la estructura austenítica después del enfriamiento. Debido a que los carburos se disuelven, la temperatura M_s baja a -70 °C, entonces para obtener una estructura que contenga martensita se debe realizar un enfriamiento subcero [3], [40].

2.2 Ingeniería de superficies

Gran parte de las propiedades de los materiales dependen de su superficie, pues ésta es la zona más sensible y afectada por las agresiones del medio y por el contacto con otros elementos a través de fenómenos como desgaste, fricción, corrosión; lo cual hace complicado su estudio por tratarse de un problema de frontera. Se considera superficie un rango amplio de espesores que va desde décimas de micrones hasta varios milímetros.

Los intentos por mejorar las propiedades en la superficie de los materiales o hacerlos compatibles con otros, son tan antiguos como la civilización misma. Aunque en los últimos años, las exigencias en cuanto a vida útil, productividad y calidad son mayores. El deterioro progresivo debido a desgaste y corrosión de las superficies metálicas de las piezas o componentes que se utilizan en las plantas industriales conduce a pérdidas de eficiencia y en el peor de los casos al cierre de las mismas. Los daños por desgaste y corrosión de materiales cuestan, en países como los Estados Unidos cientos de billones de dólares anualmente. Por ejemplo, la corrosión de metales le cuesta a la economía de los Estados Unidos 300 billones por año. Sin embargo, aproximadamente el 40% del costo total podría ser evitado por métodos de prevención de corrosión adecuados. Similares pérdidas se producen por fallas por desgaste y el efecto combinado de ambos fenómenos puede provocar pérdidas aún mayores [1], [11], [41].

Por esta razón cobró importancia una rama de la ingeniería mecánica y de materiales, denominada ingeniería de superficies, que es la aplicación de tecnologías tradicionales o innovadoras a la superficie de materiales con el objeto de obtener propiedades inalcanzables por el material en sí mismo [41]. Es una actividad multidisciplinaria que ha permitido prolongar la vida útil de las piezas, mejorar las propiedades tribológicas, aumentar la resistencia a la corrosión, a la oxidación, reducir pérdidas por fricción, mejorar las propiedades eléctricas y de aislación térmica, disminuyendo costos de reparaciones y hasta mejorar el aspecto superficial con fines estéticos. Estas propiedades pueden ser mejoradas metalúrgicamente, mecánicamente, químicamente o por adición de recubrimientos. Los materiales susceptibles de ser tratados son diversos pero las aplicaciones más extendidas están en el área de los ferrosos [1], [41].

Existen numerosos métodos de tratamiento de superficie de materiales que se pueden clasificar en dos grandes grupos, recubrimiento y modificación superficial, como se muestra en la Figura 2.4.

La clave para la selección de los métodos de tratamiento de superficie de materiales está en la identificación de la performance requerida y de los requerimientos del sistema superficie-sustrato en una aplicación dada. No sólo deben considerarse las propiedades de la superficie sino también las del sustrato y de la interfase entre el sustrato y la superficie [11].

Algunos de estos tratamientos como los recubrimientos usando el método de deposición en fase vapor y los de modificación superficial como la cementación, nitruración e implantación iónica pueden ser asistidos por plasma.

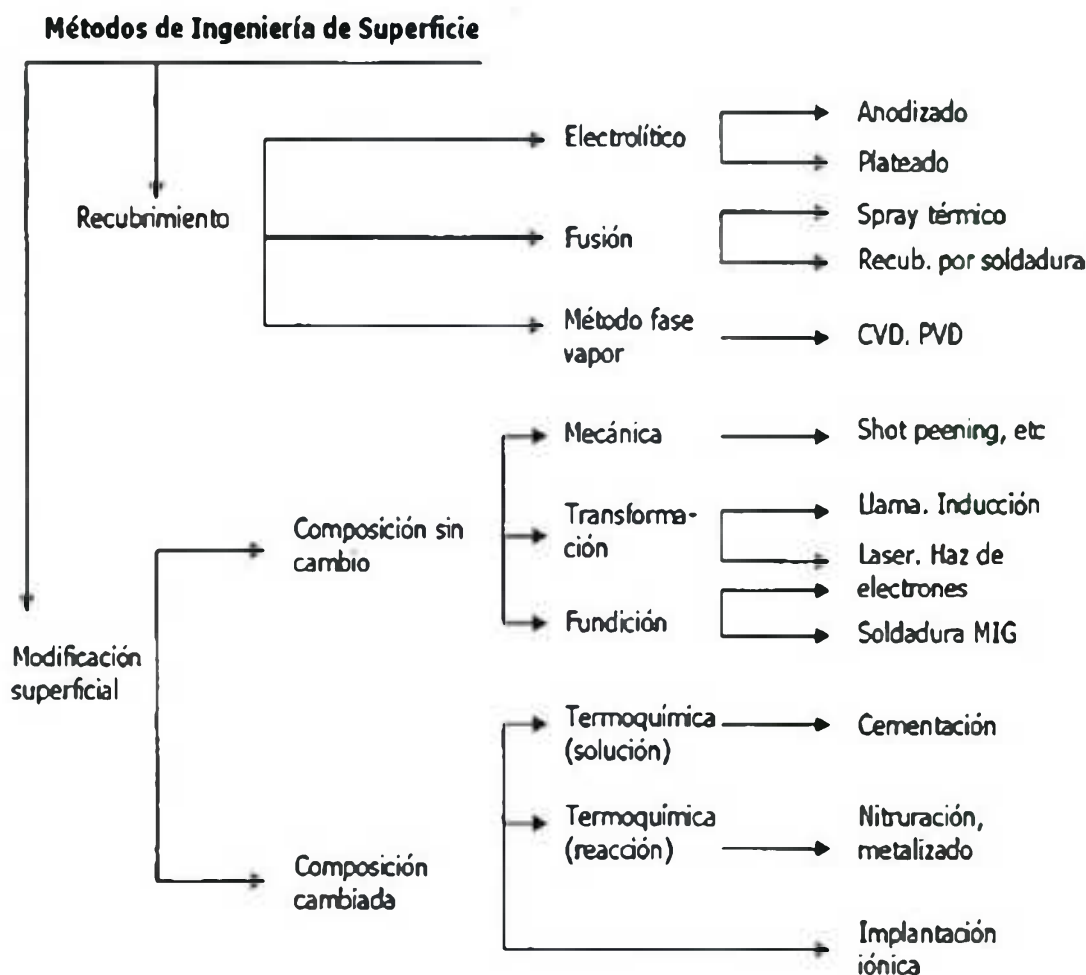


Figura 2.4. Métodos de Ingeniería de Superficie [41].

2.2.1 Introducción a los procesos asistidos por plasma

Las técnicas asistidas por plasma comenzaron a utilizarse entre 1920-1930 y son la base de procesos que modifican propiedades de los materiales a través de un gas ionizado.

El plasma es un gas cuasi neutro de partículas cargadas y neutras (a escala macroscópica el número de iones es igual al de electrones). Tienen algunas características distintivas como:

- La energía potencial de una partícula debido a la interacción con su vecino es menor que su energía cinética.
- Las interacciones electromagnéticas de largo alcance determinan las propiedades estadísticas del sistema.
- Presenta un comportamiento colectivo: cuando se produce una perturbación electrostática en el gas, las cargas libres aíslan el plasma de la misma para conservar su neutralidad. Como resultado de este comportamiento, en toda descarga gaseosa en la región adyacente a cualquier cuerpo sólido en contacto con el gas, se establecen regiones de pequeño espesor en la dirección perpendicular a la superficie sólida, que tiene una carga eléctrica neta positiva (cátodo) y que copia exactamente el contorno del cuerpo, en estas zonas existen variaciones importantes del potencial eléctrico y se denominan láminas de plasma (Figura 2.5).

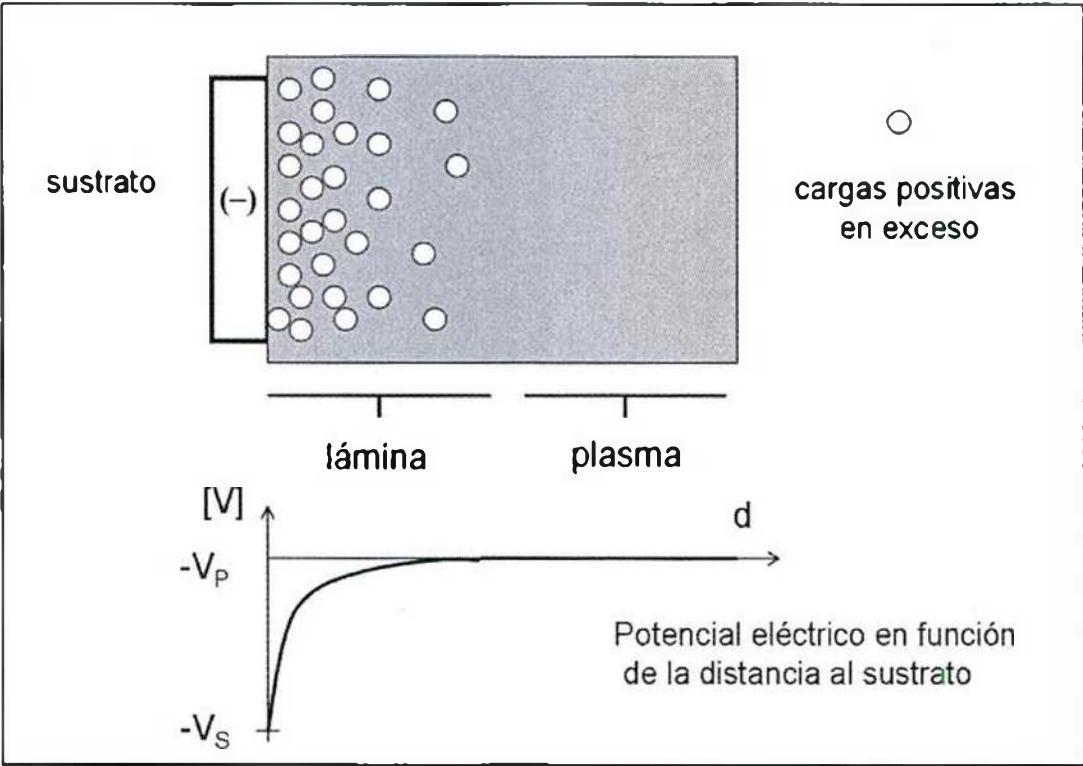


Figura 2.5. Lámina de plasma [41].

El plasma es el cuarto estado de la materia dado que, así como se calienta un líquido para pasar a gas, de igual manera se calienta un gas, de forma tal que la energía entregada sea suficiente para arrancar electrones de las órbitas externas, resultando en un gas ionizado. El plasma puede generarse por entrega de energía en forma de calor como sucede en el núcleo de las estrellas, en el sol, en el espacio interestelar [41], [42].

Tabla 2.1. Clasificación de descargas [41].

Descargas a alta presión (≈ 1 atm)		Descargas a baja presión (≈ 0,01 atm)	
Plasmas en equilibrio térmico	Plasmas fuera del equilibrio térmico	Plasmas fuera del equilibrio térmico	
Antorchas de plasma Arcos de presión atmosférica	Descargas corona Descargas de barrera dieléctrica Descargas luminiscentes	Descargas continuas DC pulsadas, AC Arcos de baja presión	Descargas de RF Microondas

En el laboratorio el plasma puede generarse a través de descargas que se clasifican en descargas a baja presión y a alta presión. Se producen plasmas en equilibrio térmico, donde todas las especies están en equilibrio termodinámico, o plasmas fuera del equilibrio térmico donde los electrones no están en equilibrio termodinámico con las

otras especies, como se presenta en la Tabla 2.1. Por equilibrio termodinámico se entiende que todas las especies tienen la misma energía cinética promedio.

2.2.1.1 Descargas eléctricas en gases

Si se coloca un gas entre dos electrodos en un dispositivo como el que se muestra en la Figura 2.6, y a éstos se los conecta a una fuente de corriente continua y se baja la presión, pese a que el gas es un medio aislante circula por él una pequeña corriente porque siempre hay electrones libres producto de la radiación cósmica, en estas condiciones el gas no es totalmente aislante.

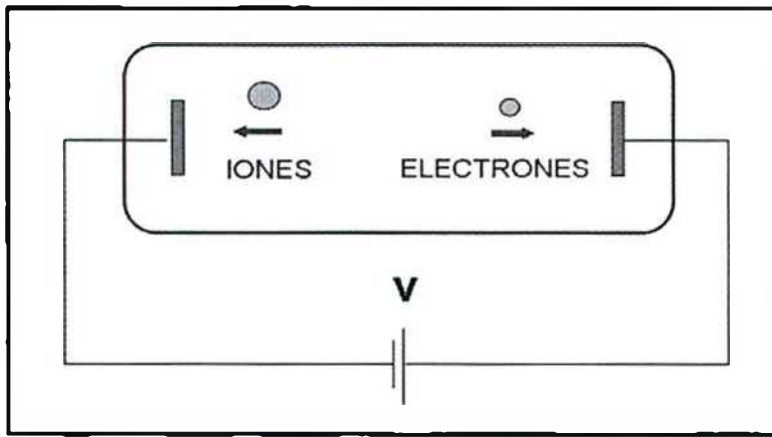


Figura 2.6. Esquema del tubo de descarga, electrodos y fuente de tensión [41].

Debido a la diferencia de potencial, las cargas son aceleradas hacia los electrodos, al alcanzarlos generan una corriente eléctrica prácticamente indetectable en el circuito externo. Si se aumenta la tensión, los electrones creados por la radiación cósmica pueden alcanzar energías cinéticas suficientes como para que ellos mismos, por colisión con otras moléculas del gas, produzcan iones y, en esta situación, los valores de corriente aumentan. Se denomina descarga negra de Townsend por no observarse emisión de luz (Figura 2.7).

Si se aumenta el potencial a centenas de voltios, llega un momento en que los iones positivos, al descargarse sobre el cátodo, producen la emisión de electrones, aumenta la corriente, los iones se aceleran y también ionizan el gas, el que se ilumina total o parcialmente, produciendo su ruptura dieléctrica, es decir, se ha convertido en un conductor. La corriente eléctrica en el circuito aumenta bruscamente, y la descarga se hace autosostenida (el número de electrones generados y perdidos es el mismo). Si la resistencia interna de la fuente de tensión es elevada, la corriente está limitada y se establece una descarga glow (Figura 2.7). En cambio si la resistencia es baja, la corriente resultante de la descarga puede alcanzar valores elevados convirtiéndose la misma en un arco eléctrico [41]–[43]. La descarga glow es una descarga autosostenida en la cual los electrones son emitidos principalmente por bombardeo iónico del cátodo. Los parámetros típicos de una descarga glow en un tubo con una longitud de 10-100 cm son: tensión 100-1000 V, corriente de 10^{-4} - 10^{-1} A, presión 10^{-2} - 10^2 Torr, $n_e = 10^9$ - 10^{11} cm $^{-3}$, T_e 1-2 eV, $T_i \sim$ ambiente [44].

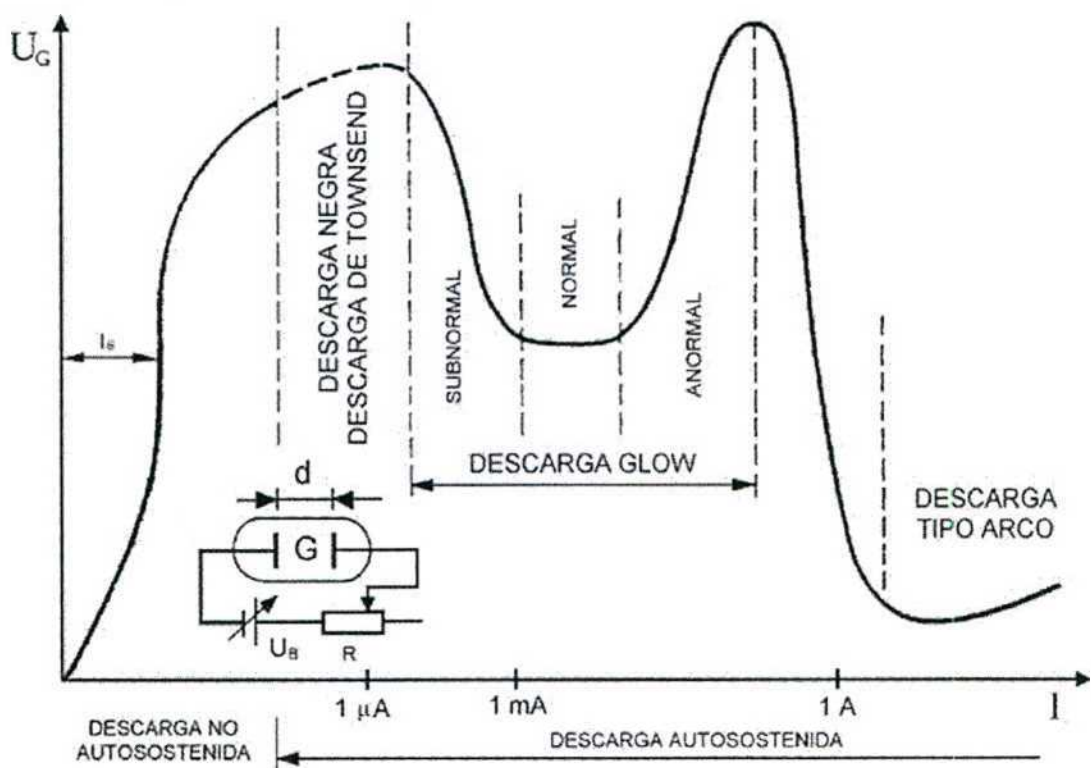


Figura 2.7. Modos de descarga en una curva tensión-corriente [41].

En este tipo de descarga se pueden distinguir distintas zonas como se muestra en la Figura 2.8.

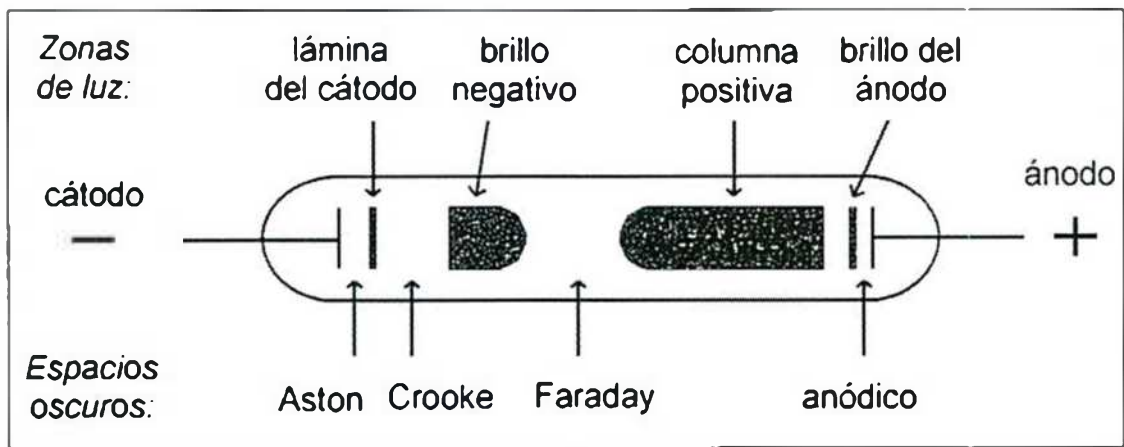


Figura 2.8. Regiones de la descarga tipo glow entre electrodos planos y paralelos [41].

Región catódica: en ella se presentan entre otras zonas una **lámina** adyacente al cátodo donde se produce la excitación del gas y el impacto de iones, un **espacio oscuro** donde se produce casi toda la caída de tensión, el campo eléctrico es muy intenso y acelera los iones hacia el cátodo (por lo que se produce una corriente iónica) y la densidad electrónica es muy baja. Estas características se observan en la Figura 2.9.

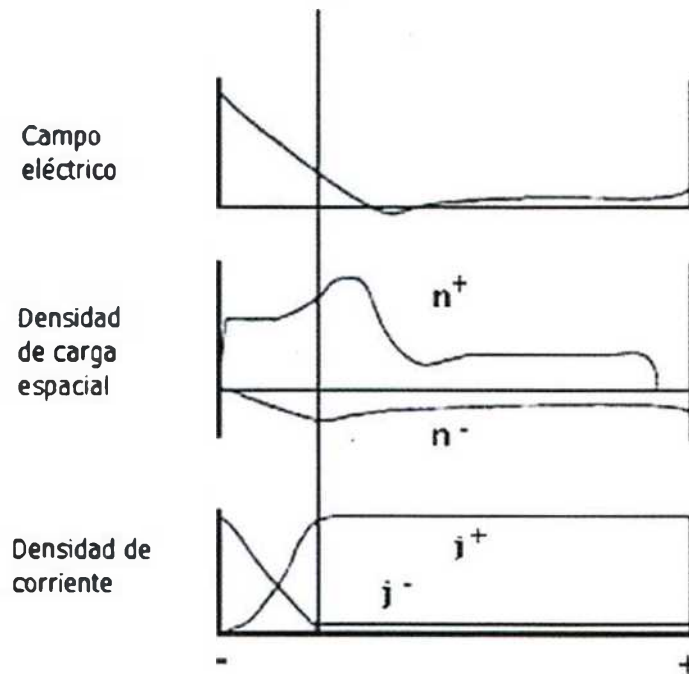


Figura 2.9. Gráficos de densidad de corriente, campo eléctrico, densidad de carga en la región catódica de la descarga glow [44].

También hay una región llamada de **brillo negativo** con un alto grado de excitación que produce luz intensa (zona de brillo más intenso) con un campo eléctrico pequeño, baja ionización y presencia de electrones térmicos.

Columna positiva: es la zona de plasma que conecta eléctricamente el ánodo con el resto de la descarga, presenta una leve caída de potencial.

Lámina del ánodo: presenta las características típicas de la lámina de Debye. Es una zona bastante brillante y transfiere corriente desde la descarga a un circuito externo [44]–[47].

En la descarga glow, Figura 2.7, se distinguen tres regiones: la subnormal, normal y la anormal.

En la región subnormal la descarga está comenzando y sólo se observa una luz muy difusa, en la región normal la lámina glow cubre la pieza de trabajo, pero su espesor está determinado por la presión y por la tensión de proceso. En la zona anormal, la descarga cubre uniformemente la superficie de trabajo siguiendo el perfil geométrico de la pieza y se debe ajustar la presión para asegurar la penetración en agujeros y cavidades. En esta región se realiza la nitruración iónica (que se explicará en el punto 2.2.2.1), porque la descarga tiene las condiciones ideales, existe una relación lineal entre la tensión y la corriente (se cumple la ley de Ohm) lo cual facilita el manejo de los parámetros [43].

De todo lo anteriormente desarrollado puede mencionarse que el uso de plasma en los tratamientos de superficie presenta dos características fundamentales [41]:

- **Bombardeo iónico:** tiene como consecuencias limpieza del sustrato antes y durante el proceso, aporte de energía térmica que aumenta la movilidad de las especies depositadas y favorece su difusión. En el caso de recubrimientos influye en la solidez del recubrimiento y mejora su adherencia.

- Activación de especies: debido al estado de no equilibrio termodinámico, aunque la temperatura de los iones se mantenga baja, los electrones al tener menor masa tienen velocidad, temperatura y energía alta y por colisiones con otras especies favorecen las reacciones químicas que de otro modo requerirían elevadas temperaturas.

De estas características se desprenden múltiples ventajas, entre ellas:

- Control del proceso mediante parámetros eléctricos e hidrodinámicos.
- Menores temperaturas de proceso y, en consecuencia, aumento del rango de materiales tratables.
- Menor tiempo de proceso y ahorro de energía.
- Ausencia de residuos.

Los tratamientos asistidos por plasma se pueden clasificar, de acuerdo al tipo de plasma que utilizan en dos técnicas: las que emplean plasmas térmicos o de alta densidad, y las que emplean plasmas de baja densidad, como se observa en la Figura 2.10.

En estos últimos están incluidos las técnicas de recubrimientos, es decir, la deposición de una película diferenciada sobre el sustrato como son PVD (deposición física en fase vapor) y CVD (deposición química en fase vapor), y las de modificación superficial mediante la difusión de elementos químicos que quedan en solución o forman compuestos como nitruración, nitrocarburación, carburación o borado iónicos. Estos procesos se denominan procesos termoquímicos de difusión asistidos por plasma [41].

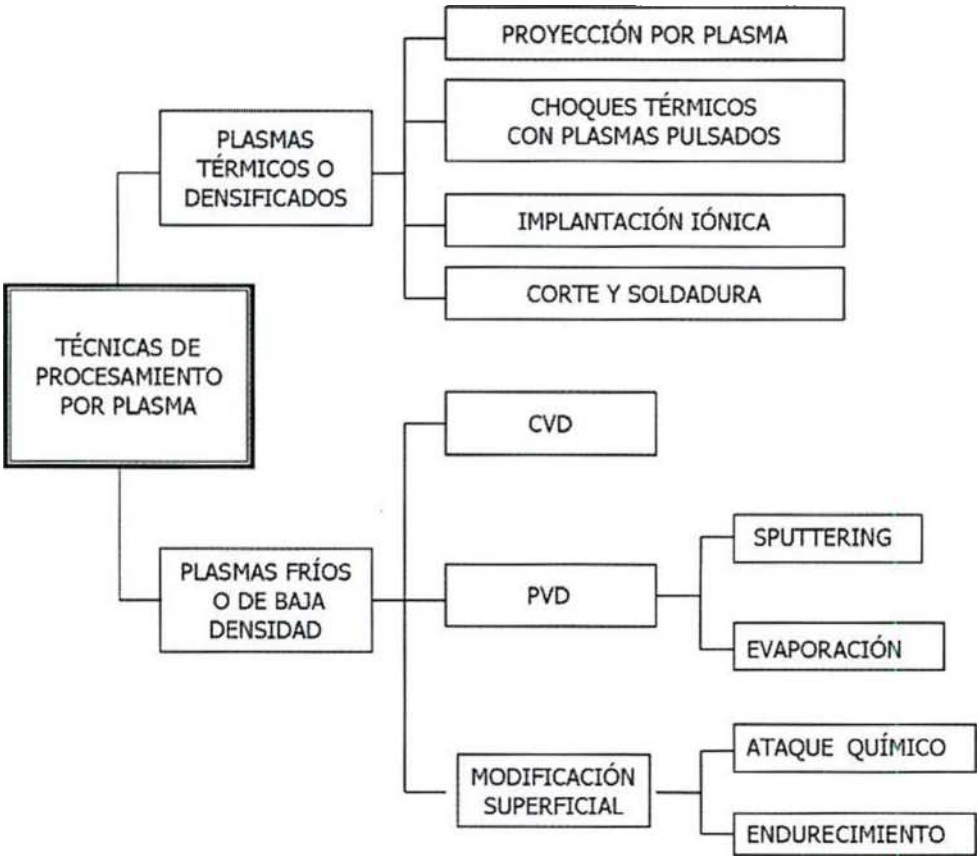


Figura 2.10. Técnicas de procesamiento superficial por plasma [41].

Para llevar a cabo los procesos asistidos por plasma, se requiere básicamente el equipamiento que se detalla a continuación [41]:

- Sistema de bombeo: presiones de base $< 10^{-3}$ mbar y $< 10^{-6}$ mbar según el proceso, sistemas de evacuación con velocidad de bombeo apropiada para alcanzar la presión base.
- Sistema de control de gases: control de flujo másico.
- Sistema de refrigeración: para las partes del equipo que deben ser resguardadas por ejemplo o-rings, aislantes.
- Fuente de alimentación de la descarga: DC, RF, arco, etc.

2.2.2 Procesos termoquímicos de difusión asistidos por plasma

Este concepto engloba los procesos que modifican las capas de superficie del material mediante la difusión de elementos como carbono, nitrógeno, oxígeno y boro que quedarán en solución sólida o formarán compuestos, sin que se afecten sus propiedades estructurales. Estos procesos producen un cambio de composición química de la superficie el cual tiene lugar en un rango determinado de temperatura y luego de cierto tiempo de proceso [48].

En el caso de las tecnologías asistidas por plasma, éste aporta los elementos que difunden en el material. La configuración eléctrica para estos procesos es de tipo diodo, donde la pieza a tratar se coloca en el cátodo o actúa como él, y enfrente, como otro electrodo, o a su alrededor, pudiendo ser la misma cámara, se encuentra el ánodo, colocado a potencial de tierra. El cátodo está a potencial negativo, así los iones del plasma son atraídos hacia él (ver Figura 2.11). El plasma se genera en el reactor a baja presión en una mezcla de gases puros (N_2 , H_2 , Ar, CO_2 , CH_4) a través de la aplicación de una diferencia de potencial; en pocos segundos, la descarga se "enciende" y el plasma es visible a simple vista, cubriendo las superficies a tratar.

El calentamiento de la pieza se produce por efecto Joule, debido a la circulación de corriente por la pieza y el impacto de iones sobre la superficie. Además, se puede aportar un calentamiento auxiliar mediante resistencias calefactoras [41], [49].

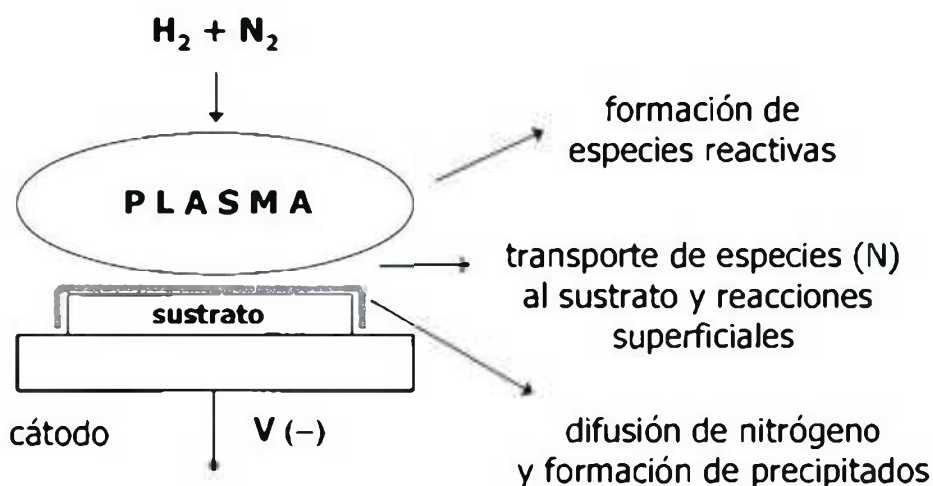


Figura 2.11. Esquema del proceso termoquímico asistido por plasma [41].

Como se observa en la Figura 2.11, en este tipo de procesos pueden distinguirse tres etapas fundamentales: disociación que permite la formación de las especies reactivas, posteriormente se produce la adsorción de estas especies al sustrato y seguidamente su difusión y formación de compuestos. La profundidad y el perfil de difusión es función de la relación temperatura-tiempo, el material y del coeficiente de difusión.

Las variables que controlan el proceso y determinan los resultados son: porcentajes parciales de gases, flujo de gases, presión de trabajo, tensión aplicada, frecuencia y tiempo activo si es pulsada, densidad de corriente, tiempo de proceso y temperatura de trabajo [41], [49].

En los procesos con configuración tipo diodo, se utilizan descargas DC y descargas DC pulsadas. En estas últimas si bien la corriente y el voltaje son de valor constante, no son suministrados en forma continua por el generador, sino que son regularmente interrumpidos, por eso se denomina pulsada. En un tiempo la tensión permanece constante, tiempo "on", en otro subsiguiente la tensión es cero, tiempo "off". La duración del pulso, tiempo "on", así como la del tiempo "off", pueden ser fijadas libremente e independientemente una de otra [41]. Este tipo de descarga tiene ciertas ventajas con respecto a la descarga DC que se detallan a continuación [50]:

Tabla 2.2. Comparación entre la descarga DC y DC pulsada [50].

Descarga DC pulsada	Descarga DC
Mínima pérdida de energía por refrigeración. Ahorro de energía al optimizar el tratamiento porque el proceso de difusión continúa en el tiempo off y se siguen produciendo especies activas debido a algunas moléculas excitadas de vida metaestable.	Grandes pérdidas de energía por refrigeración
Homogeneidad de la temperatura en la zona de carga (poca diferencia de temperatura entre la carga y la pared de la cámara), lo cual permite la utilización completa de la zona de carga.	Alto gradiente de temperatura entre la carga y la pared de la cámara (existen zonas de sobrecalentamiento en la cámara que no pueden ser utilizadas)
Los parámetros del plasma son independientes de la densidad de carga. Gran capacidad de control del proceso.	Los resultados del tratamiento dependen de la densidad de carga y los parámetros del plasma están vinculados con la regulación de la temperatura
Disminuye el riesgo de arcos eléctricos	La formación de arcos siempre es posible y tiene que ser interrumpido inmediatamente.
Favorece la penetración del plasma en formas irregulares	La penetración del plasma en formas irregulares es limitada.

2.2.2.1 Nitruración iónica

Es el primero de los procesos asistidos por plasma que ingresó al mercado, y es el que se realiza a menor temperatura. Es un método de endurecimiento superficial que utiliza la tecnología asistida por plasma para introducir nitrógeno elemental a la superficie de la pieza metálica para la subsecuente difusión dentro del material.

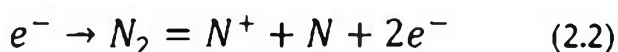
El gas de trabajo es una mezcla de H_2 - N_2 , algunos utilizan también NH_3 , y el objetivo es introducir N al material proveniente de distintas especies activas que se producen en el plasma entre ellas: N^+ (ion nitrógeno), N_2^+ (nitrógeno molecular ionizado). Estas especies activas son aceleradas por el campo eléctrico hacia el cátodo que se encuentra a potencial negativo; estos iones colisionan con las moléculas del gas, pierden su carga positiva y alcanzan la superficie de la pieza como átomos N y se difunden por temperatura hacia el interior del material siempre que exista un gradiente de composición química [41], [48], [49]. Además, debido a la energía cinética que poseen las especies activas que bombardean la superficie, se produce un efecto de sputtering o limpieza superficial.

Si bien el nitrógeno es el elemento que se pretende difundir para modificar la superficie, la presencia de hidrógeno aumenta la eficiencia del proceso, mejora la difusión de nitrógeno, debido a que es un reductor químico del oxígeno, elimina y evita la formación de óxidos [51].

En un material ferrítico como un acero de baja o media aleación, la superficie endurecida por nitruración consta de dos zonas bien diferenciadas. En la superficie se distingue la capa de compuestos, también conocida como capa blanca por el color con el que se ve después del ataque con nital. Está formada por dos fases conocidas como γ' que son nitruros del tipo Fe_4N (fase) y ϵ que son nitruros del tipo $Fe_{2,3}N$. La concentración de cada fase depende de la composición química del acero, primariamente de la concentración de carbono y del potencial de nitrógeno. Mientras más alto sea el contenido de carbono en el acero más crece la fase ϵ . Su espesor depende del tratamiento y su duración, y puede variar entre unos pocos a unas decenas de micrones. Presenta una dureza muy superior a la del material base, otorgando una mayor resistencia al desgaste, aunque también es frágil y puede desprenderse en determinadas condiciones de servicio. Inmediatamente debajo de la zona de compuestos se encuentra la zona de difusión formada por precipitados de nitruros de los aleantes (Al, Cr, V, W) en una matriz de hierro donde también hay nitrógeno en solución. El espesor de la zona de difusión depende del gradiente de concentración de nitrógeno, relación tiempo-temperatura y la composición química del material, pudiendo extenderse a cien micrones o más y no tiene una interfase brusca con el material base, sino que es un área donde la dureza va decreciendo progresivamente hasta alcanzar la del material base. Otorga una dureza en profundidad, mejorando la resistencia al desgaste y a la fatiga, debido a tensiones de compresión generadas en la superficie [41], [42], [48], [49].

Durante la nitruración, ocurren diferentes reacciones fisicoquímicas sobre la superficie del material tratado, se han propuesto diferentes modelos para explicar los mecanismos, entre ellos el de Koelbel (Figura 2.12) que a continuación se describe [43], [51]:

- Los electrones producen átomos de nitrógeno neutro e ionizado



- Por sputtering de los iones N^+ se remueven de la superficie átomos de hierro y otros contaminantes. La remoción de contaminantes (limpieza a nivel atómico) permite la difusión de nitrógeno.
- Se inicia la formación de la capa como resultado de la unión de los átomos reactivos de N con los átomos de hierro obtenidos por sputtering, formando (FeN) .

- Posteriormente estos nitruros se depositan sobre la superficie y son condensados a la temperatura de tratamiento.
- Como en esas condiciones los nitruros (FeN) son inestables, comienzan a descomponerse en la superficie de trabajo dando origen a los nitruros ϵ , γ' y liberando átomos de nitrógeno que difunden o vuelven al plasma.

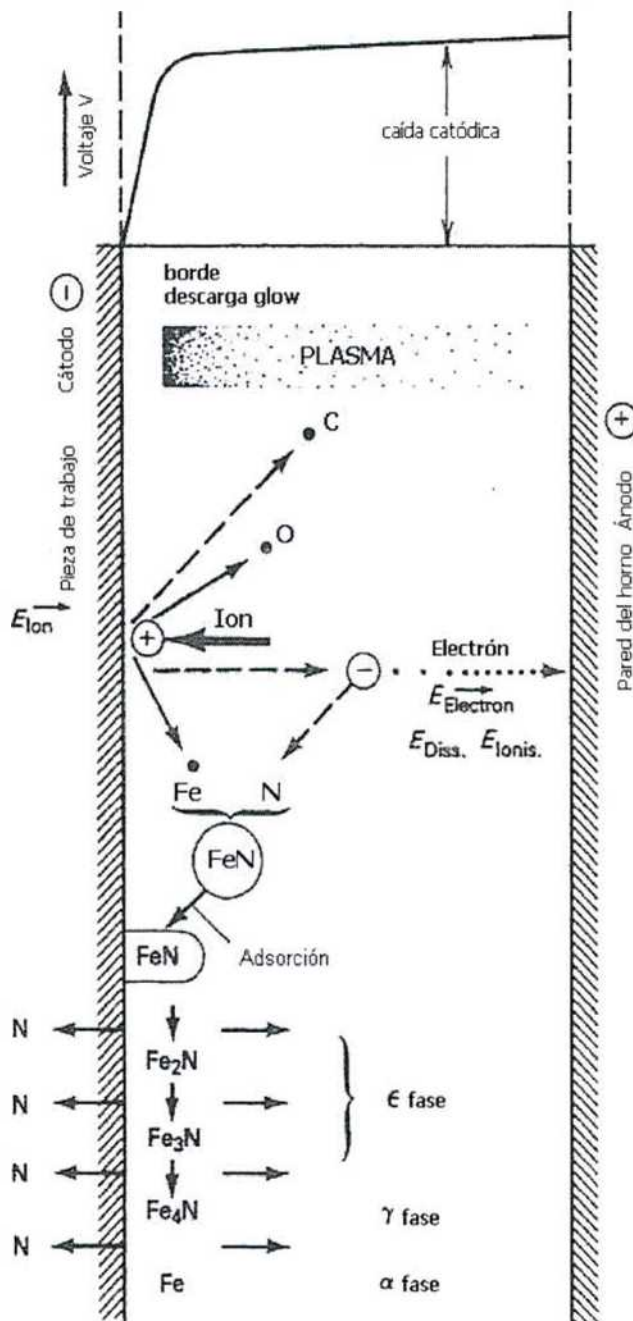
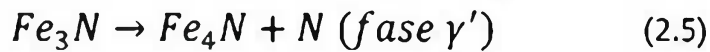
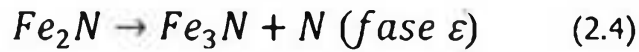
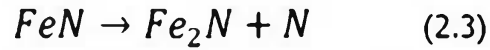


Figura 2.12. Mecanismos de nitruración por descarga glow (modelo de Koelbel) [43].

Si bien se pueden nitrurar diferentes aceros, para obtener resultados óptimos se deben tener en cuenta la composición y condición (tratamiento térmico previo) del material.

En cuanto a la composición es importante la presencia de aleantes que favorezcan la formación de nitruros, como: aluminio, cromo, vanadio y molibdeno. También es conveniente que el contenido de carbono sea bajo para evitar la formación de carburos.

Además, la mejor condición para nitrurar del acero es en estado templado y revenido, a la dureza apropiada ya que la estructura es más homogénea que en estado normalizado o recocido, permitiendo obtener una capa nitrurada de mejor calidad [49].

En el caso de la nitruración de aceros inoxidables, se deben ajustar los parámetros de proceso para que se forme una capa con nitrógeno en solución supersaturada, seguida de una zona de difusión, y evitar la precipitación de nitruros de cromo, lo cual disminuye la cantidad de cromo libre y, consecuentemente, su resistencia a la corrosión. Otro punto importante a considerar en el tratamiento de estos aceros es el proceso de sputtering que se realiza previo a la nitruración en un plasma de hidrógeno y argón, que elimina el óxido pasivante y permite la difusión de nitrógeno de manera más eficaz durante la nitruración, además remueve contaminantes de la superficie. Esta mezcla de gases de argón e hidrógeno combina las propiedades de remoción mecánica del argón y el efecto químico reductor del hidrógeno [41], [51].

Entre las ventajas de la nitruración iónica con respecto al método tradicional de nitruración gaseosa pueden mencionarse [41], [49]:

- se puede aplicar a bajas temperaturas (350 °C), con calentamiento adicional si fuera necesario, a velocidad controlada y a presión sub-atmosférica (conocido como bajo vacío), lo que reduce al máximo la distorsión y el cambio dimensional
- al trabajar a menor temperatura que el método tradicional, se puede aplicar a un rango más amplio de materiales susceptibles de ablandamiento a temperaturas mayores
- la nitruración iónica se puede aplicar si fuera necesario, parcialmente sobre una pieza, usando simplemente una máscara metálica reutilizable
- la nitruración iónica es la única que puede aplicarse a aceros inoxidables austeníticos sin alterar su resistencia a la corrosión
- el control preciso de las variables: temperatura, tiempo, presión de gas, composición química del plasma, potencial de aceleración de los iones, permite controlar la metalurgia física de la superficie, obtener las capas de compuestos y difusión del espesor y estructura adecuada, optimizando el proceso para cada material y aplicación
- el plasma puede penetrar en ranuras, agujeros, espacio entre dientes de engranajes, entre otros y copiar geometrías complejas, lo que permite obtener capas homogéneas y uniformes.

2.2.2.2 Oxidación asistida por plasma

Es un tratamiento termoquímico en el cual se aporta oxígeno. Se lleva a cabo en un amplio rango de temperaturas usando diferentes gases como una mezcla de oxígeno e hidrógeno, vapor de agua, aire puro, dióxido de carbono, entre otros.

Durante la oxidación se forma una capa fina de un espesor de 0,2-2 μm constituida por magnetita (Fe_3O_4) que es una fase adherente, compacta y densa, que mejora significativamente la resistencia a la corrosión y disminuye el coeficiente de fricción. Se debe evitar la formación de la hematita (Fe_2O_3) que es porosa y frágil [52]–[55].

La oxidación por plasma no es un proceso que se aplique solo, sino más bien después del tratamiento de nitruración o nitrocarburo de los aceros y, en este caso, se la denomina post oxidación. El hecho de realizarse la oxidación sobre la capa nitrurada o nitrocarburo, se debe a que el óxido crece mejor a partir de los nitruros que de la ferrita y, además, como la difusión de oxígeno es más lenta en la superficie del acero que en la superficie tratada, resulta una concentración de oxígeno mayor en la superficie lo cual favorece la formación de la fase hematita (de mayor contenido de oxígeno) en lugar de la fase magnetita [52].

Se han propuesto algunos modelos para explicar la formación de la capa de óxido a partir de la capa nitrocarburo o nitrurada, uno de ellos es el que se muestra en la Figura 2.13.

Durante la post oxidación, por sputtering de O^+ se liberan partículas de Fe_xN . Estas partículas absorben átomos de oxígeno física y químicamente en la atmósfera del plasma. Inicialmente se forman partículas de $Fe(O,N)$ y, posteriormente, los átomos de nitrógeno son liberados para dar origen a los óxidos [52].

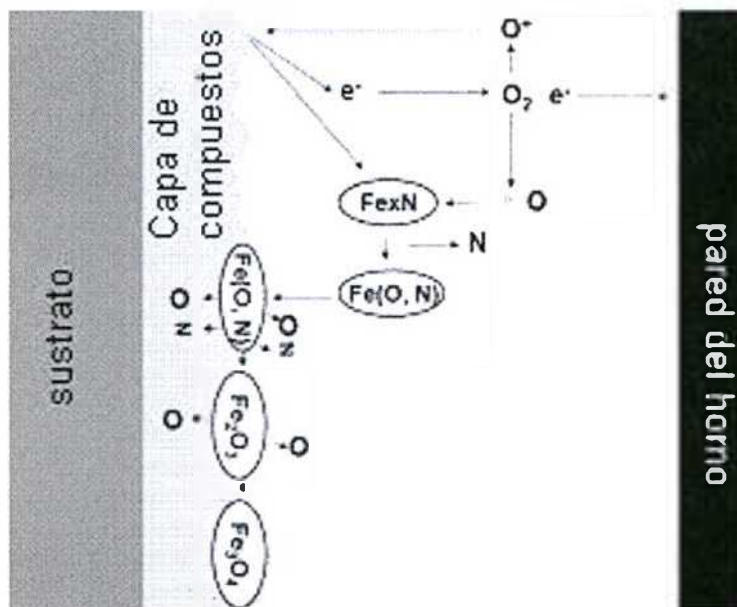


Figura 2.13. Modelo para los mecanismos de post-oxidación, traducido de [52].

De acuerdo a diferentes estudios, es más probable que se forme la fase magnetita cuando la capa previa está compuesta de la fase ϵ y no de la fase γ' . Esto puede ser debido a que la fase ϵ absorbe más oxígeno dejando una menor concentración de oxígeno superficial, lo cual favorece la formación de la magnetita [55].

También se ha determinado que para lograr una capa adherente es necesario ajustar los parámetros de temperatura y tiempo en el proceso de oxidación. Una temperatura demasiado alta o un tiempo demasiado largo resulta en exfoliación de la capa de óxido [56].

Las capas de óxidos sobre los componentes de acero están creciendo en importancia en ingeniería debido a que ofrecen múltiples ventajas como [50]:

- Ofrecen excepcional protección contra la corrosión
- Mejoran la resistencia al desgaste

- Mejoran el comportamiento a la fricción, baja el coeficiente de fricción.
- Mejora la apariencia de la superficie con un color gris oscuro a negro

Hay empresas que han desarrollado procesos de nitruración más oxidación, o de nitrocarburation más oxidación, entre ellas pueden mencionarse la empresa Rübigen GmbH & Co KG que desarrolló y patentó el proceso Plasox®, que consiste en nitruración seguido de oxidación [57], y la empresa Sulzer-Metco desarrolló el proceso Ionit-Ox® que combina la nitrocarburation y la oxidación [58].

En el caso de los aceros inoxidables, cuando son expuestos a una atmósfera con oxígeno, dependiendo de su composición y de las condiciones de oxidación como temperatura, tiempo y composición de la atmósfera oxidante, se forma una capa constituida por óxidos de hierro o de cromo o una mezcla de ambos, o una doble capa con una región exterior de óxidos de hierro y una interior de óxidos de cromo [59]–[61]. También la presencia de vapor de agua en la atmósfera oxidante influye en la formación de la capa de óxido. La exposición de aleaciones de Fe-Cr a una mezcla O_2/H_2O a una temperatura de 500-900 °C puede resultar en la reducción del óxido de cromo por evaporación de las especies de cromo y conducir a la nucleación de óxidos ricos en hierro [62] .

2.2.3 Recubrimientos

La deposición de recubrimientos o películas delgadas incluye la formación (nucleación y crecimiento) de capas diferenciadas del sustrato mediante diferentes técnicas. El objetivo es depositar películas con estructura y propiedades diferentes al material base para lograr determinadas propiedades en la superficie sin afectar las propiedades másicas o estructurales.

En la deposición de películas delgadas se debe tener en cuenta los requerimientos de las mismas, como: dureza, coeficiente de fricción bajo, inercia química, de la interfase (adhesión, ligadura, resistencia mecánica) y del sustrato (tenacidad, resistencia, baja densidad, mantenimiento de la forma) [41].

Las tecnologías asistidas por plasma para la producción de películas delgadas tienen ventajas como [48]:

- Alta velocidad de deposición
- Procesamiento continuo y de alta velocidad
- Bajo costo
- Mayor área de procesamiento
- Mejor adherencia
- Alta calidad, control del proceso.
- Conciencia ambiental
- Baja temperatura de proceso

Se utilizan diferentes técnicas para la deposición de los recubrimientos, las más extendidas son: PAPVD (Plasma-Assisted Physical Vapour Deposition, es decir, deposición física en fase vapor) y PACVD (Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition, es decir, deposición química en fase vapor).

La diferencia entre PAPVD y PACVD está dada fundamentalmente en el mecanismo para generar y transportar el vapor del material y la forma en que luego es depositado sobre el sustrato [41].

2.2.3.1 PAPVD

En el proceso PVD se extraen las especies de un material llamado blanco (Figura 2.14) y se depositan sobre el sustrato [41], [48].



Figura 2.14. Esquema del proceso PAPVD [41].

En relación con las técnicas PAPVD se distinguen dos clases de procesos según la forma en que se obtienen las especies a depositar: por evaporación o por sputtering.

Por evaporación: un haz de electrones funde el material que será luego depositado al condensarse sobre el sustrato para formar una película (se forma un plasma entre el crisol y el sustrato). Existen dos procesos donde las especies se obtienen por evaporación pero tienen algunas características diferentes en cuanto a la forma de deposición.

El ion plating, donde el sustrato se coloca a potencial negativo para acelerar los iones del blanco hacia él, favoreciendo la formación de un film más compacto (se produce limpieza y deposición simultáneas).

El PVD por arco utiliza descargas tipo arco donde los electrones se generan desde un cátodo caliente. A baja presión el arco se forma en zonas microscópicas y durante nanosegundos (spots), allí el metal es evaporado, las partículas son ionizadas y aceleradas, todo en un sólo paso del proceso. Se suele trabajar a baja tensión, 20-30 V pero alta corriente, y el plasma generado sostiene la descarga.

Por sputtering: las especies son creadas arrancando mecánicamente átomos de la superficie del material llamado blanco, mediante el bombardeo con iones energéticos y no reactivos como argón, que luego serán depositadas en el sustrato para formar la película.

Las dos grandes técnicas PAPVD admiten también subclasificaciones. El PVD no reactivo, en el cual un blanco sólido de alta pureza es evaporado o bombardeado iónicamente (sputtering) y depositado sobre el sustrato sin ninguna reacción química, y el PVD reactivo donde un gas reactivo es introducido, forma un compuesto con el vapor metálico y es depositado sobre los componentes a tratar [41], [63].

Con esta técnica PAPVD se pueden obtener recubrimientos cerámicos sobre herramientas o componentes mecánicos que se caracterizan por su alta dureza (mejora la resistencia al desgaste), bajo coeficiente de fricción, son compactos (resistentes a la corrosión) y permiten aumentar la vida útil de las piezas, modificar sus propiedades estéticas, otorgan brillo y colores.

Se pueden depositar metales (Cu, Ti, Ta), óxidos (Ti_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2), nitruros (AlN, TiN).

Por ejemplo, el nitruro de titanio se caracteriza por tener elevada dureza, resistencia al desgaste y a la erosión, resistencia a la corrosión en ambientes salinos. Se utiliza en todo tipo de herramientas de corte, como barrera de difusión en semiconductores entre Si y Al o entre Si y Ag, en joyería, para multicapas con TiC y TiAlN.

El carburo de titanio tiene alta dureza, es refractario con una temperatura de fusión de 3250 °C y es térmicamente estable, resistente a la mayoría de los agentes químicos pero no a la oxidación, resistente al desgaste. Se utiliza en recubrimientos de herramientas, matricería y piezas sujetas a desgaste severo erosivo y abrasivo.

El óxido de titanio tiene excelentes propiedades a alta temperatura, alta resistividad eléctrica, transparencia óptica, alto índice de refracción, es inerte químicamente y biocompatible. Se usa como recubrimiento óptico, en guías de onda ópticas, celdas fotovoltaicas y dieléctrico de capacitores, sensores de gases e implantes médicos [11], [64].

2.2.3.2 PACVD

La deposición química en fase vapor consiste en la formación de una película sólida sobre una superficie, a partir de la reacción química de especies en la fase gaseosa. Es una técnica que se ha extendido rápidamente desde sus orígenes, debido a algunas ventajas importantes como la versatilidad para depositar gran cantidad de elementos y compuestos, y la posibilidad de lograr estructuras multicapas y gradientes de concentración con gran exactitud. Además, las técnicas CVD asistidas por plasma permiten operar a bajas temperaturas, debido al reemplazo de la energía térmica utilizada en los CVD térmicos por energía eléctrica [41], [48].

En el proceso de CVD, los gases utilizados como precursores para la síntesis y deposición de las películas, pasan por diferentes etapas que se detallan a continuación [41], [63]–[65]:

- Transporte de los gases a reaccionar a la zona de deposición
- Transporte de los reactivos a la superficie del sustrato
- Adsorción de los reactivos en la superficie del sustrato
- Reacciones físico químicas que llevan a la formación de la película y otros productos de reacción
- Desorción de esos últimos
- Transporte de esos productos de la reacción a la corriente gaseosa
- Transporte de esos productos fuera de la zona de deposición y de la cámara de reacción

En los procesos PACVD, una fracción de los gases precursores se disocia y se excita por impacto electrónico en el plasma creando las especies reactivas que pasan por las distintas etapas (a partir de la segunda) junto con el resto de los gases precursores que tienen una velocidad de reacción y deposición mucho menor. Esto se debe a que la energía de activación para la reacción a partir de los gases precursores es mayor que para las especies reactivas y la probabilidad de adsorción en la superficie es mucho menor. Por esta razón no se necesitan altas temperaturas en este tipo de procesos.

Además los iones presentes en el plasma bombardean la superficie del sustrato, modifican la cinética de la deposición, rompen ligaduras débiles de especies reactivas adsorbidas, favorecen la migración sobre la superficie de átomos adsorbidos, eliminan contaminantes antes y durante la reacción. En algunos casos, la energía de los iones que bombardean el sustrato puede afectar la calidad de la película, por lo cual hay que seleccionar la energía adecuada de los iones para cada aplicación específica.

El principio operativo del proceso PACVD se esquematiza en la Figura 2.15. La superficie es calefaccionada adicionalmente en forma resistiva para promover las reacciones (acelerar el proceso) y mejorar las propiedades del film depositado [41], [64].

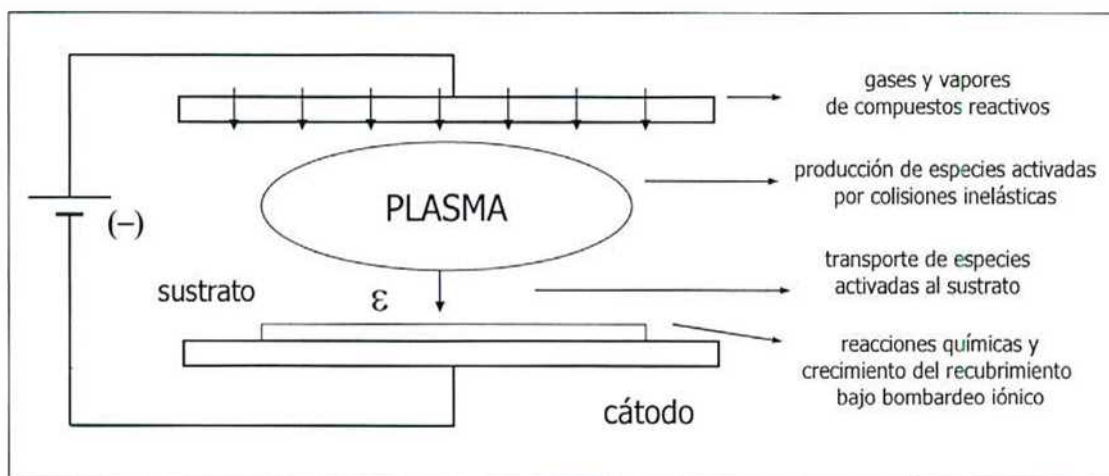


Figura 2.15. Esquema del proceso PACVD [41].

En este proceso hay diferentes parámetros que influyen, algunos están vinculados al plasma y a su generación como la mezcla de gases, el flujo de gases, presión total, la tensión, la energía, la geometría del reactor (la forma de los electrodos) y otros están relacionados al sustrato como temperatura y potencial de la superficie, forma y morfología de la superficie, situación del sustrato respecto al flujo de gases [66].

En el proceso de PACVD se pueden utilizar diferentes tipos de descargas para generar el plasma como DC, DC pulsada, RF, microondas.

Cada tipo de descarga tiene sus ventajas y desventajas en la deposición de películas, la elección de una u otra depende del uso final del depósito. Por ejemplo, para aplicaciones ópticas y electrónicas, donde la pureza de la fase es críticamente importante, el CVD por microondas es considerado más adecuado. En cambio piezas a granel de diamante policristalino para aplicaciones térmicas son más fácilmente fabricadas usando métodos de alta velocidad de deposición tales como DC o RF [65].

En los procesos PACVD pueden distinguirse PACVD directo o remoto, según que todos los constituyentes de la mezcla gaseosa estén simultáneamente excitados por el plasma o no respectivamente. En el PACVD remoto se reduce el calentamiento del sustrato y es posible un mejor control de la estequiometría del recubrimiento. Por definición, todos los procesos PACVD son reactivos.

El reactor para CVD remoto consiste en dos regiones la de generación del plasma y la de deposición, para evitar el daño por radiación y reducir la contaminación con reacciones laterales indeseables en la fase gaseosa. En una región, el plasma es generado y en otra, el precursor metal orgánico es introducido, mezclado con especies reactivas generadas en la zona del plasma; y se depositan materiales sólidos. En los procesos CVD remotos no hay daño del sustrato (ningún ión toca la pieza a tratar), están dominados por la química neutra, son más fáciles de controlar y caracterizar, pueden operar a bajas temperaturas (150-450 °C).

En cambio, en los sistemas PACVD directos, el sustrato se coloca en contacto directo con el plasma, esto expone al mismo a iones energéticos y radiación ultravioleta, lo cual puede causar agujeros (“pinholes”) y defectos en el film.

La Figura 2.16, muestra un diagrama de los dos tipos de procesos PACVD, directo y remoto. En el CVD remoto el oxígeno fue excitado en la región del plasma y el silano (que se utiliza como gas precursor de silicio, por ejemplo) fue introducido en la región inferior [41], [64], [67]. Allí reacciona con las especies activas de oxígeno, generadas en el plasma formado en la parte superior, y forman óxido de silicio que se deposita sobre el sustrato.

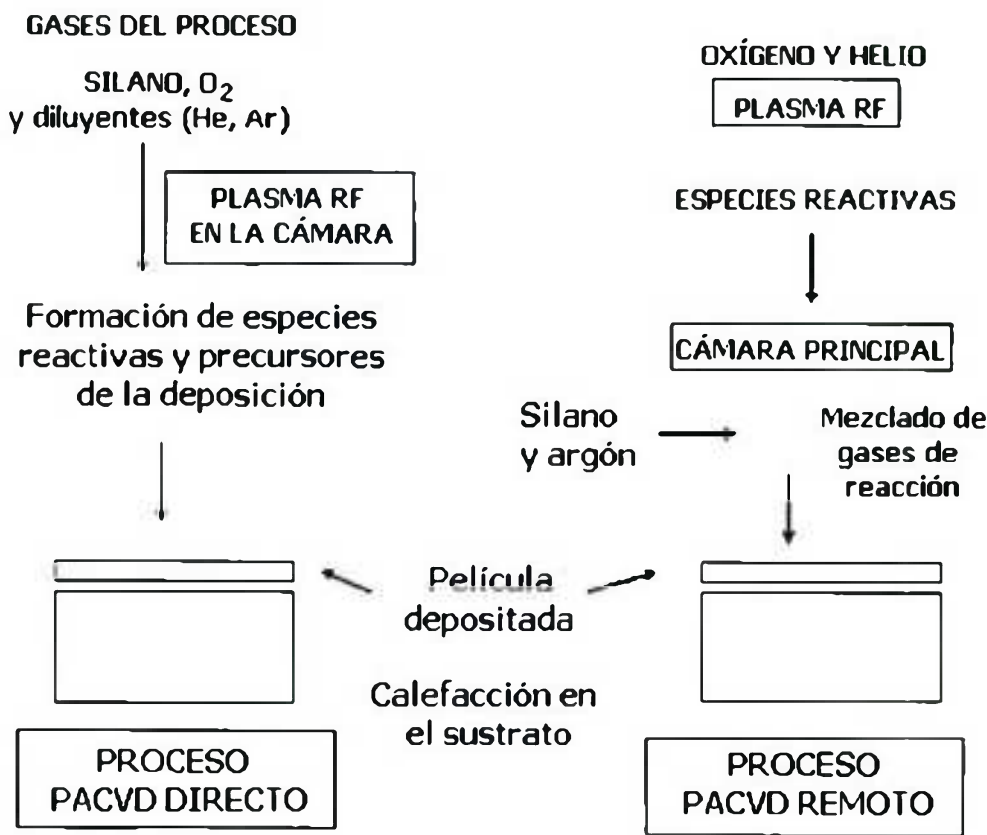


Figura 2.16. Esquema del proceso PACVD directo y remoto [41].

Formación de películas delgadas

El proceso de formación de las películas se produce en distintas etapas como se muestra en la Figura 2.17 y se detallan seguidamente.

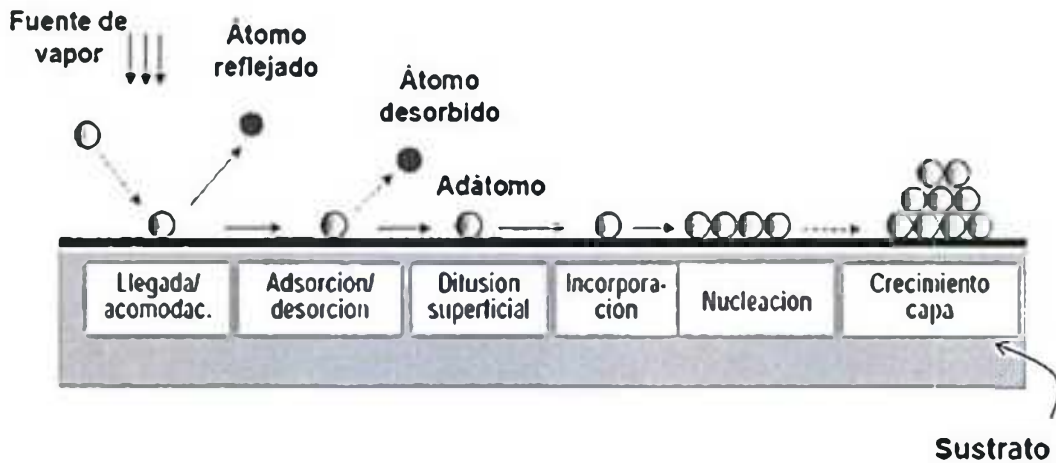


Figura 2.17. Formación de películas delgadas [68].

- Llegada de las partículas a la superficie: las partículas que pueden ser radicales libres, moléculas, iones llegan al sustrato, se produce la neutralización de los iones y la emisión de iones secundarios. Las moléculas iónicas o neutras que impacten con energía mayor que la energía de ligadura molecular, pueden fragmentarse en átomos con la posibilidad de ser reflejados. También, algunas partículas pesadas con energías superiores a 20-30 eV pueden producir sputtering en la superficie.
- Adsorción/desorción de los átomos sobre la superficie: la adsorción que es la reacción de una molécula con la superficie, puede ser física o química. La adsorción física es debida a las fuerzas atractivas débiles de Van del Waals entre los átomos o moléculas y la superficie, y la adsorción química es producida por enlaces químicos entre los átomos o moléculas y la superficie. Para que las partículas puedan ser adsorbidas, deben perder suficiente energía en la colisión para quedar atrapadas en el pozo de energía potencial de adsorción. También se produce el proceso inverso que es la desorción.
- Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie: permite la formación de clusters que al interactuar con otros átomos forman islas. En esta etapa es importante considerar la movilidad superficial de los átomos y se define el coeficiente de difusión superficial (D) que está relacionado con el pasaje de un átomo adsorbido de una posición en la estructura cristalina a la posición adyacente como:

$$D = a^2 v \quad (2.6)$$

a : es la distancia entre dos posiciones adyacentes

v : es la probabilidad de ese proceso

$$v \propto \exp(-V/kT) \quad (2.7)$$

V es la energía potencial del proceso de salto de una posición a otra, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura del sustrato. Este es un proceso térmicamente activado.

- Incorporación a la superficie: la probabilidad de que un átomo quede incorporado a la superficie después del proceso de adsorción y difusión está caracterizada por el coeficiente de pegado (sticking) α

$$\alpha = n^{\circ} \text{ de átomos incorporados} / n^{\circ} \text{ de átomos incidentes} \quad (2.8)$$

- Nucleación, con formación de agregados atómicos: la nucleación puede realizarse en forma absolutamente al azar sobre la superficie, nucleación homogénea, o puede ocurrir en lugares preferenciales, tales como vacancias, defectos o impurezas, nucleación heterogénea.

La tasa de nucleación N está dada por:

$$N = N_0 \exp(-\Delta G_n/kT) \quad (2.9)$$

Donde

N_0 : es una constante

ΔG_n : es la energía de activación para el proceso de nucleación

Los gérmenes se convierten en núcleos una vez que superan un cierto tamaño crítico (energéticamente es más favorable su crecimiento que desorción), se ponen en contacto y forman islas, las que pueden crecer con tasas de crecimiento, C

$$C = C_0 \exp(-\Delta G_g/kT) \quad (2.10)$$

C_0 : es una constante

ΔG_g : es la energía libre de crecimiento

- Crecimiento de la película continua: las islas crecen, se agrupan y coalescen, hasta que se produce una homogeneización (como una segunda nucleación) y se va cubriendo el sustrato, primeramente quedan agujeros y canales hasta que el recubrimiento esté cerrado y se forme una capa continua de depósito. La estructura del depósito puede ser amorfa o cristalina [41], [68], [69].

Para explicar el crecimiento de las películas se han propuesto diferentes modelos [41], [70] entre ellos pueden mencionarse los siguientes:

Islas (Volmer-Weber)

Los clusters nuclean y crecen en tres dimensiones para formar islas con espesores de varias monocapas. Esto se produce cuando los átomos están más ligados entre sí que al sustrato (Figura 2.18).

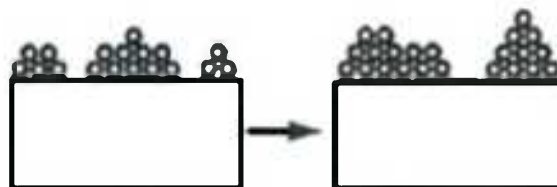


Figura 2.18. Esquema del modelo de islas (Volmer-Weber) [70].

Capas (Frank Van Der Merwe)

Se depositan monocapas en forma continua. Los clusters crecen en dos dimensiones. En este caso los átomos están más ligados al sustrato que entre sí. Una vez que es completada la primera capa se cubre con una segunda capa que está menos ligada (Figura 2.19).

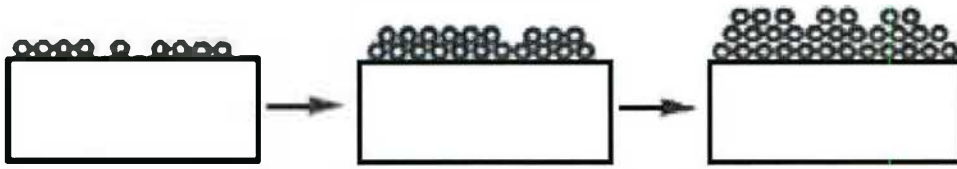


Figura 2.19. Esquema del modelo de capas (Frank Van der Merwe) [70].

Capas + islas (Stranski-Krastanov)

Es una combinación de los dos anteriores, después de que se forman una o dos monocapas, el crecimiento en capas se vuelve desfavorable y crecen islas.

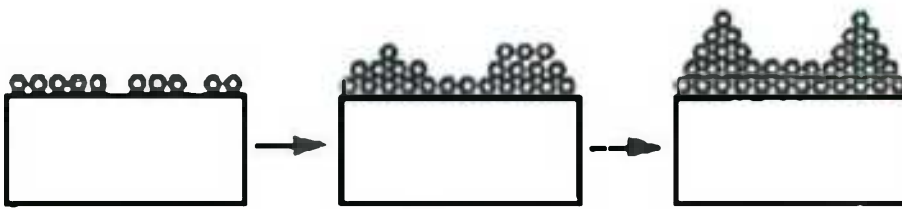


Figura 2.20. Esquema del modelo Capas + islas (Stranski-Krastanov) [70].

Con la técnica PACVD se pueden depositar diferentes películas como nitruros, carburos, óxidos y películas de diamante. Por ejemplo el nitruro de silicio se caracteriza por tener alta estabilidad térmica, inercia química, dureza, buenas propiedades dieléctricas, buena resistencia al desgaste y a la corrosión. Se utiliza en semiconductores, recubrimientos protectores contra la corrosión, materiales de máscaras para rayos X y protección de paredes de reactores termonucleares.

El carburo de tungsteno tiene elevada dureza, estabilidad química y estructural a elevadas temperaturas, resistencia a la abrasión y a la oxidación, bajo coeficiente de fricción y conductividad eléctrica semejante a los metales. Se utiliza en rodillos de la industria metal mecánica, siderúrgica, de maquinarias, y en herramientas sometidas a desgaste severo, partes para bombas, asientos de válvulas, sellos mecánicos, tapas y todo tipo de embalaje metálico.

El dióxido de silicio posee excelentes propiedades a altas temperaturas, alta resistividad eléctrica, transparencia óptica y es químicamente inerte. Se utiliza para materiales dieléctricos y protección de instrumentos ópticos contra la abrasión [11], [64].

Los recubrimientos tipo DLC ("Diamond-like carbon" o "carbono símil diamante") se caracterizan por su alta conductividad térmica, resistencia química, alta dureza, transparencia óptica, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste.

En algunos casos se pueden alcanzar algunas propiedades similares al diamante tales como la dureza, el módulo elástico y la inercia química en un film delgado,

desordenado isotrópico, sin bordes de grano y con un costo de producción más económico. Estas películas tienen numerosas aplicaciones como recubrimientos protectores en ventanas ópticas, discos de almacenamiento magnético, partes de auto, componentes hidráulicos, componentes mecánicos, recubrimientos biomédicos y dispositivos micro-electromecánicos [29], [71]–[73].

Los DLC son films de carbono amorfo hidrogenado o carbono amorfo con una fracción de uniones sp^3 que pueden ser clasificados por la cantidad de uniones sp^3 y el contenido de hidrógeno como se lista en la Tabla 2.3 [41]. Se ha observado que sus características y propiedades están estrechamente vinculadas al proceso de obtención, al porcentaje de sp^3/sp^2 y al contenido de hidrógeno [72].

Tabla 2.3. Clasificación de los films de carbono amorfo [41].

Tipo de film	Contenido de H (%)	Uniones sp^3 (%)	Dureza (HV)	Tensión compresiva (GPa)
a-C	~1	85-95	4000-13000	5-9
"Hard" a-C:H	10-40	30-60	1000-4000	1-5
"Soft" a-C:H	40-65	50-80	500-1000	0,2-1

Si se considera a todos los recubrimientos protectores, no sólo los de base carbono o DLC, éstos se pueden clasificar según su comportamiento tribológico en "hard" y "soft". Los films "soft" actúan como lubricante sólido y tienen bajo coeficiente de fricción, mientras que los recubrimientos "hard" son buenos para la protección contra el desgaste y presentan mayor durabilidad. La división entre los recubrimientos "hard" y "soft" se estima en una dureza de alrededor de 10 GPa y, por otro lado, la división entre lubricante sólido y recubrimiento antidesgaste se encuentra para un coeficiente de fricción de aproximadamente 0,3; como muestra la Figura 2.21 [29].

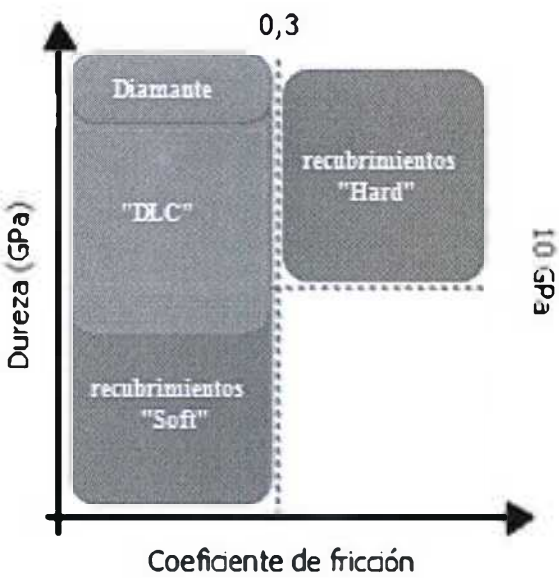


Figura 2.21. Clasificación de los films DLC en función de la dureza y el coeficiente de fricción traducido de [29].

Los recubrimientos tipo DLC pueden combinar propiedades inalcanzables para los recubrimientos soft o hard (Figura 2.21). Son duros, permitiendo así una alta resistencia al desgaste, y también presentan bajo coeficiente de fricción en el rango de 0,05- 0,2 e incluso menores en condiciones de deslizamiento.

Las diferentes clases de DLC pueden ser visualizadas en un diagrama ternario (Figura 2.22), donde se muestra la fracción de sitios en la aleación que son carbono sp^2 , carbono sp^3 o H [29].

Teniendo en cuenta este diagrama se pueden considerar:

Films a-C:H con el más alto contenido de H (40-60%): pueden contener uniones sp^3 pero la mayoría de estas uniones terminan en H y este material es blando y tiene baja densidad. Se llama a estos materiales símil polímero a-C:H (PLCH). Su gap de energía está entre 2 y 4 eV. Son usualmente depositados por PACVD a bajo potencial de bias.

Films a-C:H con un contenido intermedio de H (20-40%): si bien, éstos tienen menos uniones sp^3 en general, tienen más uniones sp^3 C-C que el PLCH. En consecuencia, éstos tienen mejores propiedades mecánicas. Su gap de energía está entre 1 y 2 eV. Se denominan símil diamante a-C:H (DLCH). Son usualmente depositados por PACVD, ECR o sputtering reactivo a moderado potencial de bias.

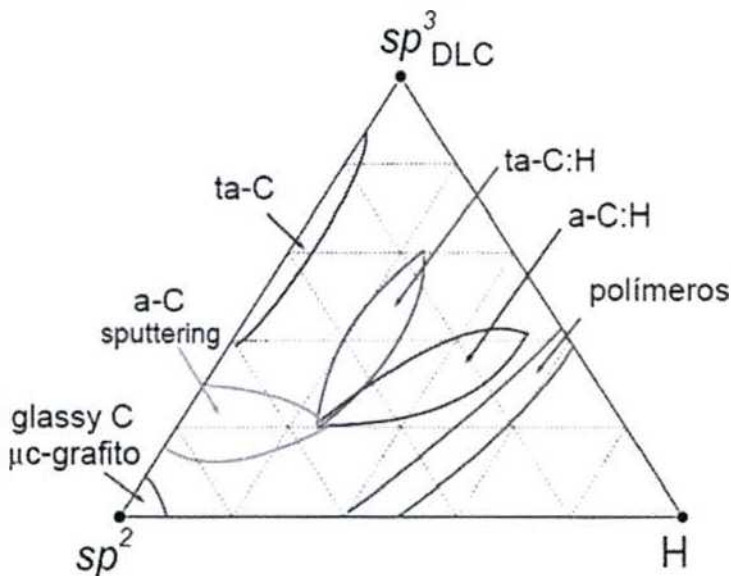


Figura 2.22. Diagrama ternario de a-C [72].

Films de carbono amorfo hidrogenado tetragonal (ta-C:H): son una clase de DLCH en los cuales el contenido de uniones sp^3 C-C puede ser incrementado (~70%) mientras se mantiene un contenido fijo de hidrógeno (25-30%). Su gap de energía puede llegar a 2,4 eV, alta densidad (2,4 g/cm³) y módulo de Young de hasta 300 GPa.

Films a-C:H con bajo contenido de hidrógeno (menos del 20%): tienen un alto contenido de uniones sp^2 . En ciertas condiciones, los átomos forman pequeños cristales de grafito constituyendo el grafito microcristalino (μ c-grafito). El gap de energía es menor a 1 eV y son llamados a-C:H símil grafito (GLCH). Son depositados normalmente por PACVD a alto potencial de bias o por magnetron sputtering.

Films ta-C (sin hidrógeno): tienen alto porcentaje de uniones sp^3 C-C, superiores al 80% y reciben el nombre de carbono amorfo tetraédrico. Son de alta dureza, entre 60-

100 GPa, tienen un módulo elástico de 800 GPa y un gap de energía de 2,5 eV. Usualmente son depositados por métodos de haces de iones ("ion beams") o por láser [29].

En algunos casos para obtener películas con determinadas propiedades se puede dopar al DLC, lo cual implica incorporar diferentes elementos en su estructura para lograr propiedades mejoradas y multifuncionalidad con respecto a los DLC puros. Controlando la naturaleza, contenido y distribución de los dopantes, se puede lograr un DLC dopado con propiedades adaptadas a aplicaciones específicas.

Los dopantes comunes son los elementos livianos como (B, N o F), metales como Si y W y combinaciones de los mismos, permitiendo modificar propiedades, tales como: dureza, propiedades tribológicas, tensión interna, adhesión, conductividad eléctrica o biocompatibilidad; manteniendo la fase amorfa del recubrimiento. En el siguiente diagrama se muestran diferentes posibilidades de dopar el DLC con distintos elementos para mejorar sus propiedades [71].

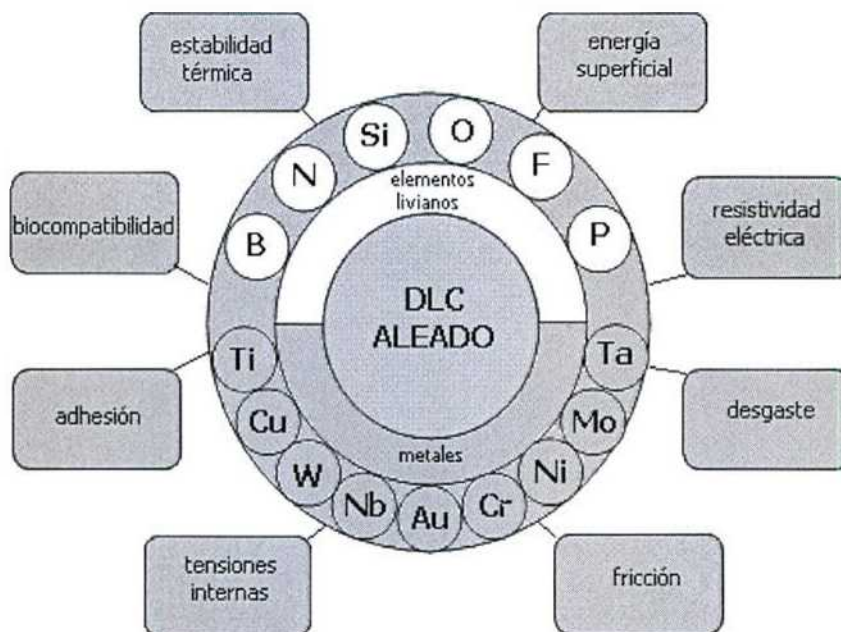


Figura 2.23. Esquema de los elementos de dopado del DLC y las propiedades que se obtienen, traducido de [71].

2.2.4 Procesos dúplex

Un proceso dúplex consiste en la aplicación secuencial de dos o más técnicas superficiales, para producir una superficie que no puede obtenerse por un proceso individual. Se puede lograr un efecto sinérgico tal, que la performance resultante sea mejor que la de cualquiera de los tratamientos individuales. Se pueden clasificar en dos tipos [12], [41], [74].

- Los procesos se complementan, es decir el resultado es un efecto combinado de los dos tratamientos como los procesos de difusión con los recubrimientos duros. Ejemplo: nitruración más un recubrimiento duro de TiN tipo PVD. Los recubrimientos duros pueden proveer mejoras en las propiedades de la superficie, debido a que presentan bajo coeficiente de fricción y alta resistencia al desgaste, pero el problema es que no resisten la deformación plástica que sufre el

sustrato bajo altas cargas de contacto y suele ocurrir una falla catastrófica. La nitruración previa a la deposición del recubrimiento mejora la capacidad de soporte de carga y puede prevenir la deformación elástica y plástica del sustrato. Además, genera un perfil de dureza, otorga resistencia a la fatiga, disminuye las tensiones de corte en la interfase y aumenta la vida útil en muchas aplicaciones [75], [76].

- Un proceso sólo suplementa o refuerza a otro (pre o post tratamiento) como los tratamientos térmicos.

Ejemplo: Tratamiento térmico más nitruración.

En aceros inoxidables martensíticos previo a la nitruración se realiza un tratamiento térmico de temple y revenido, para obtener una estructura martensítica y una dureza de alrededor de 500 HV. Posteriormente se realiza la nitruración, que aumenta aún más la dureza y mejora las propiedades de la superficie. En este caso un proceso refuerza al otro [77], [78].

Otro ejemplo es la combinación de dos procesos de modificación superficial como son la nitruración y la oxidación (mencionado en el punto 2.2.2.2) donde se pueden combinar las propiedades de baja fricción y buena resistencia a la corrosión de la capa oxidada con la buena resistencia al desgaste y la dureza en profundidad de la capa nitrurada [79], [80].

2.3 Degradación de materiales

2.3.1 Tribología y fricción

2.3.1.1 Tribología

La tribología es la ciencia que estudia la interacción de las superficies en movimiento relativo, incluye fricción, desgaste y lubricación. En las últimas décadas ha crecido el interés en el estudio de la tribología debido a que se ha determinado que la pérdida de utilidad de los materiales se debe en un 70% al deterioro de la superficie del cual el 55% se produce por desgaste.

El estudio de la tribología requiere la aplicación de conocimientos de distintas ciencias como física, química, mecánica del sólido, ciencia de los materiales, mecánica de los fluidos [81], [82].

El proceso tribológico es muy complejo porque incluye mecanismos de desgaste, fricción y deformación a diferentes escalas y de diferentes tipos (Figura 2.24) además pueden producirse cambios físicos y químicos, en la geometría y composición del material.

Para entender un evento tribológico y las interacciones posibles entre los elementos que componen el tribosistema es útil analizar separadamente cuatro consecuencias diferentes: mecánicas a microescala y macroescala, químicas y de transferencia de material teniendo en cuenta distintos parámetros que influyen como son la geometría del contacto tanto a macro como microescala, propiedades del material (composición química y estructura), carga normal, velocidad, fuerza tangencial y temperatura [71].

Además, en todo proceso tribológico, las condiciones en la superficie tienen notable influencia. Una típica superficie metálica para propósitos ingenieriles tiene un determinado perfil con valles y crestas que es difícil de caracterizar con los parámetros usuales de rugosidad como son R_a , R_z , R_t . Las superficies exhiben un perfil "random" que además va cambiando durante el proceso de deslizamiento.

Cuando una superficie está en contacto con otra, el primer contacto entre ellas toma lugar entre los puntos más altos de la superficie. El área de contacto real puede ser del 10% del área total de la superficie [71].

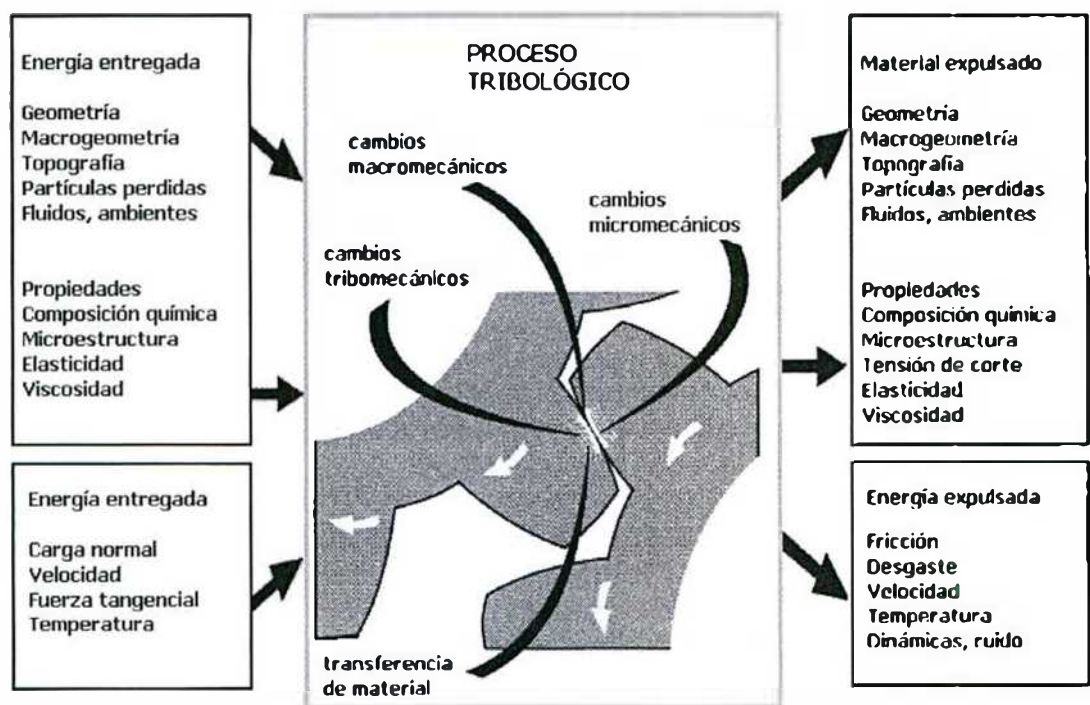


Figura 2.24. Proceso tribológico entre dos superficies en movimiento relativo [71].

Además, las superficies metálicas en un ambiente industrial no se encuentran completamente limpias, sino cubiertas por una serie de capas como se observa en el esquema de la Figura 2.25, y sufren modificaciones durante el deslizamiento. Se distinguen: capas o películas de aceite o lubricantes adsorbidas físicamente sobre la superficie y de 3 nm de espesor aproximadamente; una capa quimiadsorbida constituida por moléculas de vapor de agua y oxígeno, capas de óxido y capas endurecidas por trabajo mecánico [81], [82].

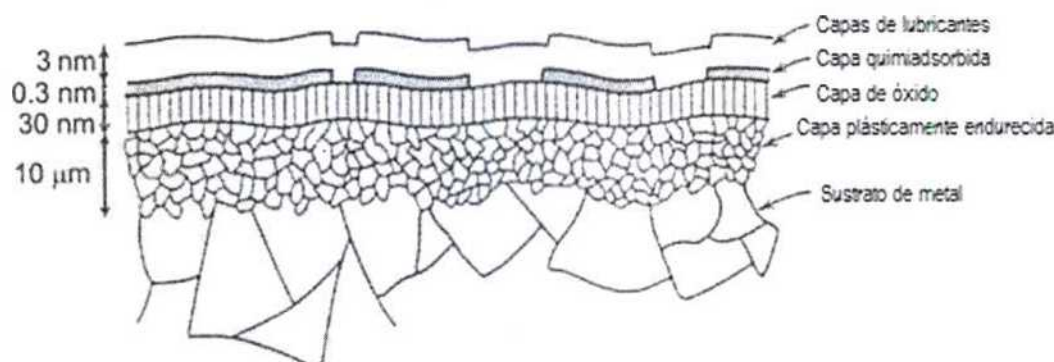


Figura 2.25. Gráfico esquemático de las capas en una superficie metálica [82].

2.3.1.2 Fricción

La fricción es la resistencia al movimiento que existe cuando un objeto sólido se mueve tangencialmente sobre otro con el cual está en contacto o se intenta producir tal movimiento. La fuerza de fricción está dada por:

$$F = \mu N \quad (2.11)$$

siendo μ el coeficiente de fricción y N la fuerza normal (Figura 2.26)

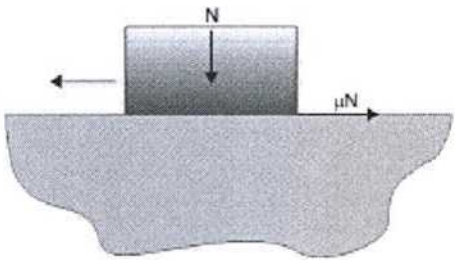


Figura 2.26. Vista esquemática de la fuerza de fricción [82].

Pueden distinguirse dos tipos de coeficientes de fricción, el estático en el cual la fuerza de fricción es capaz de impedir el movimiento relativo, y el cinético o dinámico en el cual la fuerza de fricción se opone al movimiento una vez iniciado. El coeficiente estático generalmente es mayor que el dinámico [82].

Los primeros estudios sobre la fricción han permitido postular leyes que son válidas en la mayoría de las situaciones ingenieriles corrientes [81], [82].

- La fuerza de fricción es proporcional a la carga normal
- La fuerza de fricción es independiente del área aparente de contacto.
- La fuerza de fricción es independiente de la velocidad de deslizamiento.

Posteriormente, se ha determinado que el origen de la fuerza de fricción se debe a distintos micro-mecanismos que tienen lugar en la interacción de las microasperezas superficiales, estos son: deformación de asperezas, adhesión y surcado o "ploughing", Figura 2.27.

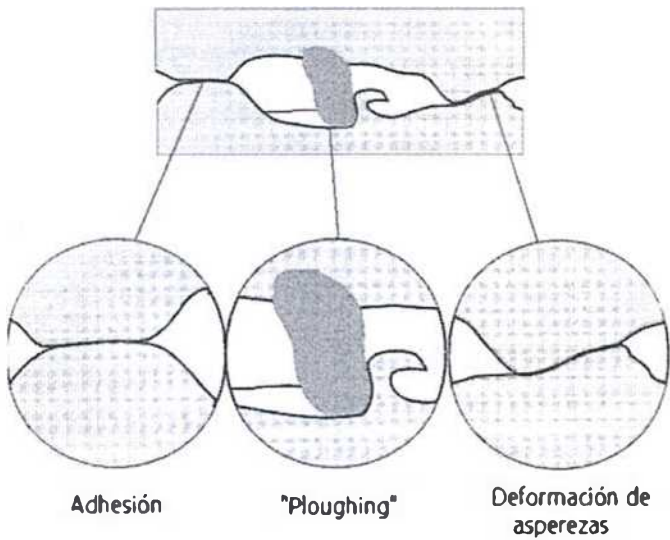


Figura 2.27. Componentes de la fricción [71].

Fricción debida a la deformación de asperezas: se considera que la deformación de las asperezas es la responsable del coeficiente estático de fricción. Una vez que las asperezas originales deforman, el encastre "interlocking" de las mismas no puede seguir produciéndose, excepto que se generen nuevas asperezas como resultado del desgaste.

Fricción debida a la adhesión: existe una adhesión interfacial entre las asperezas y su posterior rotura con el movimiento relativo que da lugar a esta componente de la fuerza de fricción. Tiene un valor bajo cuando las superficies están bien lubricadas y un valor alto cuando las superficies deslizantes son idénticas y están limpias.

Fricción por surcado o "ploughing": cuando no hay partículas en el contacto o cuando una superficie suave desliza contra una superficie dura con terminación a espejo, esta componente de la fuerza de fricción toma un valor muy bajo. En cambio, cuando deslizan metales idénticos uno sobre otro hay una penetración profunda de las partículas de desgaste y esta componente es elevada [71].

Hasta aquí se ha hecho referencia a superficies en contacto de tipo plano contra plano sin considerar la influencia de la geometría en el contacto. Cada vez que dos cuerpos elásticos con diferentes radios de curvatura se ponen en contacto bajo carga, al principio, se puede considerar que se ponen en contacto mediante un punto pero posteriormente la deformación elástica hace crecer el área de contacto. Hertz estudió las tensiones de contacto en cuerpos con distintas geometrías como puede ser el caso de una esfera contra un plano que se describirá seguidamente.

Contacto Hertziano

Hertz, desarrolló la formulación matemática para determinar la distribución de tensión en el área de contacto entre una esfera y un plano bajo carga, Figura 2.28. Entre las idealizaciones realizadas por Hertz se encuentran: que el sistema no tiene fricción, que los cuerpos son isótropos, elásticos y homogéneos, también que el radio de contacto es mucho menor que el radio de curvatura reducido y no se considera la rugosidad de las superficies [71], [82].

Si se considera una esfera sobre un plano como se muestra en la figura siguiente.

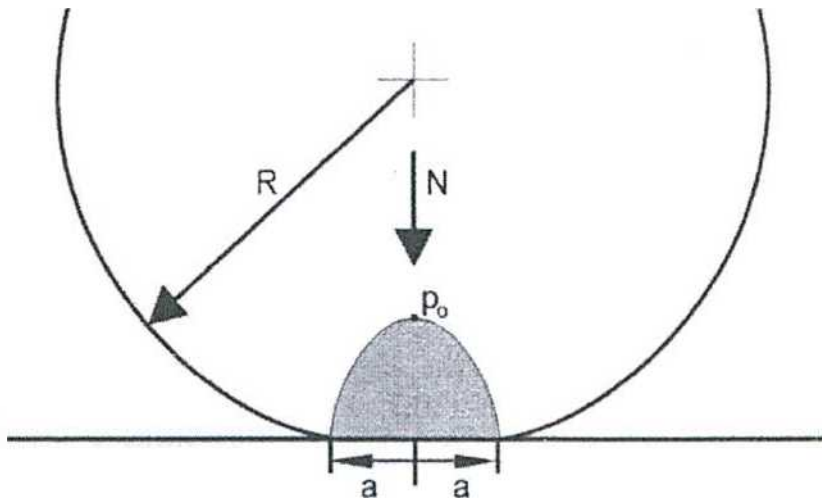


Figura 2.28. Contacto elástico esfera sobre plano [82].

La presión máxima p_0 puede calcularse como:

$$p_0 = \frac{3N}{2\pi a^2} \quad (2.12)$$

Donde N es la carga normal

a: es el radio de contacto que está dado por:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3NR^*}{4E^*}} \quad (2.13)$$

siendo E^* el módulo elástico reducido y R^* el radio de curvatura reducido, que se calculan según se indica a continuación.

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (2.14)$$

E_1 y ν_1 son el módulo elástico y el coeficiente de Poisson de la esfera respectivamente.

E_2 y ν_2 son el módulo elástico y el coeficiente de Poisson del plano respectivamente

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (2.15)$$

R_1 : es el radio de la esfera y R_2 en este caso es ∞ .

Como se observa en la Figura 2.28, la presión de contacto posee una distribución semielíptica, con un máximo en el centro del área de contacto (p_0), cae a cero en el borde y está dada por [71], [82], [83].

$$p(r) = p_0 \sqrt{1 - r^2/a^2} \quad (2.16)$$

En el contacto esfera/plano, la presión hertziana máxima (p_0) está relacionada con la máxima tensión de corte, $\tau=0,35p_0$, y está localizada a $0,48a$ por debajo de la superficie [82].

Mecanismos de fricción en superficies recubiertas

En el caso de las superficies recubiertas, si se considera una esfera en contacto con el recubrimiento, el fenómeno de fricción se torna más complejo y hay diferentes variables a considerar y analizar su influencia, entre ellas:

- La relación entre la dureza del sustrato y la del film.
- El espesor del film
- La rugosidad superficial
- El tamaño y la dureza del debris en el contacto

Las distintas combinaciones posibles entre estas variables resulta en un número de tribosistemas, los que se muestran en la Figura 2.29, cuando una esfera dura desliza sobre una superficie plana recubierta. Los términos "soft" y "hard" no hacen referencia específicamente a duro y blando, sino también a su deformabilidad y elasticidad en combinación con la dureza, aunque normalmente se haga referencia a ellos de ese modo [84].

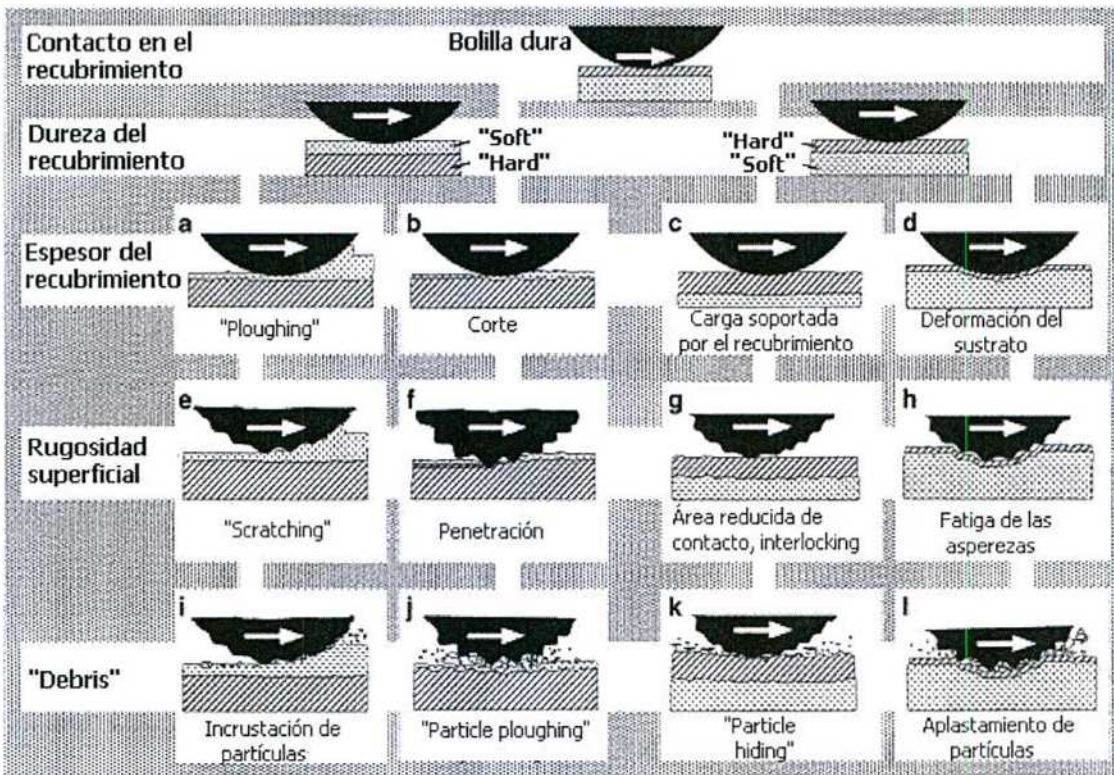


Figura 2.29. Diferentes mecanismos de fricción para superficies recubiertas, traducido de [84].

Con respecto a la relación entre la dureza del sustrato y la del recubrimiento es común considerar los recubrimientos "hard" y "soft" separadamente. La ventaja de usar recubrimientos blandos "soft" es reducir la fuerza de fricción y las tensiones de tracción en la superficie que se originan durante el deslizamiento, y que contribuyen a la formación de fisuras subsuperficiales y desgaste severo.

Un recubrimiento "hard" sobre un sustrato blando puede disminuir la fricción y el desgaste impidiendo el surcado o "ploughing" a micro y macro escala.

Con respecto al espesor del film, en los recubrimientos "soft", la fricción crece con el aumento de espesor debido a la disminución de la capacidad de carga de la superficie y el aumento de la componente debido al surcado o ploughing. En cambio, en el caso de los recubrimientos "hard", cuando son gruesos pueden ayudar al sustrato a soportar la carga disminuyendo el área de contacto y la fricción.

En relación a la rugosidad superficial, en los recubrimientos "soft", si la rugosidad es alta la fricción aumenta debido a que la penetración de asperezas causa un aumento en la resistencia de corte. En los recubrimientos "hard", las superficies rugosas reducen el área real de contacto pero las asperezas pueden presentar desgaste abrasivo o por fatiga.

Las partículas desprendidas o debris están con frecuencia presentes en los contactos deslizantes, pudiendo provenir del ambiente o ser generadas por diferentes mecanismos. Su influencia en la fricción depende del diámetro y tamaño de las partículas, de la relación rugosidad superficial y espesor del film, de la dureza del sustrato y del recubrimiento. En la interacción entre partículas y superficie se pueden dar distintas condiciones de contacto y mecanismos como se muestra en la Figura 2.29 (Incrustación (embedding)), atrapamiento, ocultamiento (hiding) y aplastamiento (crushing) de partículas [71], [84].

2.3.2 Desgaste mecánico

Es el daño o degradación de una superficie como resultado del movimiento relativo con respecto a otra. Incluye todo cambio que afecte el desempeño de una pieza por algún tipo de interacción con otro cuerpo o un fluido. El daño puede ser producido por deformación plástica, pérdida o ganancia de material a la superficie o formación de fisuras [82].

Se denomina mecanismo de desgaste al proceso por el cual se produce el daño o degradación del material. En un contacto real es muy común que más de un mecanismo de desgaste actúen en forma separada o al mismo tiempo. A continuación se presenta una clasificación de los mecanismos de desgaste distinguiendo, de acuerdo a las clasificaciones más usuales, mecanismos básicos y combinados (Figura 2.30) [81], [82].

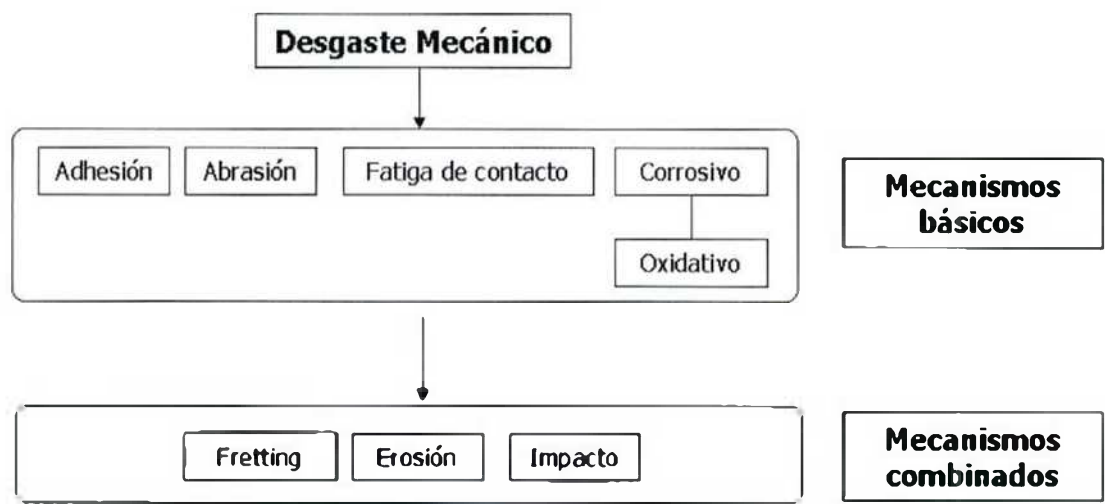


Figura 2.30. Mecanismos de desgaste [82].

2.3.2.1 Adhesión

Se produce cuando dos superficies están en contacto, sin lubricación o con lubricación marginal. Entre las asperezas superficiales en contacto se forman puntos de unión y el desgaste ocurre cuando las superficies se separan y fragmentos de una de ellas se desprenden y se adhieren sobre la otra (Figura 2.31). Posteriormente estos fragmentos pueden ser transferidos a la superficie original o formar partículas de desgaste o debris o también producir abrasión, además poseen mayor dureza porque están muy deformadas [82].

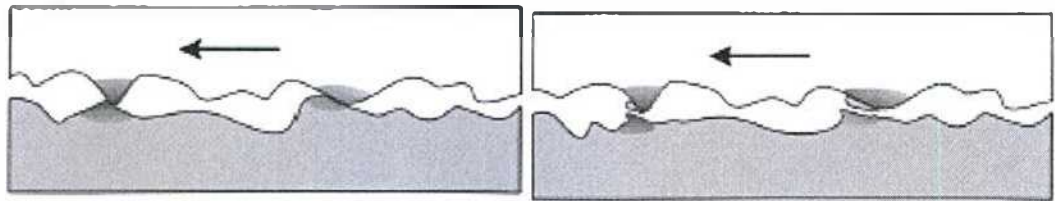


Figura 2.31. Esquema de la situación de desgaste adhesivo a) unión de las asperezas superficiales, b) separación de las mismas y desprendimiento de partículas [82].

En base a diferentes experimentos y estudios realizados se han determinado algunas leyes básicas en este tipo de desgaste:

- El desgaste es directamente proporcional a la carga.
- El desgaste es proporcional a la distancia de deslizamiento
- El desgaste es generalmente inversamente proporcional a la dureza de la superficie desgastada [81].

Teniendo en cuenta estos factores se puede calcular el volumen desgastado como

$$V = k \, N x / H$$

Ecuación de Archard (2.17) [82]:

k: es un parámetro adimensional. Es la probabilidad de que la ruptura de cualquier unión resulte en desgaste adhesivo.

N: es la carga normal

H: dureza del material blando

x: distancia de deslizamiento

En este tipo de desgaste tienen notable influencia la lubricación, las energías de superficie de los materiales en contacto (la compatibilidad de los materiales), las propiedades de superficie del material (rugosidad, contaminantes, óxidos).

Teniendo en cuenta el nivel de tensiones se pueden distinguir distintos tipos de daño por el mecanismo de adhesión: scoring o scuffing (gripado), galling y seizure, como puede verse en la Figura 2.32 [82].

	Nombre del daño	Mecanismo
Baja ↓ Alta	Scoring, Scuffing (gripado)	Adhesión
	Adhesivo	
	Galling	
	Seizure	
Nivel de tensión ↓	Scratching, Grooving	Abrasión
	Cutting, Surcado	
	Gouging	
Arado ↓	Pelling, Picado (micropitting)	Fatiga de contacto
	Macropitting, Spalling	

Figura 2.32. Micro-mecanismos para los distintos tipos de desgaste [82].

2.3.2.2 Abrasión

Se produce en contactos donde una de las superficies es más dura que la otra o cuando partículas duras son introducidas en el contacto y producen un rayado o una marca. Las asperezas de las superficies más duras son presionadas sobre las superficies más blandas lo cual resulta en deformación plástica del material más blando alrededor del más duro. Este tipo de desgaste puede producirse entre dos cuerpos o entre tres cuerpos como se menciona a continuación.

- Abrasión de dos cuerpos: tiene lugar cuando una superficie desliza sobre otra.

- Abrasión de tres cuerpos: cuando las partículas desprendidas o contaminantes entre dos superficies que deslizan quedan retenidas entre ellas (Figura 2.33).

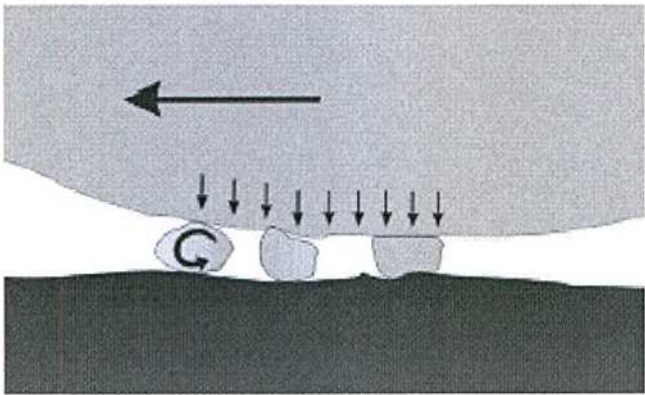


Figura 2.33. Esquema de abrasión de tres cuerpos [82].

En abrasión de dos cuerpos pueden desarrollarse distintos tipos de micromecanismos, de acuerdo a la ductilidad del material más blando. Cuando es dúctil se puede producir corte (cutting), surcado (ploughing), formación de cuña (wedge formation) y cuando es frágil, con bajos niveles de tensión de contacto, escamado (flaking).

En abrasión de tres cuerpos pueden distinguirse dos procesos: scratching (ranurado) y gouging (acanalado) que corresponden a diferentes niveles de tensión como puede observarse en la Figura 2.32 [82].

Para calcular el volumen perdido por abrasión, se puede considerar un modelo simple en el cual las asperezas de la superficie dura son cónicas y al desplazarse desprenden material de la superficie, como se muestra en la Figura 2.34.

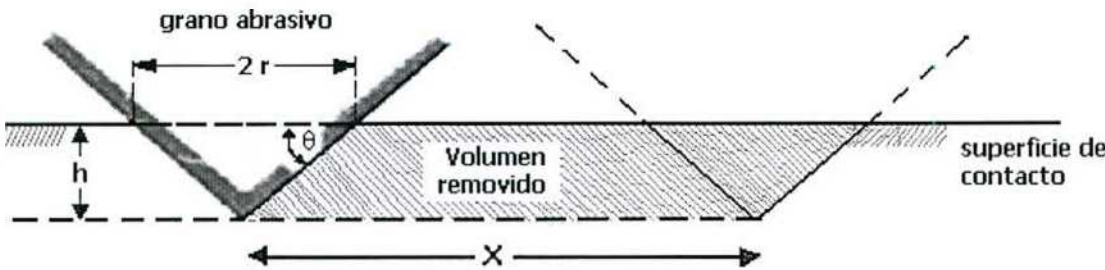


Figura 2.34. Modelo de desgaste abrasivo simplificado traducido de [82].

A partir de este modelo puede calcularse el volumen desgastado.

$$V = k_{abr} N x / H \quad (2.18)$$

k_{abr} representa físicamente la tangente del ángulo de la rugosidad (θ) dividido π .

N : es la carga normal

x : distancia de deslizamiento

H : dureza del material blando

Hay diferentes factores que tienen influencia en el desgaste abrasivo entre ellos la relación entre la dureza del material y la dureza del abrasivo, como se observa en la Figura 2.35 [82].

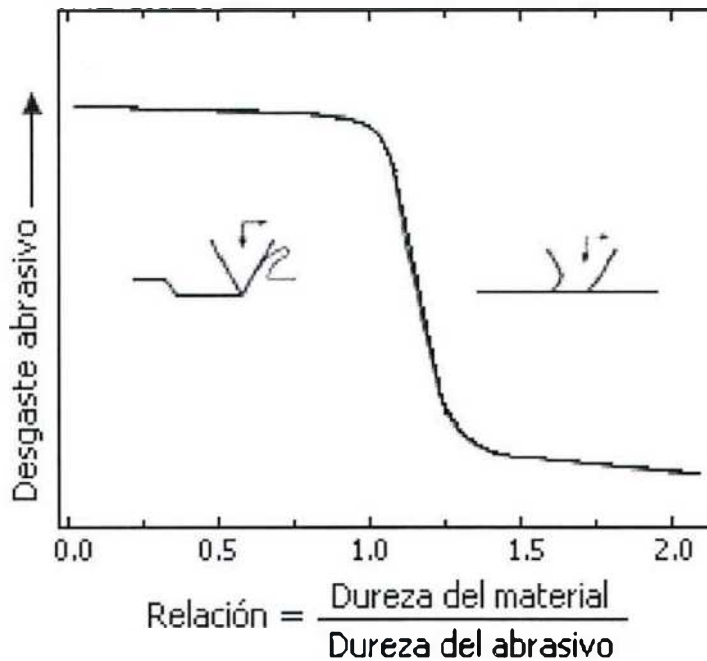


Figura 2.35. Nivel de desgaste en función de la dureza relativa entre partículas abrasivas y el material [82].

Si la dureza del material es similar a la del abrasivo, se produce deformación y, consecuentemente, desgaste en ambos. Cuando el material o la pieza es considerablemente más duro que el abrasivo, se produce muy poco desgaste y cuando la pieza es mucho más blanda que el abrasivo se produce un desgaste considerable (Figura 2.35) [4], [82].

2.3.2.3 Fatiga de contacto

Se produce cuando la superficie de una pieza experimenta ciclos de tensión que inducen fisuras en la superficie que propagan e intersecan entre ellas y con la superficie, generando partículas libres. Además el contacto es puntual o lineal y el campo tensional puede ser descrito por la ecuación de Hertz. Puede producirse por deslizamiento, rodadura o impacto repetido. Presentan dos tipos de morfologías: perpendiculares a la superficie y paralelas debajo de la superficie.

Este tipo de desgaste, involucra diferentes etapas: la repetición del proceso de contacto produce un aumento local de la densidad de dislocaciones. Esto induce la nucleación de huecos o microfisuras en una región subsuperficial donde la tensión de corte es máxima o elevada en el entorno del máximo cercana a discontinuidades en la microestructura como bordes de grano, porosidades, inclusiones. Estas microfisuras crecen y se unen a otras hasta alcanzar la longitud crítica y posteriormente se produce el desprendimiento de partículas de la superficie.

De acuerdo al nivel de tensiones en este mecanismo de desgaste pueden distinguirse dos procesos: micropitting y macropitting (Figura 2.32) [82].

En este tipo de desgaste no se ha definido una expresión para calcular el volumen desgastado sino que se emplea como criterio la vida útil del sistema y se han propuesto algunas expresiones, entre ellas:

$$t = \text{constante} / N^3 \quad (2.19)$$

donde la constante depende del sistema, t es el tiempo de falla, N la carga [81].

En este tipo de desgaste, los factores que influyen son la rugosidad, la dureza, el espesor y composición química de las capas superficiales, las tensiones presentes en ellas, las inclusiones y defectos cercanos a la superficie [81], [82].

2.3.2.4 Desgaste Corrosivo

Ocurre cuando el deslizamiento tiene lugar en un ambiente corrosivo. Los productos de corrosión formarán una película sobre las superficies que tiende a disminuir o incluso a detener la corrosión. Sin embargo, la acción de deslizamiento remueve la película y el ataque corrosivo continúa (Figura 2.36).

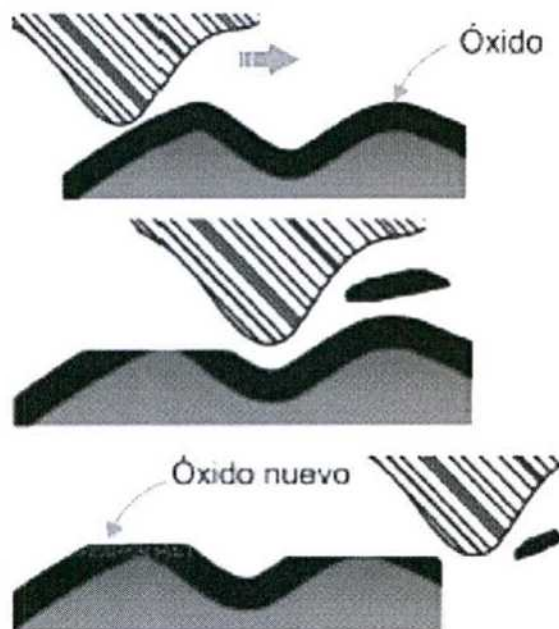


Figura 2.36. Esquema del desgaste oxidativo [82].

Cuando dos superficies se ponen en contacto y deslizan a alta velocidad en un ambiente corrosivo, en los puntos de contacto se alcanzan elevadas temperaturas, que promueven la formación de una capa de óxido.

Estos óxidos poseen una velocidad de crecimiento que depende de la temperatura y del tiempo de exposición, pudiendo alcanzar un espesor crítico a partir del cual el desgaste se produce sobre el óxido [81], [82].

Al desgaste que se produce en atmósfera de aire sin lubricación se lo denomina desgaste oxidativo. Para evaluar el desgaste se suele calcular la profundidad desgastada (h).

$$h = k \cdot x/3 \quad (2.20)$$

x: distancia de deslizamiento.

En la práctica k toma valores entre 10^{-4} y 10^{-5} .

En este tipo de desgaste los factores que influyen son los agentes corrosivos que pueden aparecer en el contacto deslizante y la temperatura en el contacto deslizante [81], [82].

2.3.2.5 Fretting por deslizamiento

Esta forma de desgaste surge cuando superficies en contacto experimentan desplazamiento oscilatorio tangencial de pequeña amplitud (1-100 μm). Es con frecuencia un tipo de desgaste imprevisto porque el movimiento que se produce es tan pequeño que puede ser difícil anticipar el volumen total de debris que se genera.

Si una pequeña fuerza tangencial cíclica es superpuesta a una fuerza normal puede ocurrir algún desplazamiento parcial del área de contacto, aun cuando el centro de gravedad de la pieza no se mueve. La zona de contacto puede ser dividida en dos regiones: un área central donde no hay movimiento relativo tangencial y una zona anular en la cual ocurre el microdeslizamiento ("microslip"). El daño por fretting se produce en la región de microdesplazamiento (Figura 2.37) [82], [83].

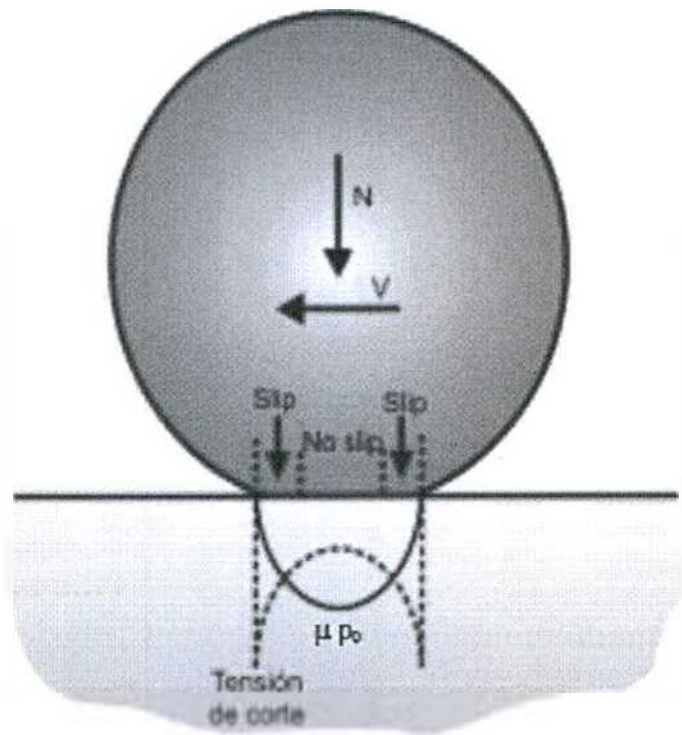


Figura 2.37. Regiones de la zona de contacto en deslizamiento por fretting [82].

A medida que la amplitud de la fuerza tangencial cíclica aumenta, crece la zona de microdeslizamiento hasta que el deslizamiento se produce sobre toda el área de contacto. La fuerza tangencial puede ser traducida a un desplazamiento tangencial macroscópico equivalente, que resulta ser una medida más conveniente para evaluar las condiciones de fretting.

La velocidad de desgaste depende de la amplitud del movimiento de fretting como puede verse en la Figura 2.38.

Para pequeñas amplitudes de desplazamiento, la velocidad de desgaste es muy pequeña. Bajo estas condiciones, no se produce microdesplazamiento en la zona de contacto y hay consecuentemente un daño pequeño. A medida que la amplitud aumenta, la región de microdesplazamiento en la zona de contacto crece y la velocidad de desgaste aumenta lentamente. Una vez que el microdeslizamiento se produce en toda la zona de contacto (slip generalizado, Figura 2.38), se produce un rápido aumento en la velocidad de desgaste, el cual se estabiliza para amplitudes mayor a 100 μm [83].

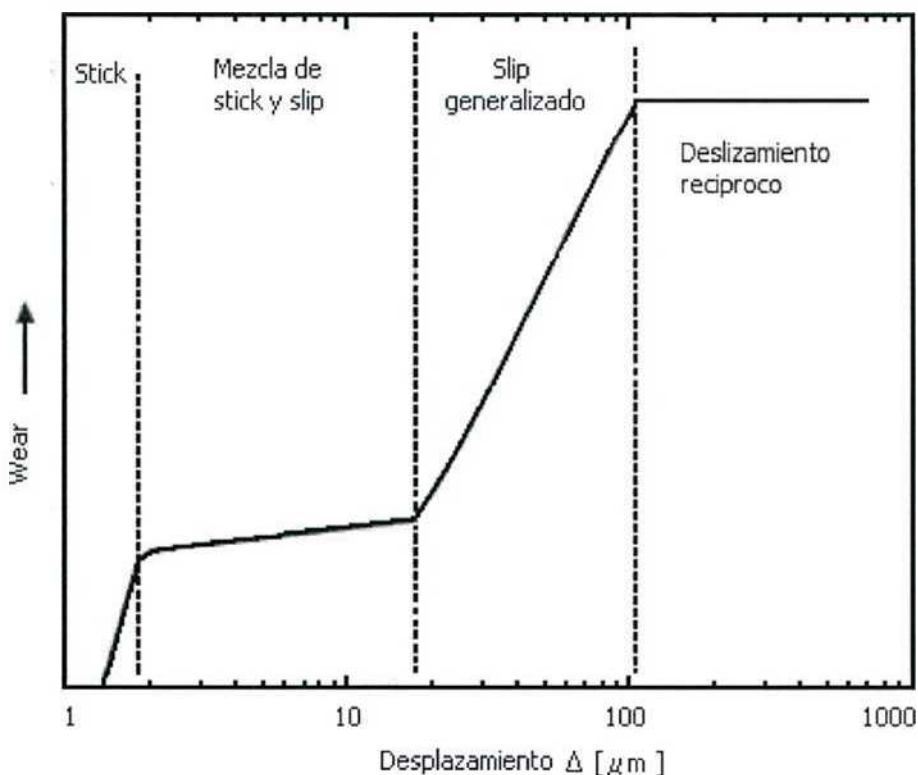


Figura 2.38. Variación de la velocidad de desgaste por fretting con la amplitud del desplazamiento [4].

2.3.2.6 Erosión

Es un proceso en el cual un fluido o partículas sólidas golpean una superficie sólida y desprenden material. El desgaste erosivo por partículas sólidas se manifiesta con la degradación superficial tal como adelgazamiento de componentes, aumento de rugosidad [85].

Las variables que influyen como son la velocidad con la cual inciden las partículas, su dureza, su forma, el ángulo de incidencia, determinando los fenómenos que se producen en la superficie. Por ejemplo, el impacto de partículas duras y puntiagudas a bajo ángulo produce abrasión de un material dúctil y blando como puede verse en la Figura 2.39. Cuando las partículas inciden a alto ángulo pero baja velocidad producen fatiga. Si las partículas impactan con alto ángulo y alta velocidad penetran en la superficie, quedan como fundidas ("melting"). La resistencia a la erosión está más influenciada por la ductilidad que por la dureza (Figura 2.39) [82], [85].

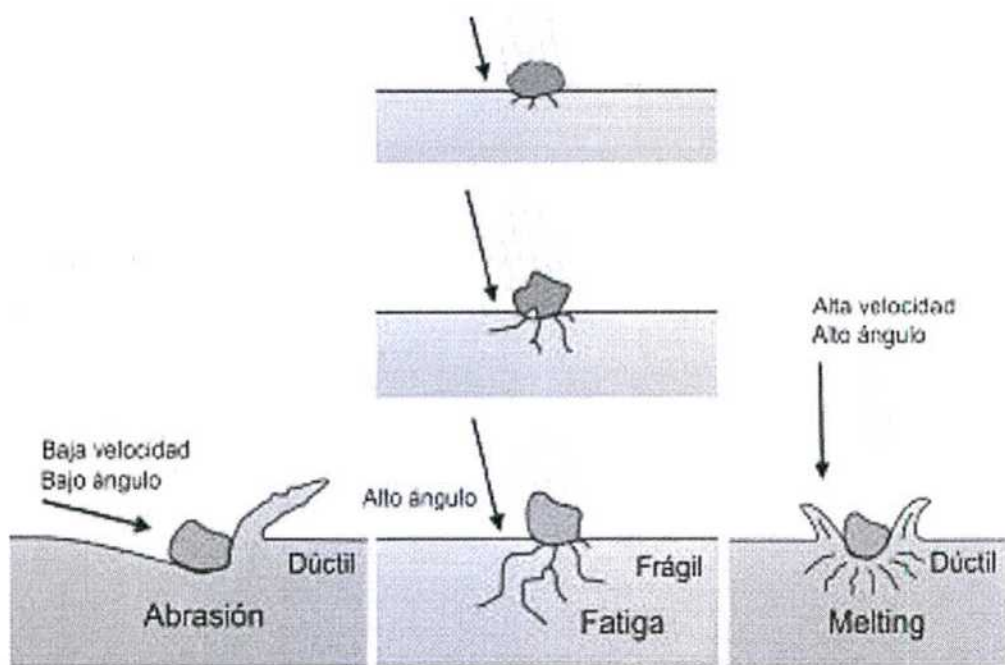


Figura 2.39. Desgaste por erosión de partículas sólidas [82].

La erosión por gotas líquidas se produce por el impacto repetitivo sobre la superficie erosionada (Figura 2.40), generando altas presiones de contacto. Cuando las velocidades de impacto son altas se produce remoción de material [82], [86].

Para determinar el volumen desgastado en este tipo de desgaste se han propuesto diferentes ecuaciones, una de ellas es:

$$\text{Masa de material removido} = k\rho mV^2/2H \qquad (2.21)$$

Donde $\frac{1}{2} mV^2$ es la energía cinética de las partículas erosivas, ρ y H son la densidad y la dureza del material erosionado, k es el coeficiente de desgaste por erosión [82].

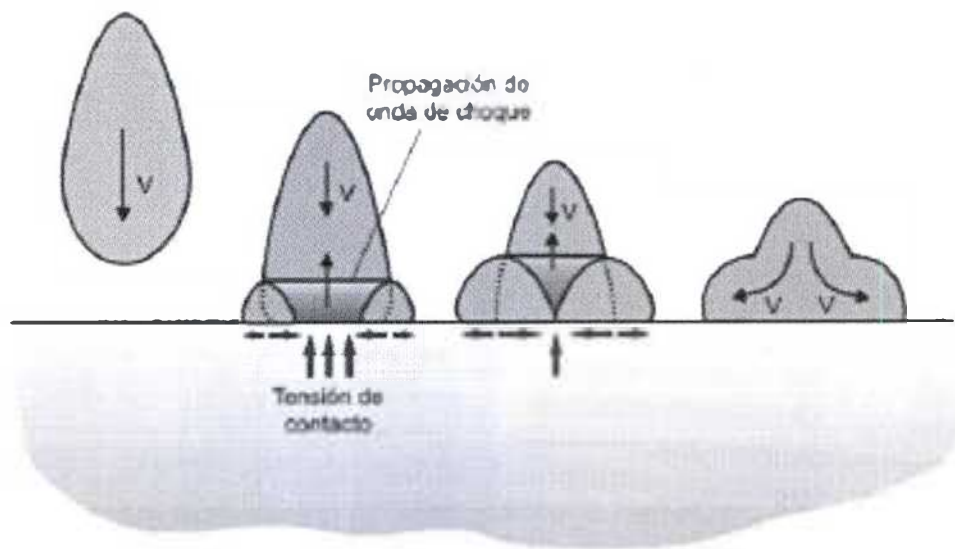


Figura 2.40. Erosión por impacto de gotas líquidas [82].

2.3.2.7 Desgaste por impacto

Se produce cuando un cuerpo que tiene alta velocidad (normal a su interfase) colisiona con otro. Tiene que darse un contacto dinámico repetitivo de un cuerpo con el otro.

Cuando las energías de impacto son altas, la remoción de material se produce como resultado de fractura de la superficie, en cambio cuando las energías de impacto son bajas, el desgaste es por fatiga.

Este tipo de desgaste está influenciado por: propiedades mecánicas de los materiales en contacto, nivel de cargas aplicadas (masa y velocidad de los componentes), topografía y coeficiente de fricción de las superficies en contacto [81], [82].

2.3.3 Corrosión

Además del desgaste, el otro mecanismo clásico de degradación de materiales es la corrosión. El fenómeno de corrosión afecta a herramientas, máquinas, instalaciones industriales, vehículos de todo tipo, infraestructura, entre otros, resultando en pérdidas por reposición de piezas, interrupciones de la producción, pérdidas por contaminación de productos y bajo rendimiento. Se estima que las pérdidas económicas originadas por la corrosión representan entre el 3 y el 5 por ciento del producto bruto interno (PBI) de los países industrializados [87], [88].

La corrosión puede definirse como un proceso destructivo que ocasiona un deterioro en el material como resultado de su interacción con el medio ambiente. La forma más común en que se presenta en los metales es por medio de un ataque electroquímico.

Puede también decirse que la corrosión es el proceso mediante el cual un metal se disuelve. Para que este fenómeno ocurra se requiere que el material inmerso en un electrolito ceda electrones, se oxide (reacción anódica) en contacto con un oxidante presente en el electrolito que los acepta y se reduzca (reacción catódica) [89].

La mayoría de los metales existen en la naturaleza en estado combinado, es decir como óxidos ya que este es el estado de menor energía libre. Para llevarlos al estado metálico se aporta energía mediante procesos metalúrgicos, que es almacenada por el metal y luego liberada en el proceso corrosivo para restablecer condiciones más cercanas al equilibrio [87], [88].

Termodinámicamente, este proceso puede considerarse como espontáneo e inevitable, debido a ello los metales no podrían ser usados en una atmósfera como la terrestre, salvo que su velocidad de corrosión sea lo suficientemente baja. La termodinámica permite establecer la ocurrencia o no de la reacción, pero no determinar su velocidad, para lo cual se recurre al estudio cinético. El principal objetivo en el estudio del fenómeno de corrosión es determinar la velocidad a la que se desarrolla y, consecuentemente, las potenciales formas de reducirla.

Los procesos de corrosión se pueden clasificar de diferentes formas, por ejemplo, según el medio en el que se desarrollen o según su morfología de ataque, como se muestra a continuación [88].

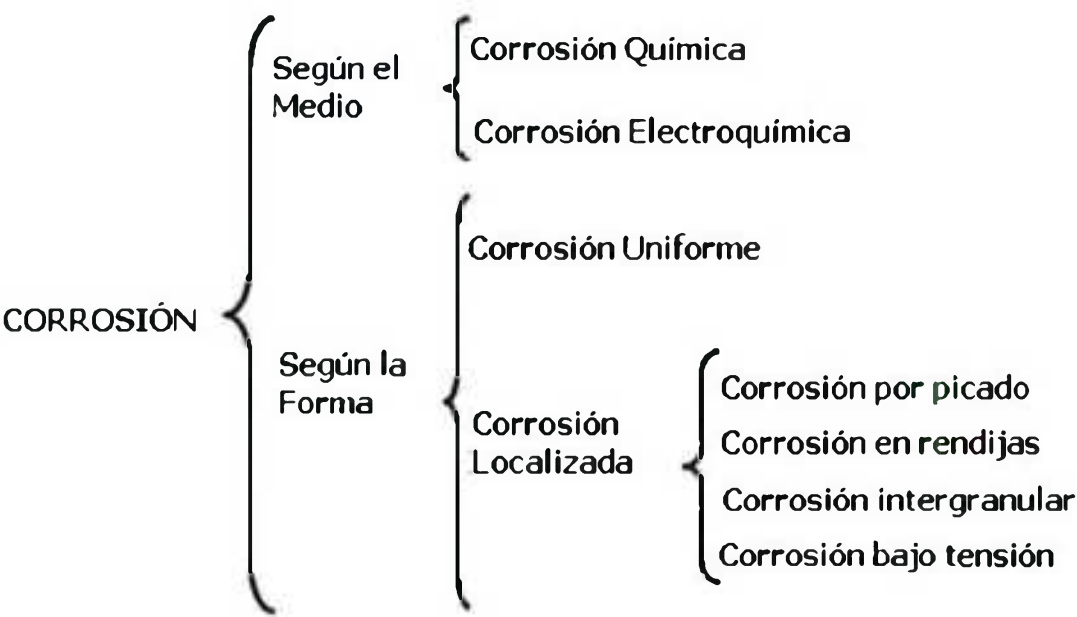


Figura 2.41. Clasificación del proceso de corrosión [88].

2.3.3.1 Corrosión química

Comprende casos donde el metal reacciona con un medio no iónico, por ejemplo oxidación en aire a alta temperatura. En este tipo de corrosión hay una reacción catódica, una reacción anódica, y transferencia de electrones.

Si se considera una superficie metálica limpia expuesta a la acción del oxígeno ocurre que la superficie se mantiene brillante y limpia por un tiempo, después aparecen núcleos de óxidos que se extienden sobre la superficie, hasta el cubrimiento total. Posteriormente se produce el engrosamiento del óxido. Las capas de óxido que se forman pueden ser porosas o continuas y protectoras [88].

Para diferenciar los metales que forman capas de óxido protectoras de los que no las forman, Pilling y Bedworth propusieron un criterio, que está dado por:

$$\text{Rel. de P. B} = W.d/w.D \qquad (2.21)$$

W: peso molecular del óxido

D: densidad del óxido

w: peso del metal

d: densidad del metal

Si esta relación es menor que 1, el óxido es poroso, si es mayor que 1 el óxido es continuo. La velocidad de oxidación depende del tipo de óxido formado (Figura 2.42).

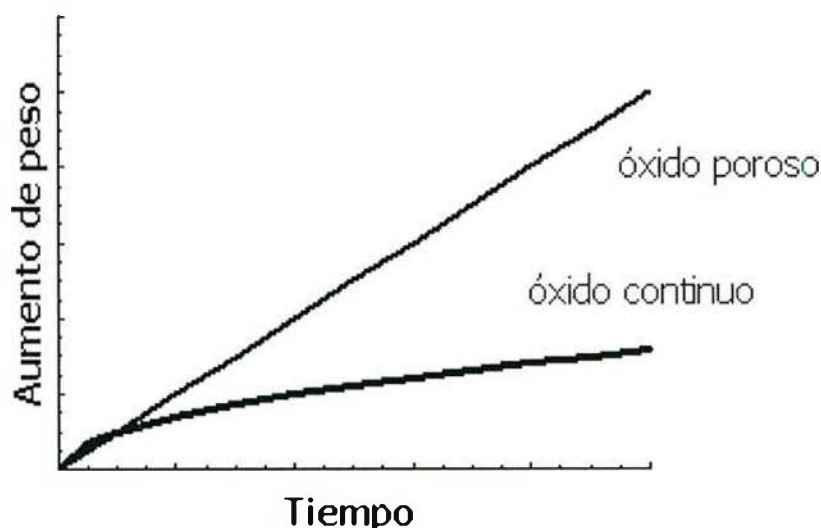


Figura 2.42. Velocidad de corrosión en función del tiempo [88].

2.3.3.2 Corrosión electroquímica

Para que ocurra la corrosión electroquímica se deben producir una reacción de oxidación y una de reducción, transferencia de electrones, movimiento de iones en la solución, es decir, que la celda de corrosión electroquímica tiene las mismas características fundamentales que una pila. Se da cuando los materiales metálicos se hallan en contacto con medios electrolíticos, en particular con el agua, soluciones salinas, o la simple humedad de la atmósfera y de los suelos [88], [90]. Se requiere de un material que pierda electrones, experimente la reacción de oxidación (reacción anódica) y un reactivo o sustancia presente en la solución que sea capaz de captar los electrones para reducirse (reacción catódica) [87], [88]. Aunque cualquier oxidante puede actuar como aceptor de electrones, en la mayoría de los casos en medios neutros y alcalinos el O_2 disuelto en el electrolito actúa como tal, o el H^+ en medio ácido [90].

Si se considera un caso simple como un trozo de zinc en una solución ácida, se observa que el Zn cede electrones convirtiéndose en catión mientras que los iones H^+ aceptan los electrones formando las moléculas de H_2 , por medio de las siguientes reacciones [87], [88].



Es decir, se produce la disolución del zinc y la reducción de los protones (producción del gas hidrógeno).

Cada una de estas reacciones, por ejemplo $Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$, tiene su propio potencial de equilibrio dado por la ecuación de Nernst

$$E_{\text{equilibrio}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[oxid]}{[red]} \quad (2.24)$$

Donde E^0 es el potencial normal de electrodo (que se obtiene con referencia al electrodo normal de hidrógeno cuyo potencial se toma arbitrariamente como cero a una concentración de 1 M), y

n : es el número de electrones intercambiados

$[oxid]$ y $[red]$ concentraciones de las especies oxidadas y reducidas respectivamente

En el equilibrio la densidad de corriente de la reacción de reducción es igual a la de oxidación, esta densidad de corriente se denomina densidad de corriente de intercambio i_0 .

$$i_{red} = i_{oxid} = i_0 \quad (2.25)$$

La densidad de corriente de intercambio está dada por la siguiente ecuación:

$$i_0 = nFAe^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad (2.26)$$

Donde F es la constante de Faraday

A : es el factor preexponencial y depende de la actividad iónica

n : es el número de electrones intercambiados

ΔG^* : es la energía de activación del proceso

R : es la constante de los gases

T : es la temperatura absoluta

En el equilibrio, no hay flujo neto de corriente y la medida directa de i_0 resulta imposible. Si se perturba el equilibrio (mediante un dispositivo electrónico como el potencióstato), se puede aumentar la diferencia de potencial de la interfase y se producirá un desplazamiento en el potencial de electrodo desde su potencial de equilibrio, este desplazamiento se denomina polarización y su valor se designa sobrepotencial η [87], [88].

$$\eta = E - E_{\text{equilibrio}} \quad (2.27)$$

La corriente neta fluirá, favoreciéndose la reacción anódica o catódica dependiendo del signo del sobrepotencial [87], [88]. La polarización puede ser por transferencia de cargas, de masa, reacción química y óhmica, dependiendo de cuál es el fenómeno que controla la velocidad global del proceso [88].

Si se considera el sobrepotencial de transferencia de carga, el paso controlante del proceso global es la transferencia de electrones, y las densidades de corrientes anódicas y catódicas quedan determinadas por las expresiones que se presentan a continuación:

$$i_{anod} = i_o e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}}, \quad i_{catod} = i_o e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \quad (2.28)$$

Donde α es el factor de simetría y se asume como 0,5; η es el sobrepotencial

La densidad de corriente total que circula en el sistema como consecuencia de la aplicación del sobrepotencial es igual a la diferencia entre las densidades de corriente anódica y catódica.

$$i = i_{anod} - i_{catod} \quad (2.29)$$

$$i = i_o \left[e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right] \quad (2.30)$$

Para sobrepotenciales altos, una de las componentes se hace despreciable.

Si a esta ecuación se le aplica logaritmo y se reordena se obtiene una expresión de la forma $\eta = a + b \log i$ denominada ecuación de Tafel.

Si se aplica un sobrepotencial anódico, se obtiene la ecuación 2.31a.

$$\eta = a + b_{anod} \log i \quad (2.31a)$$

Donde $b_{anod} = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)nF}$ y se denomina pendiente de Tafel

Para altos potenciales catódicos se puede realizar el mismo razonamiento y obtener una expresión similar pero con la pendiente de Tafel catódica (ecuación 2.31b).

$$\eta = a - b_{catod} \log i \quad (2.31b)$$

Retomando la situación de oxidación del Zn en una solución ácida mencionada en las ecuaciones 2.22 y 2.23, pueden representarse ambas reacciones en un diagrama de potencial en función de la densidad de corriente en escala logarítmica como se muestra a continuación en la Figura 2.43 [87], [88].

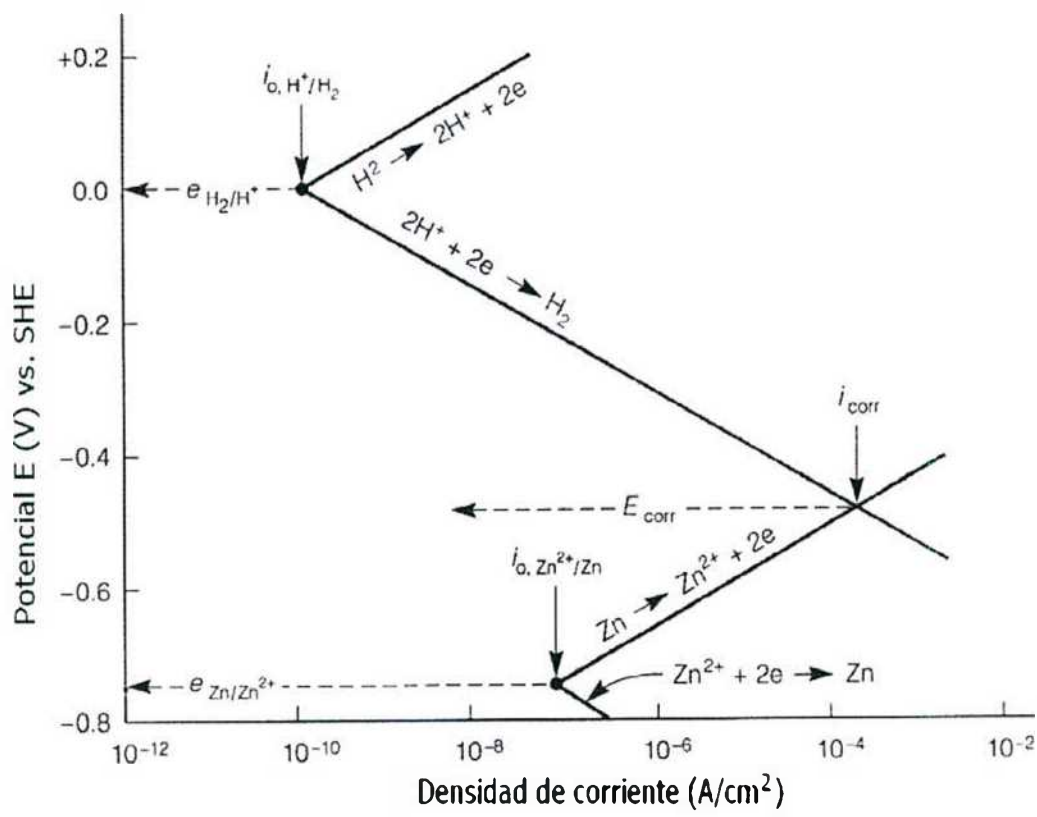


Figura 2.43. Superposición de las curvas de polarización del Zn y del H₂ [87].

Puede observarse que cada una de las reacciones está representada por su potencial de equilibrio, sus pendientes de Tafel y su densidad de corriente de intercambio.

En el proceso de corrosión, las semirreacciones están desplazadas del equilibrio. Cuando el cinc se corroe, como no puede haber acumulación de carga en la superficie del mismo, las corrientes anódicas y catódicas deben ser iguales. En estas condiciones se establece un potencial mixto o potencial de corrosión (punto de intersección de la rama anódica de disolución del cinc con la rama catódica de reducción de protones) en un valor intermedio entre los valores de los potenciales de equilibrio de ambas semirreacciones. Los valores absolutos de ambas densidades de corriente son iguales, se denominan densidad de corriente de corrosión i_{corr} e indican la velocidad de corrosión.

Cuando existen varias reacciones anódicas y catódicas que están ocurriendo, en el potencial de corrosión, la velocidad total de oxidación debe ser igual a la velocidad total de reducción, es decir, la suma de todas las corrientes generadas por las reacciones de oxidación que están ocurriendo deben ser igual a la suma de todas las corrientes generadas por las reacciones de reducción [87], [88].

Cuando un metal se corroe, las relaciones entre las densidades de corriente y el sobrepotencial siguen una ley del mismo tipo que la mencionada en las ecuación 2.30 pero la densidad de corriente de intercambio i_0 es reemplazada por la densidad de corriente de corrosión i_{corr} y los sobrepotenciales son medidos respecto del potencial de corrosión del sistema [87], [88].

$$i = i_{corr} \left[e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \tag{2.32}$$

En la Figura 2.44 se presentan curvas de polarización obtenidas experimentalmente. Cuando se miden curvas de polarización la corriente aplicada es la diferencia entre las corrientes anódicas y catódicas a cada potencial, por lo tanto la corriente en el potencial de corrosión es cero y cerca de él, las corrientes están afectadas por la otra componente hasta que una de ellas se hace despreciable y las curvas entonces se hacen lineales. Para obtener la densidad de corriente de corrosión, se realiza la extrapolación de los segmentos lineales que contienen las curvas anódicas y catódicas denominadas regiones de Tafel y su intersección con la línea paralela al eje de la densidad de corriente en el valor del potencial de corrosión permite obtener la i_{corr} , como puede observarse en la Figura 2.44 [87], [88].

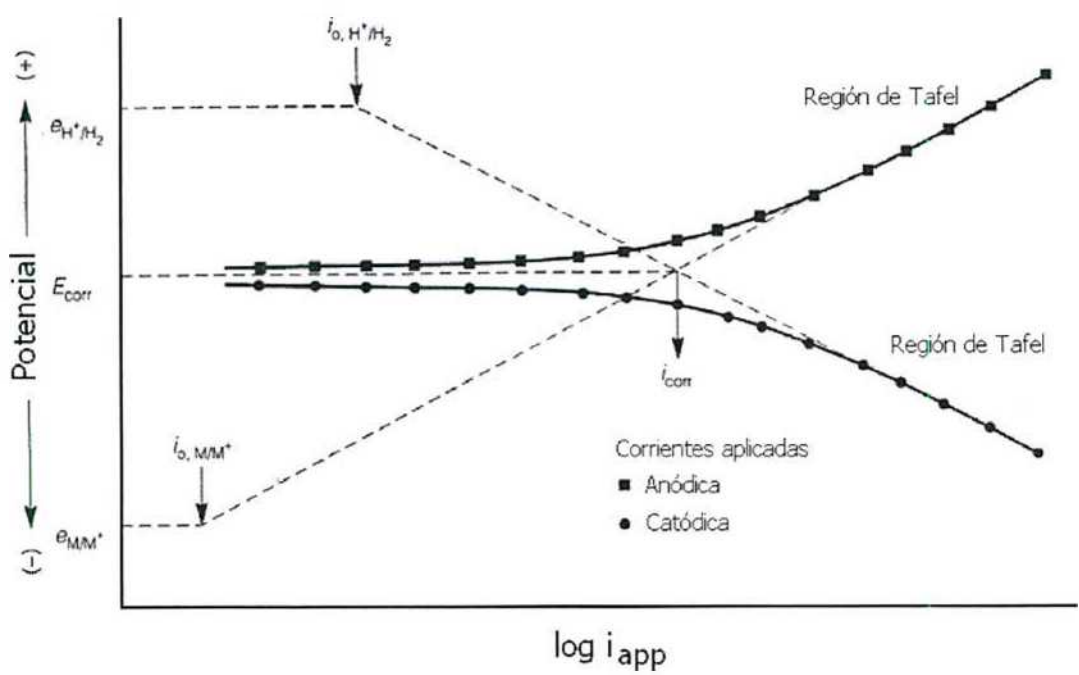


Figura 2.44. Curvas de polarización experimentales [87].

A partir de la densidad de corriente de corrosión se puede obtener la velocidad de corrosión:

$$R_{mm/y} = 0,0033 i_{corr} \frac{e}{\rho} \tag{2.33}$$

- R: velocidad de corrosión en mm por año
- e: peso equivalente del metal
- ρ: densidad del metal

Otra forma de obtener la densidad de corriente de corrosión es a través de la técnica llamada de polarización lineal que utiliza la aproximación que para potenciales cercanos al de corrosión ± 10 mV, la dependencia entre el potencial y la corriente aplicada es lineal, como se muestra en la Figura 2.45 [11].

La pendiente de la curva en el potencial de corrosión $(\Delta E/\Delta i)_{E_{corr}}$, tiene unidades de resistencia (multiplicada por el área) y es llamada resistencia de polarización, R_p .

$$i_{corr} = \left[\frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \right] \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (2.34)$$

Donde β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente

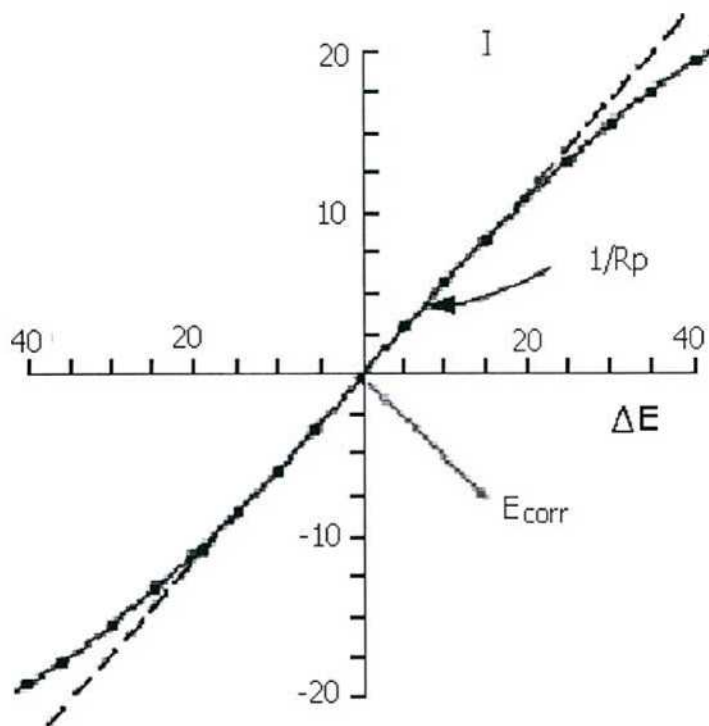


Figura 2.45. Gráfico de i en función de ΔE para determinar R_p [3].

Por lo tanto

$$i_{corr} = C \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right) = \frac{C}{R_p} \quad (2.35)$$

donde C es una constante dada por

$$\frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \quad [11].$$

Para estudiar el comportamiento electroquímico y la cinética de las reacciones que participan del proceso de corrosión de un sistema, se deben conocer las curvas de polarización de cada una de las reacciones que lo componen. Éstas se pueden obtener aplicando una determinada intensidad de corriente y midiendo el potencial o aplicando un potencial determinado y registrando la corriente. Para llevar a cabo este último tipo de ensayos se utiliza una celda como la que se presenta a continuación [88].

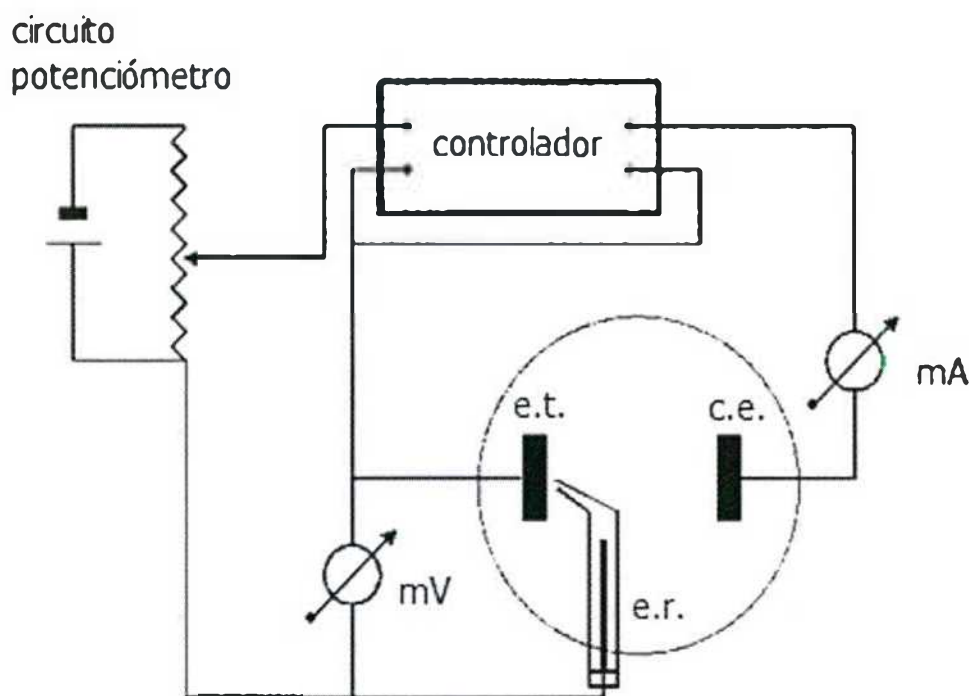


Figura 2.46. Descripción esquemática de un potenciostato [88].

Como puede observarse la celda consta de un electrodo de referencia e.r, un contraelectrodo c.e y el electrodo de trabajo e.t que es la muestra. En el circuito potenciométrico se fija el potencial deseado en el electrodo de trabajo e.t. y el electrodo de referencia e.r. Cualquier diferencia con el potencial deseado es detectada por el controlador que rápidamente ajusta la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo c.e.

En este tipo de ensayos se pueden realizar algunas variantes como variar el potencial en escalones de igual valor y esperar el mismo tiempo y leer la corriente o variar el potencial a una velocidad constante y registrar la variación de la corriente.

Seguidamente a modo de ejemplo se presenta una curva de polarización anódica y se describen los distintos fenómenos que se pueden ir produciendo a medida que se varía el potencial y se registra la densidad de corriente.

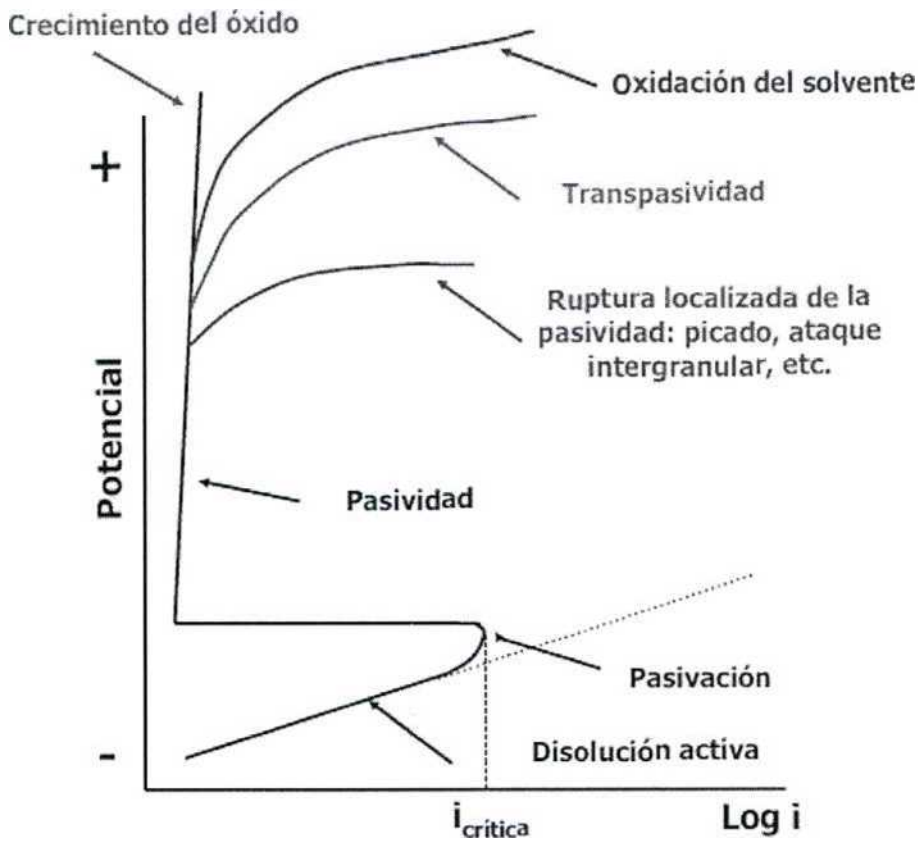


Figura 2.47. Curva de polarización anódica [59].

A potenciales superiores al de corrosión, se suelen producir diferentes fenómenos. En determinados sistemas metal-medio la velocidad de disolución baja notablemente cuando el potencial se eleva, debido a que se forma una película de óxido sobre el metal (producto de la reacción de los iones metálicos con el medio) que dificulta o impide la oxidación. Este proceso se denomina pasivación y el potencial al cual la corriente disminuye, potencial de pasivación o de Flade (Figura 2.47).

Las propiedades de esta película definen el comportamiento del metal a potenciales mayores. Si la película es aislante, al aumentar el potencial el óxido irá aumentando de espesor, sin que se note un aumento importante de corriente (crecimiento del óxido).

Si el óxido es buen conductor de electrones se alcanza el potencial de desprendimiento de oxígeno (oxidación del solvente) o se pueden oxidar otras sustancias presentes en el medio.

Cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, la corriente también aumentará acompañando la disolución del metal en forma generalizada. Este fenómeno se denomina transpasividad.

En algunas soluciones, por encima de un determinado potencial la película pasivante puede perder estabilidad, generalmente en forma localizada y se produce un aumento sustancial en la velocidad de disolución del metal; este fenómeno puede ser debido al picado, ataque intergranular o a la corrosión bajo tensión [87], [88].

2.3.3.3 Corrosión atmosférica

La corrosión atmosférica puede ser definida como la corrosión de materiales expuestos al aire y a sus contaminantes. La corrosión atmosférica puede ser clasificada en seca, húmeda y por mojado. La corrosión húmeda y por mojado está asociada a la presencia de capas microscópicas o visibles de electrolito sobre la superficie. Las capas húmedas se producen a un cierto nivel de humedad crítica mientras que las capas por mojado están asociadas con la condensación, el agua de lluvia y diferentes formas de rocío.

La severidad de la corrosión atmosférica tiende a variar significativamente entre las diferentes atmósferas que pueden ser clasificadas en rural, industrial, marina, urbana o combinaciones de éstas.

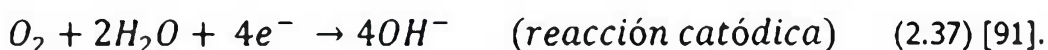
- Rural: este tipo de atmósfera es generalmente la menos contaminante y normalmente no contiene contaminantes químicos, ni partículas inorgánicas y orgánicas. Los corroyentes principales son la humedad, el oxígeno y el dióxido de carbono.
- Urbana: este tipo de atmósfera es similar a la rural cuando hay poca actividad industrial. Los contaminantes adicionales son del tipo SO_x y NO_x de los motores de vehículos y emisiones de combustibles domésticos.
- Industrial: estas atmósferas están asociadas con las instalaciones de procesamiento industrial y pueden contener concentraciones de dióxido de azufre, cloruros, fosfatos y nitratos.
- Marina: partículas de sales arrastradas por el viento que son depositadas sobre la superficie caracterizan este tipo de atmósfera. Las atmósferas marinas son usualmente altamente corrosivas y su corrosividad tiende a ser significativamente dependiente de la dirección y velocidad del viento, y la distancia a la costa. Un ambiente corrosivo equivalente es creado por el uso de sales de deshielo en las rutas de muchas regiones frías del planeta [91].

Teoría de la corrosión atmosférica

Para los procesos de corrosión electroquímica se requiere la presencia de un electrolito. Sobre la superficie metálica, se forman capas invisibles de electrolito bajo condiciones de exposición atmosférica después de que se alcanza un cierto nivel de humedad.

Ha sido mostrado que para el hierro, la humedad crítica es del 60 por ciento en una atmósfera libre de dióxido de azufre. El nivel crítico de humedad no es constante y depende del material, la tendencia de los productos de corrosión y depósitos superficiales a absorber humedad y a la presencia de contaminantes atmosféricos.

En presencia de una capa fina de electrolito, la corrosión atmosférica se produce por balance de las reacciones anódicas y catódicas. La reacción anódica de oxidación incluye la disolución del metal, mientras que la catódica es con frecuencia la reacción de reducción del oxígeno [91]. Por ejemplo para el hierro



Estas reacciones son ilustradas esquemáticamente en la figura siguiente.

Atmósfera

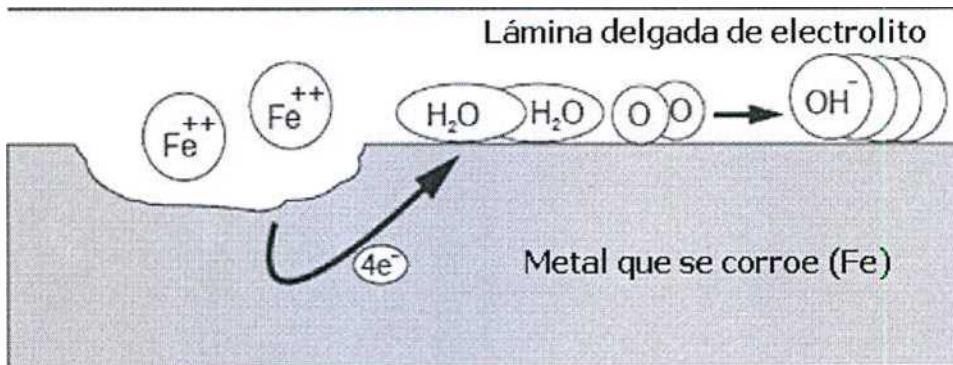


Figura 2.48. Corrosión atmosférica del hierro [91].

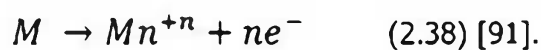
Las concentraciones de contaminantes corrosivos pueden alcanzar valores relativamente altos en las capas finas de electrolito especialmente bajo condiciones alternadas de mojado y secado.

Con respecto a la reacción catódica, si se asume que las capas superficiales extremadamente finas de electrolito son neutras o ligeramente ácidas, entonces la reacción catódica de producción de hidrógeno puede ser ignorada para la corrosión atmosférica de la mayoría de los metales y aleaciones.

La reducción del oxígeno atmosférico es una de las reacciones catódicas más importantes en las cuales los electrones son consumidos. Si el oxígeno de la atmósfera difunde a través de la capa de electrolito a la superficie de metal, podría considerarse una densidad de corriente limitada por difusión. Se ha mostrado que el mecanismo de transporte por difusión para el oxígeno es aplicable a un espesor de capa de electrolito de aproximadamente 30 micrones y bajo condiciones estrictamente isotérmicas.

En presencia de contaminantes gaseosos del aire, hay que considerar otras reacciones de reducción incluyendo especies de ozono, azufre y nitrógeno.

Con respecto al proceso anódico, en forma general la reacción anódica que corresponde a la etapa determinante de la velocidad de corrosión atmosférica puede ser expresada como:



La formación y la solubilidad de productos de corrosión y la formación de las películas pasivas afectan la velocidad general del proceso de disolución anódica del metal. Las películas pasivas se distinguen de los productos de corrosión debido a que éstas tienden a ser más adherentes, son de menor espesor y proporcionan mayor protección del ataque corrosivo. El ataque corrosivo atmosférico sobre una superficie protegida por una película pasiva tiende a ser de naturaleza localizada.

Con respecto a las velocidades de corrosión atmosférica observadas para diferentes clases de metales se han propuesto secuencias de reacciones relativamente complejas para los procesos de formación de productos de corrosión. El modelo cinético parece ser apropiado para las condiciones dinámicas de mojado y secado de las superficies corroídas. Graedel [91] ha propuesto un marco teórico para el tratamiento del

fenómeno de corrosión atmosférica basado en seis regímenes diferentes como se muestra en la Figura 2.49. Los diferentes regímenes en el modelo llamado tipo Gildes son: región gaseosa, interfase gas-líquido, superficie del líquido, la capa de deposición, la capa electródica y el sólido que se está corroyendo.

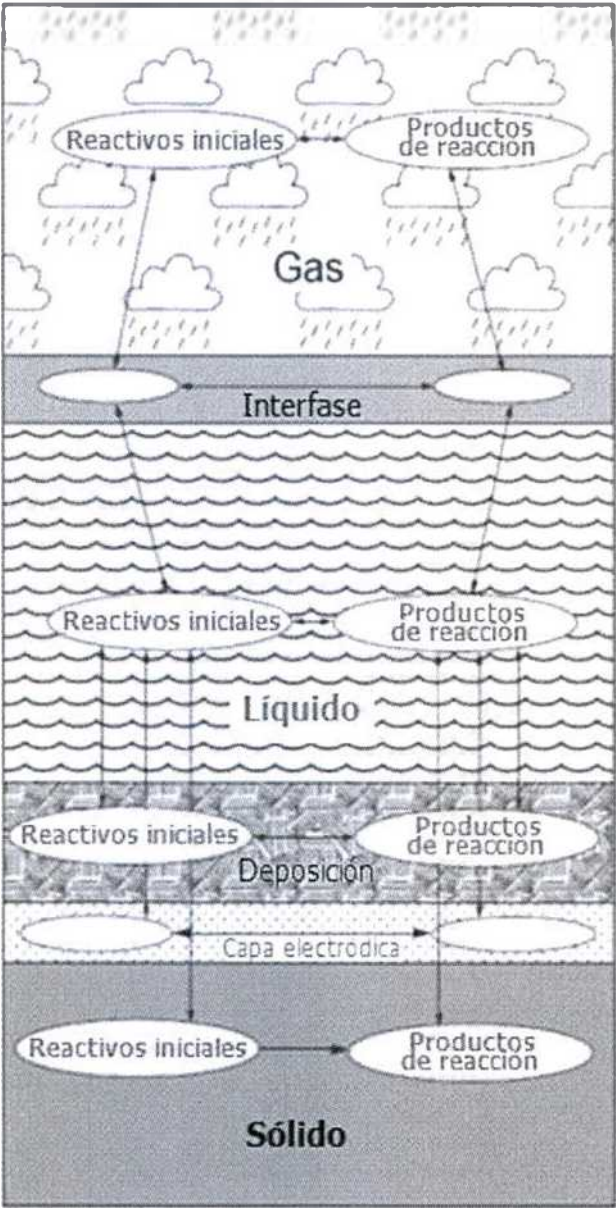


Figura 2.49. Esquema de los seis regímenes de corrosión atmosférica [91].

Para los efectos de la capa gaseosa, tales como entrada y salida de especies a través de la interfase de líquido, transformaciones químicas en la fase gaseosa, los efectos de la radiación solar en las reacciones atmosféricas fotosensibles, los efectos de la temperatura en la fase gaseosa y las cinéticas de reacción son importantes. En el régimen de interfase, se estudia la transferencia de moléculas en la capa de líquido previo a su interacción química en la capa de líquido. No sólo el régimen de líquido recibe las especies de la fase gaseosa sino que también son volatilizadas especies del líquido en la fase gaseosa. El espesor de la película acuosa y su efecto en la concentración de especies, las transformaciones químicas en el líquido y las reacciones que incluyen iones metálicos originados de las reacciones de corrosión electroquímica

son variables importantes en el régimen líquido. En la zona de deposición, se acumulan los productos de corrosión y se produce su nucleación sobre el sustrato. Para largos períodos, la mayoría de las especies termodinámicamente estables son dominantes [91].

Los productos de corrosión formados sobre distintos metales expuestos a la atmósfera son diferentes. Por ejemplo para el hierro las especies más comunes son Fe_2O_3 , FeOOH , $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Además, la solución (electrolito) puede quedar atrapada en el interior o debajo de los productos de corrosión formados; de este modo las capas de productos de corrosión depositados pueden ser vistas como membranas con diferentes grados de resistencia al transporte iónico.

La superficie corroída tiene una distribución compleja de cargas produciendo en el electrolito adyacente una capa microscópica con propiedades físicas y químicas que difieren de aquellas del electrolito nominal. Este régimen electródico influye en las cinéticas de reacción general en procesos de corrosión atmosférica [91].

Variables importantes en la corrosión atmosférica

- Tiempo de humectación: es un parámetro clave, directamente determina la duración de los procesos electroquímicos de corrosión. Esta variable es compleja, dado que se deben considerar todos los medios de formación y evaporación de una solución electrolítica sobre una superficie metálica. El tiempo de humectación es fuertemente dependiente de la humedad relativa crítica.
- Dióxido de azufre: es un producto de la combustión de combustibles fósiles que contienen azufre, juega un rol importante en la corrosión atmosférica en atmósferas industriales y urbanas. Es absorbido sobre superficies metálicas, tiene una alta solubilidad en agua y tiende a formar ácido sulfúrico en presencia de capas de humedad superficial. Los iones sulfato son formados sobre la capa húmeda por oxidación del dióxido de azufre y son estos iones los que aceleran la corrosión.
- Cloruros: la salinidad atmosférica aumenta las velocidades de corrosión. Además de la formación del electrolito superficial, es probable la participación directa de los iones cloruro en la reacción de corrosión electroquímica.
- Otros contaminantes atmosféricos como sulfuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno y cloro presentes en la atmósfera pueden intensificar el daño por corrosión atmosférica.
- Temperatura: un aumento en la temperatura tenderá también a estimular el ataque corrosivo por aumento de la velocidad de las reacciones electroquímicas y procesos de difusión. Para un nivel de humedad constante, un aumento en la temperatura podría conducir a una más alta velocidad de corrosión. Por otro lado, el aumento de la temperatura conducirá a una disminución en la humedad relativa y a una más rápida evaporación de la capa superficial de electrolito.

La naturaleza y velocidad del ataque corrosivo atmosférico son dependientes de la composición y propiedades de la capa de electrolito además del tiempo de humectación y el tipo y concentración de los contaminantes gaseosos en la atmósfera. La clasificación de la corrosividad atmosférica es importante para especificar materiales adecuados y medidas de protección en la etapa de diseño y para asegurar la vida en servicio. Se han propuesto diferentes enfoques para clasificar la corrosividad atmosférica, éstos pueden ser complementarios para relacionar las velocidades de corrosión atmosférica y las variables atmosféricas dominantes [91].

En este trabajo se evaluó el comportamiento a la corrosión en condiciones que simulan este tipo de corrosión mediante el ensayo de niebla salina según norma ASTM B 117 [92], en el cual las muestras son expuestas a una niebla salina continua y altamente corrosiva, es decir un ambiente cargado de sal con humedades altas. Las condiciones de ensayo se describirán en el capítulo 4.

2.3.3.4 **Corrosión general o uniforme**

El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica expuesta al medio corrosivo y la penetración media es aproximadamente igual en todos los puntos (Figura 2.50). Para que esto suceda el medio corrosivo tiene que tener acceso a toda la superficie metálica y el metal tiene que ser homogéneo. En esta forma de corrosión, existe una relación directa entre la pérdida de material y la reducción de espesor, por lo tanto se puede estimar la vida útil de los materiales corroídos, una vez que se conoce la evolución del fenómeno en las primeras etapas [88], [90].

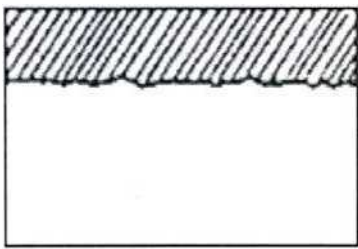


Figura 2.50. Corrosión uniforme [88].

2.3.3.5 **Corrosión localizada**

El ataque no se distribuye en forma homogénea sino que se localiza en determinadas zonas de la superficie metálica. La velocidad de ataque en esas zonas suele ser muy rápida y el volumen de material atacado no guarda relación con el daño causado. Es difícil de detectar y es la causa de la mayor cantidad de fallas. En este tipo de corrosión están incluidos: corrosión por picado, por rendijas, intergranular y bajo tensión [88], [90].

Por picado

Es una forma de corrosión muy localizada por la cual se producen cavidades u orificios en la superficie de un metal normalmente pasivable en un medio ambiente o solución determinada (Figura 2.51). Es decir, falla el film pasivante en presencia de un agente agresivo (en general los iones agresivos son aniones de ácidos fuertes).



Figura 2.51. Corrosión por picado [88].

El ataque se localiza en puntos aislados de las superficies metálicas y se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan habitualmente con bastante rapidez debido a que la velocidad de corrosión suele ser alta. Es decir, se presenta como un ataque muy intenso en áreas pequeñas del orden del mm^2 y la velocidad de ataque en la picadura puede ser de 10000 a un millón de veces mayor que en el resto de la superficie. La cantidad de material corroído no guarda relación con la magnitud de los inconvenientes que puede causar.

Las picaduras se inician generalmente en discontinuidades superficiales como inclusiones, barro, escoria, defectos en recubrimientos, etc. Para que este tipo de corrosión se produzca se necesita superar un determinado potencial denominado potencial de picado [88], [90].

En rendijas

Es una variación de la corrosión por picado, y se presenta en aberturas estrechas o espacios entre componentes metálicos o entre uno metálico y uno no metálico que contienen líquidos corrosivos o soluciones estancas. Es una forma de corrosión electroquímica localizada (dentro de la rendija el metal se disolverá, constituyendo el ánodo en conexión con el resto del metal fuera de la rendija) que puede presentarse en grietas o hendiduras y superficies protegidas donde la renovación del medio se encuentra restringida. Este tipo de corrosión es de importancia en ingeniería porque se produce bajo juntas, remaches, pernos, entre válvulas y sus asientos, debajo de depósitos, etc. (Figura 2.52) [88], [90].

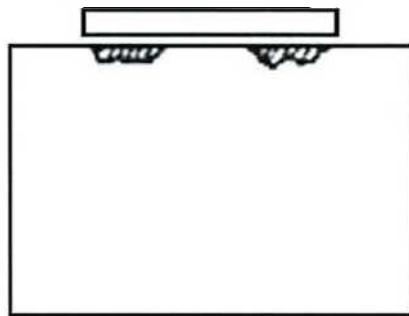


Figura 2.52. Corrosión por rendijas [88].

Para funcionar como sitio de corrosión, la rendija debe ser suficientemente ancha para permitir el ingreso de la solución pero suficientemente pequeña para establecer condiciones de estanqueidad.

Intergranular

Es una forma de corrosión localizada que ocurre por disolución preferencial de las zonas adyacentes a los límites de grano (Figura 2.53).

Los bordes de grano son las regiones de desajuste atómico entre cada grano, son áreas de alta energía y por lo tanto son químicamente más reactivas que la matriz. Bajo ciertas condiciones se produce un ataque intergranular por un agente corrosivo. El ataque se localiza en los límites de grano o en zonas adyacentes a ellos, con una corrosión muy baja o nula en el resto del grano [88], [90]. Este tipo de corrosión es causado por heterogeneidades químicas en los límites de grano como segregación de

impurezas, enriquecimiento o empobrecimiento de elementos de aleación o formación de compuestos. La corrosión intergranular puede afectar la resistencia mecánica del material o producir la desintegración del mismo [88], [90].

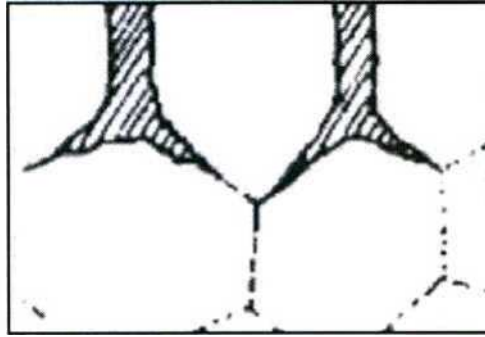


Figura 2.53. Corrosión intergranular [88].

2.3.3.6 Corrosión bajo tensión

Puede presentarse cuando un metal está sometido a la acción de tensiones mecánicas de tracción (residual o aplicada) y se encuentra en un medio corrosivo específico para cada material (Figura 2.54) [88], [90]. En estas condiciones suelen aparecer fisuras que se propagan a velocidades que varían desde unos pocos milímetros por año hasta varios centímetros por segundo.

Cualquiera sea el mecanismo de propagación de las fisuras existe una serie de etapas como: propagación de la onda elástica en el material, difusión de las especies activas en el medio corrosivo, reacción responsable a nivel molecular del proceso de propagación de la fisura (por ejemplo disolución de un átomo de metal, arribo de una vacancia a la punta de la fisura, ruptura de un enlace químico), difusión de los productos de reacción, relajación de la fisura. La etapa controlante determina la velocidad del proceso de propagación de la fisura [88].

En lo que respecta a la morfología del ataque puede ser: transgranular (las fisuras avanzan atravesando los granos) o intergranular (las fisuras avanzan por los límites de grano) [88].

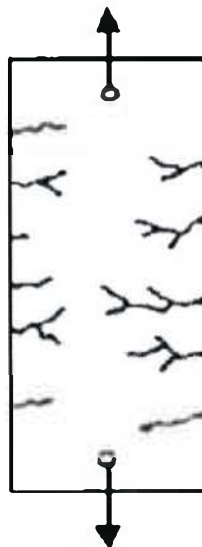


Figura 2.54. Corrosión bajo tensión [88].

Diferentes factores influyen en la corrosión bajo tensión como: tensiones mecánicas (componente de tracción efectiva actuando sobre la estructura), medio corrosivo (existe una cierta especificidad aleación-medio corrosivo) y propiedades metalúrgicas (composición de la aleación, impurezas, estructura cristalina, tamaño de grano, tratamientos térmicos, trabajado en frío, inclusiones y precipitados) [88].

2.3.3.7 Corrosión en aceros inoxidables

El mecanismo de protección contra la corrosión para los aceros inoxidables reside en la formación de una película de óxidos que pasiva la superficie. El grado de protección permitido por el óxido es función del espesor de la capa de óxido, su continuidad, su coherencia y adhesión al metal, y las difusividades de oxígeno y metal en el óxido. Si bien no hay total acuerdo sobre la naturaleza del óxido que se forma sobre la superficie del metal, un mecanismo que ha sido sugerido es la formación de una película de óxido hidratado. La película de óxido podría ser continua, no porosa, insoluble y capaz de volver a formarse si es quebrada en presencia de oxígeno.

La pasividad existe bajo ciertas condiciones para ambientes particulares. El rango de condiciones sobre las cuales la pasividad puede ser mantenida depende de la atmósfera y de la composición del acero inoxidable. Cuando las condiciones son favorables para mantener la pasividad, los aceros inoxidables exhiben extremadamente bajas velocidades de corrosión. Si la pasividad es dañada bajo condiciones que no permiten la restauración de la película pasiva, los aceros inoxidables se corroen al igual que los aceros al carbono o de baja aleación. La presencia de oxígeno es esencial en la resistencia a la corrosión de un acero inoxidable cuando su superficie está limpia y libre de depósitos [93].

A continuación se presentan los distintos factores que influyen en la resistencia a la corrosión otorgada por la formación del óxido pasivo.

Efectos de la composición

Cromo: es uno de los elementos esenciales para la formación de la película pasiva. Otros elementos pueden influir en la efectividad del cromo en la formación o mantenimiento del óxido, pero no puede otro elemento por sí mismo, crear las propiedades del acero inoxidable. Con aproximadamente 10,5% de cromo se forma un óxido más débil que permite la protección atmosférica media. Aumentando el contenido de cromo de 17 a 20% como en los aceros inoxidables austeníticos o de 26 a 29% en los aceros inoxidables ferríticos, aumenta la estabilidad de la capa pasiva. Sin embargo un mayor contenido de cromo puede afectar adversamente las propiedades mecánicas, fabricabilidad, soldabilidad o idoneidad para aplicaciones que incluyen ciertas exposiciones térmicas. Por lo tanto es más frecuente mejorar la resistencia a la corrosión mediante el agregado de otros elementos sin aumentar el contenido de cromo.

Níquel: en cantidades suficientes, estabilizará la estructura austenítica, esto mejora las propiedades mecánicas y características de fabricación. El níquel es efectivo en promover la repasivación especialmente en ambientes reductores. El níquel es particularmente útil en ácidos minerales. Aumentando el contenido de níquel del 8 al 10% disminuye la resistencia a la corrosión bajo tensión, pero aumentando el contenido de níquel a un valor mayor la resistencia a la corrosión bajo tensión se recupera. La resistencia a la corrosión bajo tensión en la mayoría de los ambientes en servicio es alcanzada a aproximadamente el 30% de níquel.

Manganeso: en cantidades moderadas y en asociación con adiciones de níquel llevará a cabo muchas de las funciones del níquel. Sin embargo, el total reemplazo de níquel por manganeso no es práctico. Los aceros con muy alto contenido de manganeso, tienen propiedades mecánicas inusuales y útiles, tales como resistencia al galling. El manganeso interactúa con azufre en aceros inoxidable para formar sulfuros de manganeso. La morfología y composición de estos sulfuros puede tener efectos perjudiciales sobre la resistencia a la corrosión, especialmente en la resistencia al picado.

Molibdeno: en combinación con el cromo es muy efectivo en términos de estabilizar la película pasiva en presencia de cloruros. El molibdeno es especialmente efectivo para aumentar la resistencia en la iniciación del picado y la corrosión por rendijas.

Carbono: es útil debido a que favorece la templabilidad por tratamiento térmico, el cual es la base de los grados martensíticos y proporciona resistencia en las aplicaciones a alta temperatura de los aceros inoxidables. En todas las otras aplicaciones, el carbono es perjudicial para la resistencia a la corrosión a través de la reacción con cromo. En los grados ferríticos, el carbono es también perjudicial para la tenacidad.

Nitrógeno: es beneficioso para los aceros inoxidables austeníticos en cuanto mejora la resistencia al picado, retarda la formación de la fase σ y endurece al acero. El nitrógeno es esencial en los grados dúplex porque aumenta el contenido de austenita disminuyendo la segregación de cromo y molibdeno, e incrementa la resistencia a la corrosión de la fase austenita. El nitrógeno es altamente perjudicial en las propiedades mecánicas de los grados ferríticos.

Además de la composición, los tratamientos térmicos, los procesos de fabricación y el diseño tienen influencia en el comportamiento a la corrosión de los aceros inoxidables.

Las fallas por corrosión pueden ser prevenidas por cambios adecuados en el diseño o parámetros de proceso y por el uso de técnicas o tratamientos de fabricación adecuados.

Un inapropiado tratamiento térmico puede producir cambios perjudiciales en la microestructura de los aceros inoxidables. Algunos de los problemas son precipitación de carburos y precipitación de fases intermetálicas tales como σ , χ y laves. También durante la soldadura se pueden formar fases intermetálicas que afecten el comportamiento a la corrosión.

Para la prevención de la corrosión mediante cambios en el diseño, se deben considerar factores como el diseño de juntas, la continuidad superficial y la concentración de tensiones. Además la condición superficial debe ser cuidada para asegurarse la vida en servicio. Superficies suaves, libres de imperfecciones y otros materiales extraños reducen la probabilidad de corrosión. En general, una superficie suave, altamente pulida tiene mayor resistencia a la corrosión. Durante las operaciones de manejo y procesamiento de los aceros inoxidables, partículas de hierro, de acero de herramienta pueden quedar en la superficie de los mismos y reducir la efectividad del óxido pasivo [93].

En los aceros inoxidables se pueden producir diferentes tipos de corrosión, entre ellos pueden mencionarse:

Corrosión general o uniforme

Se produce cuando el ambiente es capaz de remover el óxido pasivante de la superficie y no permitir su repasivación. Por ejemplo cuando el acero inoxidable ferrítico de más bajo cromo es expuesto a una atmósfera de ácido sulfúrico de concentración moderada [93].

Corrosión galvánica

Resulta cuando dos metales diferentes están en contacto eléctrico en un medio corrosivo. Un metal altamente resistente a la corrosión como acero inoxidable puede actuar como un cátodo cuando está en contacto con un metal menos noble, tal como acero.

La corrosión de piezas de acero, por ejemplo tornillos o bulones en una construcción de acero inoxidable puede ser un gran problema. Sin embargo el efecto puede ser usado de un modo beneficioso para proteger componentes críticos de acero inoxidable con un área de acero más grande. En el caso de acero inoxidable conectado a un metal más noble, se debe prestar atención a la condición activa-pasiva del acero inoxidable. Si el acero inoxidable es pasivo en el ambiente, no es probable que la interacción galvánica con un metal más noble produzca corrosión notable. Si el acero inoxidable es activo o solo ligeramente pasivo, la corrosión galvánica con un metal más noble producirá probablemente corrosión rápida del acero inoxidable sin repasivación [93]. También se puede producir picado.

Corrosión por picado

Si la capa pasiva se desestabiliza localmente y no se vuelve a formar, la corrosión se localizará y avanzará rápidamente debido a que se crea una celda electroquímica entre la zona no pasivada y el resto de la superficie que permanece pasivada. Se presenta como un ataque muy intenso en áreas pequeñas, como puede verse en la figura siguiente la densidad de corriente dentro de la picadura, j_{pit} , de 0,1 a 10 A/cm², y en la zona exterior a la picadura, zona pasiva, j_{pas} , de 10⁻⁶ A/cm² (Figura 2.55) [88].

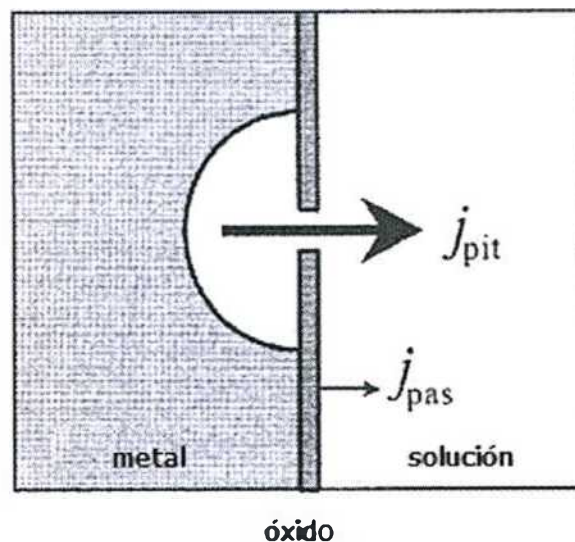


Figura 2.55. Vista esquemática de una picadura [88].

Como puede observarse en la figura anterior, el picado está asociado a una discontinuidad de la capa pasiva. Esto puede ser producto de una imperfección, tal como una inclusión o daño superficial, o una disolución química local de la película. El cloruro es el agente más común para la iniciación del picado. Una vez que el pit es formado, se convierte en una rendija y el ambiente químico local es sustancialmente más agresivo que el resto del ambiente. La estabilidad de la capa pasiva respecto a la resistencia a la iniciación del picado es controlada primariamente por el cromo y el

molibdeno. Los elementos de aleación pueden tener un efecto importante por influencia en la cantidad y tipo de inclusiones presentes en el acero que pueden actuar de sitios para picado [93].

Los sitios de nucleación de las picaduras han sido frecuentemente relacionados con fallas microscópicas de la superficie metálica, inclusiones. Por ejemplo, en los aceros inoxidable, a temperatura ambiente, las picaduras se inician comúnmente en inclusiones no metálicas como las de sulfuro de manganeso y de óxidos mixtos que contengan elementos como silicio, calcio, aluminio o magnesio [88].

La iniciación del picado puede estar influenciada por la condición superficial, incluyendo la presencia de depósitos y por la temperatura. Para un ambiente particular, un tipo de acero inoxidable puede estar caracterizado por una temperatura o por un rango de temperaturas, por encima del cual se iniciará el picado. Es posible seleccionar un tipo de acero inoxidable que no estará sujeto a ataque por picado si la composición química del ambiente y la temperatura no exceden los niveles críticos. La formación de depósitos en servicio puede reducir la temperatura de picado.

Aunque el cloruro es conocido por ser el agente primario para el ataque por picado, no es posible establecer un límite de cloruro crítico para cada tipo de acero. La concentración crítica de cloruros de la solución puede ser afectada por la presencia o la ausencia de diferentes especies químicas que pueden acelerar o inhibir la corrosión. La concentración de cloruros puede aumentar donde se produce la evaporación o depósito [93].

Las picaduras que se propagan hacia el interior del metal y las condiciones electroquímicas dentro de las mismas hacen que se produzca un efecto autocatalítico que acelera la velocidad de corrosión de la zona anódica [3], [35]. Con respecto al crecimiento de la picadura se cree que implica la disolución del metal y el mantenimiento de un alto grado de acidez en el fondo de la picadura por la hidrólisis de los iones metálicos disueltos [3], [35].

En la Figura 2.56 se ilustra el proceso de crecimiento de una picadura en un acero inoxidable sumergido en una solución de cloruro de sodio aireada.

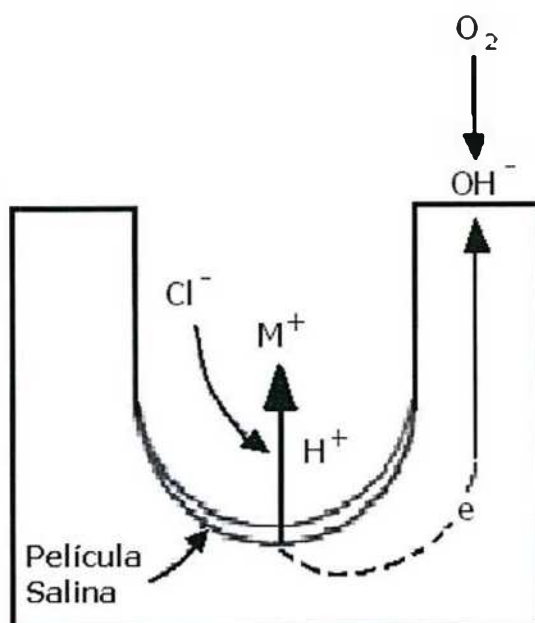


Figura 2.56. Ilustración esquemática del mecanismo de crecimiento del pit [3].

La reacción anódica del metal en el fondo de la picadura $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$ es balanceada por la reacción catódica que se produce en la superficie del metal que rodea al orificio $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. La concentración creciente de M^+ en el pit resulta en la migración de iones Cl^- para mantener la neutralidad. El cloruro metálico formado, M^+Cl^- , reacciona con el agua para producir hidróxido metálico y ácido libre $M^+Cl^- + H_2O \rightarrow MOH + H^+Cl^-$.

De esta manera se acumula una alta concentración de ácido en el fondo de la picadura que produce un aumento de la velocidad de la reacción anódica y el proceso se hace autocatalítico [3], [32], [35].

También en este tipo de corrosión es importante considerar el potencial de picado, porque la despasivación electroquímica sólo se produce por encima de este potencial que es función de la composición del medio, de la temperatura y de la composición de la aleación. El potencial de picado está dado por:

$$E_p = A - B \log C_x \quad (2.39)$$

A y B son constantes, E_p es el potencial de picado y C_x la concentración molar del ion agresivo [88].

Desde el punto de vista práctico, cuando se realizan ensayos electroquímicos de aceros inoxidable en soluciones de cloruros se observa que con un aumento de solamente 10mV por encima del potencial de picado, se produce un aumento de varios órdenes de magnitud en la corriente de corrosión.

Además hay otro potencial característico asociado al potencial de picado que es el potencial de repasivación. Se observó que una vez que las picaduras han comenzado a crecer, aunque se disminuya el potencial (incluso por debajo del potencial de picado) pueden seguir creciendo. Sólo dejarán de hacerlo cuando el potencial alcance un valor determinado denominado potencial de repasivación (Figura 2.57). Este valor de potencial está relacionado con el grado de oclusión de las picaduras: cuanto más profundas sean las mismas, menor será el potencial de repasivación [88].

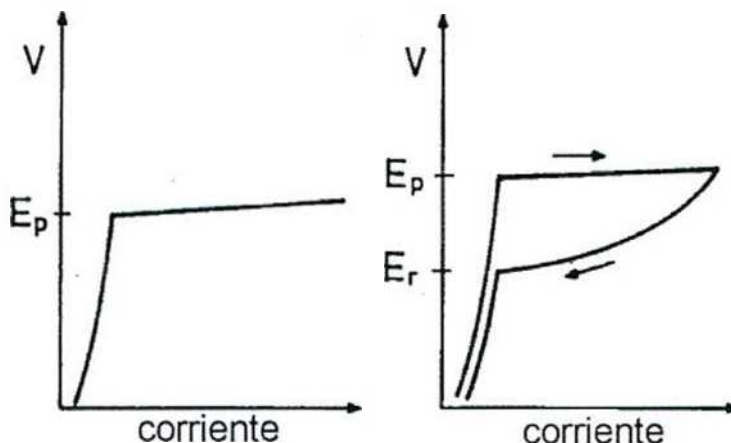
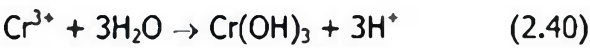


Figura 2.57 Gráficos esquemáticos de potencial-corriente [88].

Los aceros inoxidable también son susceptibles a la corrosión por rendijas en medios que contienen cloruros y en soluciones diluidas de ácido sulfúrico.

Así como hay una temperatura de picado crítica para un ambiente particular, hay también una temperatura crítica para la corrosión por rendijas. Esta temperatura es específica para la geometría y naturaleza de la rendija y el medio de corrosión para cada tipo de acero. La temperatura crítica para la corrosión por rendijas puede ser útil para seleccionar el tipo de acero adecuado para diferentes aplicaciones [93]. Además si se comparan los procesos de transporte iónico en el picado y en la corrosión por rendijas se notará que la única diferencia radica en el camino de difusión, para un dado potencial, la densidad de corriente para iniciar la corrosión por rendijas resulta menor que en el picado [88].

El mecanismo en la corrosión por rendijas es similar al de picado mencionado anteriormente. En el caso del acero AISI 304 se ha determinado que la acidificación dentro de la rendija es probablemente debida a la hidrólisis de los iones Cr según:



Para evaluar el comportamiento a la corrosión por picado o por rendijas de capas modificadas o recubrimientos depositados sobre aceros inoxidables en una solución de cloruro de sodio en esta tesis se realizaron curvas de polarización cíclica. En estos ensayos, el potencial fue variado a una determinada velocidad de barrido desde el potencial de corrosión hasta una densidad de corriente establecida, donde se invierte el sentido de barrido (Figura 2.58) [93], [94].

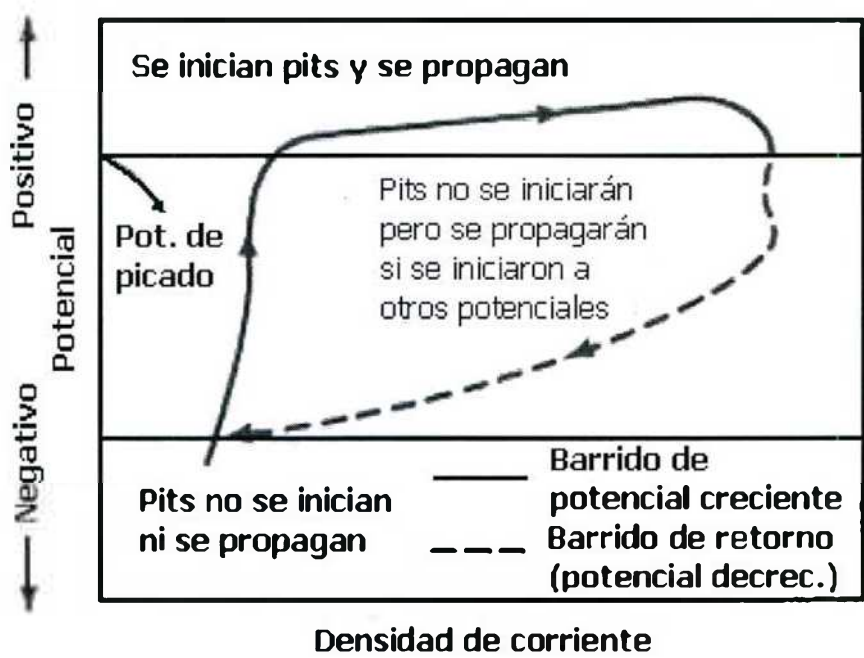


Figura 2.58. Esquema de curva de polarización cíclica [93].

En estas curvas se puede distinguir el potencial de ruptura o potencial de breakdown o de picado que es aquél por encima del cual se nuclean los pits, una vez que la pasividad ha sido perdida sólo en puntos discretos sobre la superficie. La polarización anódica es controlada por nuevas reacciones de crecimiento de los pits en aquellos puntos. El potencial donde la curva vuelve a coincidir con la del barrido anódico, es el

potencial de repasivación, debajo del cual los pits se repasivan. El potencial de breakdown es usualmente definido como el potencial al cual hay un gran aumento en la corriente aplicada. Cuanto más positivo es el valor del potencial de ruptura, más resistente es la aleación a la iniciación del ataque localizado. Cuando el potencial de repasivación es más alto, la aleación más fácilmente puede repasivar. A potenciales entre el potencial de ruptura y el de repasivación, los pits que se han iniciado pueden propagarse. Con respecto a la corrosión por rendijas, la diferencia entre el potencial de picado y el de repasivación da una medida del grado de susceptibilidad del material a sufrir este tipo de corrosión. La histéresis de la curva de polarización cíclica está relacionada con la dificultad para detener el crecimiento del pit, lo cual indica la cantidad de las reacciones químicas irreversibles tales como el proceso de acidificación que se produce dentro de los pits durante su crecimiento. En otras palabras, la magnitud de la histéresis de la curva da una indicación de la tendencia al crecimiento autocatalítico de los pits generados en relación al grado de repasivación [88], [94]–[96].

Al aplicar el barrido en reversa pueden presentarse diferentes casos.

- a) La curva en reverso atraviesa la curva de ida en la zona pasiva y por lo tanto la picadura iniciada se pasiva, o sea que se reconstruye la capa pasiva.
- b) La curva en reverso regresa por el mismo camino o por un valor de corriente menor, lo que indica que el material no presenta tendencia a la corrosión localizada
- c) Que el material sea muy susceptible a la corrosión localizada, es decir la picadura se pasive sólo al regresar al potencial de corrosión [95], [96].

Corrosión intergranular

Es un ataque preferencial en los bordes de grano de un acero inoxidable. Es generalmente el resultado de sensibilización.

La sensitización o precipitación de carburos en los borde de grano (del tipo Cr_{23}C_6 en los aceros inoxidables austeníticos siempre que el contenido de carbono sea mayor al 0,02%) puede ocurrir cuando los aceros inoxidables austeníticos son calentados durante un período de tiempo en el rango de aproximadamente 425 a 870 °C. El tiempo en ese rango de temperaturas determina la cantidad de precipitación de carburos. Cuando los carburos de cromo precipitan en los bordes de grano, la concentración de Cr en el área inmediatamente adyacente se reduce. Cuando la precipitación es relativamente continua, este empobrecimiento en Cr vuelve al acero susceptible a la corrosión intergranular, es decir se produce la disolución de la capa pobre en cromo alrededor de cada límite de grano.

La sensitización no es necesariamente perjudicial a menos que sea usado en un ambiente capaz de atacar la región. Por ejemplo, en aplicaciones a temperaturas elevadas los aceros inoxidables pueden operar estando sensibilizados, pero puede haber riesgo de corrosión intergranular durante períodos de inactividad cuando la condensación puede proporcionar un medio corrosivo. La exposición térmica requerida para sensitizar un acero puede ser relativamente breve como en una soldadura, o puede ser muy larga como en servicio a alta temperatura [93].

El acero inoxidable AISI 304 con un contenido de carbono del 0,04 al 0,08% sufre este tipo de corrosión, ya que hay suficiente carbono disponible para combinarse con el cromo y formar carburos (Figura 2.59).

En un corte transversal se puede ver que el carburo de cromo permanece libre de ataque y en las zonas adyacentes al límite de grano se observan profundas y estrechas trincheras (Figura 2.59 b) [89].

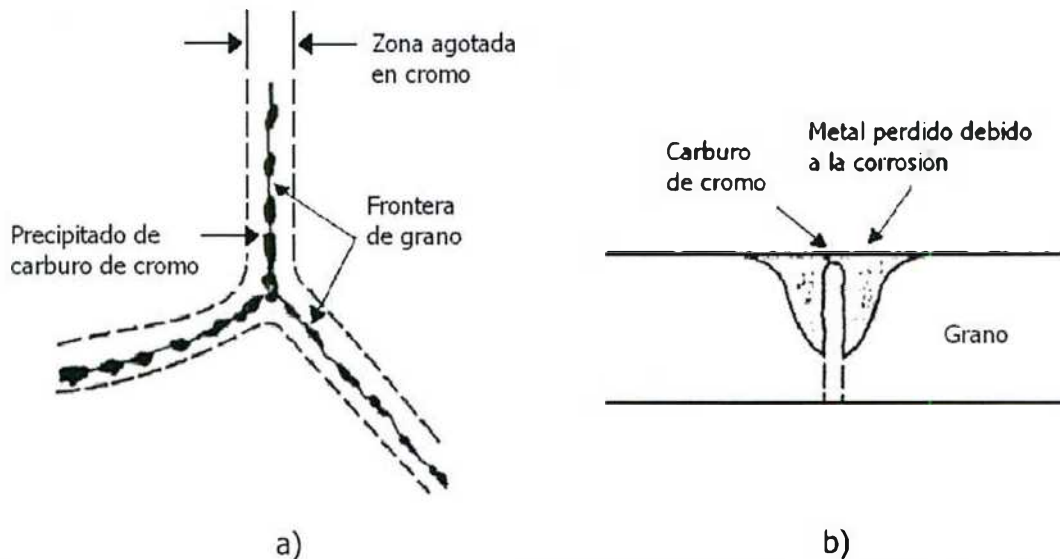


Figura 2.59. a) Representación esquemática del borde de grano de un acero sensibilizado.
 b) Corte transversal del límite de grano atacado de un acero inoxidable sensibilizado [88].

Corrosión bajo tensión

Es un mecanismo de corrosión en el cual la combinación de una aleación susceptible, tensión de tracción constante y un ambiente particular conducen a la fisuración del metal. Los aceros inoxidables son particularmente susceptibles a la corrosión bajo tensión en ambientes de cloruros, y el aumento de la temperatura y la presencia de oxígeno agravan la corrosión bajo tensión de este tipo de aceros.

Es difícil atenuar las condiciones ambientales que conducen a la corrosión bajo tensión. El nivel de cloruros requerido para producir este tipo de corrosión es muy bajo, se pueden producir fallas en ambientes aparentemente benignos que contienen sólo unos pocos ppm de cloruros. La temperatura es con frecuencia un parámetro de proceso que puede ser controlado. La susceptibilidad aumenta con la temperatura aunque no hay un valor definido. Ambientes menos agresivos (temperaturas más bajas) conducen a fallas intergranulares en condiciones de servicio.

A más baja temperatura y más bajo contenido de cloruros, la corrosión bajo tensión es reemplazada por la corrosión por rendijas o por picado.

Sin embargo, las tensiones residuales asociadas con la fabricación, soldadura o ciclo térmico, sumadas a las tensiones de diseño, son con frecuencia responsables de la corrosión bajo tensión, e incluso los tratamientos térmicos de relajación de tensiones no eliminan completamente estas tensiones. La corrosión bajo tensión es difícil de detectar mientras está en progreso, incluso cuando está avanzada y puede conducir a las fallas catastróficas de diferentes equipamientos. Este tipo de corrosión puede ser precedida por corrosión por picado o por rendijas.

La mayoría de los aceros inoxidables ferríticos y dúplex son inmunes o altamente resistentes a la corrosión bajo tensión. Los aceros inoxidables austeníticos especialmente el AISI tipo 316 y 304 son susceptibles en algún grado. La corrosión bajo tensión del acero inoxidable austenítico en cloruros a altas temperaturas es el caso más estudiado.

Los aceros inoxidables austeníticos altamente aleados son resistentes en soluciones de cloruro de sodio pero se fisuran fácilmente en soluciones de MgCl_2 .

La corrosión bajo tensión de los aceros inoxidables austeníticos es con frecuencia transgranular, la fractura es por clivaje lo cual ilustra la naturaleza frágil del sistema en corrosión bajo tensión, las fisuras atraviesan los bordes de grano y pasan a través de los granos. Se requieren concentraciones elevadas de cloruro y temperatura para inducir corrosión bajo tensión transgranular en esta aleación.

La exposición a ácidos politiónicos y sulfurosos, en los cuales el azufre existe en un estado de oxidación reducida, causa corrosión bajo tensión intergranular en aceros inoxidables austeníticos, especialmente en equipamiento de refinería petroquímica.

Los aceros inoxidables ferríticos generalmente resisten la corrosión bajo tensión en los ambientes más comunes que atacan a los aceros inoxidables austeníticos. Pequeñas cantidades de níquel, tan bajas como 1,5 a 2% son suficientes para hacerlos susceptibles. Sin embargo, la ausencia de níquel reduce la resistencia a la corrosión general, y los aceros inoxidables ferríticos son susceptibles a otras formas de corrosión en muchos de dichos ambientes. Los aceros inoxidables ferríticos son también susceptibles a corrosión bajo tensión en soluciones de H_2S , NH_4Cl , NH_4NO_3 .

Los aceros inoxidables dúplex contienen más cromo para mantener la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables austeníticos, y menos níquel para aumentar el contenido de ferrita y aumentar la resistencia a la corrosión bajo tensión en ambientes de cloruros calientes. Así los aceros inoxidables dúplex son más resistentes a la corrosión bajo tensión que los aceros inoxidables austeníticos pero no son totalmente inmunes [87], [93].

En este capítulo se realiza una revisión sobre el estado del arte en los distintos tópicos abordados en esta tesis.

CAPÍTULO 3

Revisión de antecedentes

REVISIÓN DE ANTECEDENTES

3.1 Procesos de difusión asistida por plasma

Los aceros se utilizan en la industria, en diferentes componentes mecánicos como engranajes, matrices, válvulas, cigüeñales, entre otros, donde están sometidos a desgaste, corrosión y fatiga. Para lograr una producción eficiente se requiere que estos materiales tengan buenas propiedades mecánicas estructurales, y que respondan en forma adecuada a las sollicitaciones en la superficie. Para resolver esta situación de compromiso entre propiedades requeridas en volumen y en superficie, se pueden utilizar diferentes procesos termoquímicos o de difusión asistidos por plasma, como la nitruración iónica. Esta técnica permite endurecer la superficie del acero mediante la difusión de átomos de nitrógeno aportados por el plasma, modificar la microestructura de la superficie y debajo de la superficie y mejorar sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [97].

La tecnología de nitruración iónica utilizando descarga glow fue desarrollada alrededor de 1930 por Wehnheldt y Berghaus en Alemania, como una alternativa a la nitruración gaseosa, con un aceptable control de parámetros de proceso como presión, tensión y composición de gases, permitiendo de este modo un buen control de la capa modificada. Esta técnica se desarrolló en los Estados Unidos alrededor de 1950, donde la compañía General Electric investigó sobre el método y pudo usarlo en una amplia variedad de materiales y componentes. Si bien el uso de esta técnica se fue extendiendo, recién durante los últimos 25-30 años, gracias al desarrollo de la electrónica de potencia, tecnología de vacío, metalurgia física y nuevos materiales se han podido lograr procesos industriales competitivos desde el punto de vista económico [43], [97].

En la práctica hay creciente interés de la industria en tecnologías basadas en la nitruración por plasma, las cuales ofrecen muchas ventajas sobre la nitruración tradicional gaseosa o por baño de sales, particularmente, en términos de consumo reducido de gas, consumo reducido de energía y eliminación de cualquier riesgo ambiental [98].

La nitruración iónica ha sido aplicada en aceros para herramientas, de baja y media aleación y se han logrado óptimos resultados. Permite formar una zona modificada (capa de compuestos seguida por la zona de difusión) de espesor y estructura adecuadas para cada aplicación y con alta dureza superficial. El mejoramiento en las propiedades tribomecánicas, desgaste y coeficiente de fricción de los aceros, son atribuidos a la alta dureza superficial de las capas nitruradas. No sólo la resistencia al desgaste es mejorada, sino también la resistencia a la corrosión y a la fatiga. El aumento de vida a la fatiga, de alrededor del 50%, está relacionado a las tensiones de compresión que se generan en la capa de difusión. El aumento de la resistencia a la corrosión puede ser atribuido a la presencia de una capa densa de nitruros en la superficie, que es de tipo cerámica, y puede proteger la superficie del acero del ataque corrosivo. Los resultados que se obtienen de la nitruración iónica no sólo dependen de los parámetros de proceso tales como tiempo, temperatura, potencial de nitrógeno y variables del plasma, sino también del tipo de sustrato y de su microestructura inicial en algunos casos [99]–[102].

A mediados de 1970, en Alemania se desarrolló la tecnología de la descarga DC pulsada, que permitió no solo ahorrar energía, sino también un mejor control del proceso, pudiéndose adaptar a cada material y diseño [43]. El plasma DC pulsado se genera y sostiene con una descarga unipolar, donde la corriente y el voltaje pueden

ser interrumpidos periódicamente, lo cual permite usar eficientemente la energía y evitar arcos, tal como se explicó en el capítulo 2.

Los aceros inoxidable no se consideran adecuados para nitrurar por los métodos tradicionales, ya que a la temperatura de proceso precipitan nitruros o carburos de cromo que afectan su resistencia a la corrosión y, además, se dificulta la difusión por la presencia del óxido pasivante. Sin embargo, cuando se aplica la nitruración iónica, la temperatura de proceso es menor y se puede evitar la precipitación de nitruros. El nitrógeno forma entonces una solución sólida sobresaturada, que puede aumentar la dureza a valores del orden de los 1000 HV sin afectar la resistencia a la corrosión. Además, mediante un proceso de sputtering previo se puede eliminar el óxido pasivante y favorecer la difusión, además de la limpieza superficial [97].

3.1.1 Nitruración de aceros inoxidable austeníticos

Los aceros inoxidable austeníticos son ampliamente usados en la industria alimentaria, aeroespacial, ingeniería química y biomateriales, debido a su buena resistencia a la corrosión, tanto en ambientes con cloruros como en fluidos biológicos. Sin embargo, estos materiales tienen baja dureza y pobres propiedades tribológicas.

Diferentes métodos, como procesos termomecánicos o termoquímicos, han sido probados para modificar la superficie y mejorar sus propiedades tribológicas, entre ellos los procesos de difusión como la nitruración asistida por plasma. Se han realizado numerosos estudios sobre la nitruración de aceros inoxidable austeníticos, como por ejemplo el acero AISI 316L, y se ha determinado que a baja temperatura y bajo parámetros específicos de proceso, se puede lograr una zona modificada de 7-20 μm de espesor, dura y resistente, con buen comportamiento a la fatiga y con buenas propiedades anticorrosivas [15], [103]–[105]. En los siguientes apartados se describirán los aspectos microestructurales de la capa nitrurada, el comportamiento al desgaste y a la corrosión.

3.1.1.1 Aspectos microestructurales de la capa nitrurada

Cuando los aceros inoxidable austeníticos como el AISI 316L o el AISI 304 son nitrurados a bajas temperaturas, 400 - 420 °C o inferior, se forma una fase austenita expandida denominada S, libre de nitruros, que es una solución sólida supersaturada de nitrógeno con los átomos ubicados en los sitios octaédricos. La concentración de nitrógeno en la fase S puede alcanzar un 25% y la expansión de la red el 10%. Se ha determinado que diferentes elementos de aleación pueden influir en la formación de dicha fase, entre ellos el cromo, que promueve su formación y estabilización [16].

La caracterización de la fase S por difracción de rayos X reveló que los picos de la austenita expandida están ensanchados y corridos hacia ángulos más bajos con respecto a los de la austenita del acero sin nitrurar, lo cual ha sido atribuido a tensiones residuales compresivas y a una alta densidad de fallas de apilamiento, introducidas por la incorporación de nitrógeno [16]. Además, se han detectado cambios anómalos en la posición de los picos de la austenita expandida, respecto de la austenita del sustrato, por ejemplo, el espaciado interplanar del plano (200) resultó mayor que el de los otros planos. Este hecho puede deberse a que la velocidad de difusión del nitrógeno y las tensiones residuales asociadas con el plano (200) son más altas que en los demás planos [106].

Con respecto a la estructura cristalográfica de la fase S se han propuesto diferentes tipos de red cristalina cúbica, tetragonal, monoclinica y triclinica, pero ninguna logró describir completamente las características de esta fase. También, se han realizado

estudios de caracterización con radiación sincrotrón, probando las diferentes estructuras cristalógicas, y concluyendo que una red cúbica de caras centradas (fcc) con fallas y defectos, es la que mejor describe la fase, pero éste es aún un tema de discusión [107]–[109].

Además, la fase S exhibe propiedades magnéticas, puede ser paramagnética o ferromagnética. Se cree que la alta densidad de fallas de apilamiento y el alto contenido de nitrógeno, resultan en una mayor expansión de la red que da lugar al ferromagnetismo [109].

En algunos casos, dependiendo de la temperatura de proceso, aparecen además de la fase S, nitruros fase cubica (γ' -Fe₄N) y fase hexagonal (ϵ -Fe₂₋₃N). Cuando la temperatura de nitruración supera los 420 °C, la fase S, que es metaestable, se descompone en fases más estables como son CrN y ferrita α [16], [109].

Se ha determinado que en el proceso de nitruración, cuando además de nitrógeno está presente el carbono en la mezcla gaseosa, se forma una austenita expandida por carbono y, en estos casos, se observa una doble capa [106].

En lo que respecta a los parámetros de proceso, se ha determinado que la temperatura y el tiempo tienen notable influencia en la formación de la fase S, pero también el porcentaje de nitrógeno en la mezcla gaseosa. Algunos autores han observado que la frecuencia de pulso, el tiempo on-off y la presión pueden afectar la formación de la fase S. El aumento de la frecuencia de pulso (de 50 a 5000 Hz) llevó a un aumento en el espesor de capa, un tiempo off muy reducido genera una fuerte distorsión de la red y un tiempo off muy largo produce una capa muy delgada o incluso no permite su formación. La reducción de la presión del gas puede favorecer el proceso de nitruración, aumentando la probabilidad de producir especies activas, siempre y cuando no se disminuya significativamente el número de partículas [110]–[112].

3.1.1.2 Comportamiento al desgaste

Cuando los aceros inoxidable austeníticos son nitrurados a baja temperatura, alrededor de 400 °C, y se forma la fase S, la dureza aumenta de 200 HV a 1300 HV. Esta capa mejora la resistencia al desgaste en condiciones de deslizamiento en más de dos órdenes de magnitud, con respecto al acero sin nitrurar, y presenta un coeficiente de fricción más bajo. La alta dureza de la fase S se atribuye a la supersaturación intersticial de nitrógeno y a su estructura. También el mecanismo de desgaste es diferente, dado que pasa de adhesivo, abrasivo y deformación plástica en el material sin tratar, a un mecanismo menos severo de oxidación y micro abrasión [113]. Esta fase presenta buen comportamiento al desgaste por fatiga, y el límite a la fatiga mejora entre 10-25%, el cual podría ser atribuido al aumento de la dureza superficial y a las tensiones residuales compresivas de esta capa. También esta capa presenta buen comportamiento en fretting y en erosión, esto podría deberse a que la capa resulta dúctil, resistiendo la deformación y minimizando el daño [114], [115]. Existen numerosos trabajos donde se ha obtenido buena resistencia al desgaste por deslizamiento, abrasivo, por fretting y por fatiga para capas superiores a 5 μm [113], [114], [116]–[118].

La capa nitrurada en aceros inoxidable austeníticos presenta inconvenientes en el comportamiento al desgaste en ensayos más severos. Cuando la carga es más alta y, consecuentemente, la presión hertziana, la máxima tensión de corte queda localizada en el sustrato blando, es decir, debajo de la capa nitrurada, lo cual conduce a la deformación subsuperficial y ruptura de la misma [16].

3.1.1.3 Comportamiento a la corrosión

Con respecto al comportamiento a la corrosión de la capa nitrurada, se ha observado que cuando los aceros inoxidables austeníticos son nitrurados a baja temperatura, el potencial de corrosión es más alto y la densidad de corriente es más baja, es decir la velocidad de corrosión disminuye [98].

La presencia de nitrógeno y cromo en solución mejora el comportamiento a la corrosión localizada, porque básicamente aumenta el coeficiente de resistencia al picado, PRE "Pitting Resistance Equivalent" [98], dado por la ecuación.

$$PRE = \%Cr + 3,3 (\%Mo) + 16 (\%N) \quad (3.1)$$

Además, existen diferentes explicaciones con respecto al efecto beneficioso del nitrógeno en el comportamiento a la corrosión. Una teoría sugiere que el nitrógeno se disuelve durante el proceso de corrosión y consume el ácido del pit por la siguiente reacción de nitrógeno: $[N] + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NH_4^+$ [98]. Esto causa un efecto de neutralización local en los pits, conduciendo a una velocidad de crecimiento menor. Otra explicación indica que el enriquecimiento de nitrógeno estabiliza la capa de óxido pasivante y previene el ataque de aniones (Cl^-).

Otros autores también detectaron aumento del potencial de picado en las muestras nitruradas y lo vincularon no sólo a la concentración en la superficie de nitrógeno, sino también al espesor de las capas nitruradas, el nitrógeno aumenta la capacidad de repasivación del acero, debido a que puede reaccionar con H^+ para formar NH_4^+ como ya se mencionó. Además, las capas nitruradas más gruesas resultaron más efectivas en la protección a la corrosión, debido a que disminuye la probabilidad de exposición local del sustrato al ambiente agresivo [119]. Esto fue verificado estudiando procesos de nitruración de diferente duración, donde se determinó que la sinergia entre la mayor concentración en la superficie de nitrógeno y las capas modificadas más gruesas, explica la mayor resistencia a la corrosión por picado para tiempos más largos. Con respecto a la morfología del ataque corrosivo, la densidad de los pits y sus dimensiones disminuyeron con respecto a la muestra sin tratar, a medida que el tiempo de tratamiento aumentó [119].

Si bien la buena resistencia a la corrosión de la fase S es una característica distintiva, esto depende de la supersaturación de intersticiales y de la densidad de defectos, así como de la composición y de los valores de PH de las soluciones usadas para las pruebas de corrosión. Los defectos de la fase S son áreas de alta energía que se pueden disolver más rápidamente y dificultar la pasivación [16], [98].

Cuando la nitruración es llevada a cabo a una temperatura de 420 °C o superior, el cromo puede difundir en la austenita y el nitrógeno se combina con el cromo para formar nitruros (CrN) estables, entonces, la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables empeora [98].

Una vez que los CrN se forman, como ocurre en la nitruración a una temperatura más alta, el cromo en la matriz es reducido particularmente alrededor de los precipitados de nitruros. Esto impide la formación de una capa de óxido densa y continua sobre la superficie y así se deteriora la resistencia a la corrosión del acero inoxidable [120].

Si bien se ha investigado mucho sobre la nitruración de aceros inoxidables austeníticos, quedan pendientes algunos desafíos para el futuro, como avanzar en el entendimiento de la naturaleza y de la estructura cristalográfica de la fase S, de los mecanismos de corrosión, de la función de la interfase con el sustrato, y el desarrollo de una capa más

gruesa con mayor capacidad de soporte de carga, que permita aplicaciones más amplias a nivel industrial [16].

3.1.2 Nitruración de aceros inoxidables martensíticos

Los aceros inoxidables martensíticos son materiales de elección en aplicaciones donde se requieren buenas propiedades mecánicas y moderada resistencia a la corrosión. Tales aplicaciones incluyen álabes de turbina, herramientas, rodamientos, instrumentos quirúrgicos y cuchillería. Para muchas de estas aplicaciones, un aumento en la dureza superficial y resistencia al desgaste, por medio de la nitruración asistida por plasma, puede ser beneficioso para mejorar la performance y la vida en servicio. En este proceso, tal como en los aceros austeníticos, el nitrógeno difunde y puede quedar en solución, dando lugar a una fase supersaturada con nitrógeno y tensionada, pero dependiendo de las condiciones de proceso, puede formar compuestos como nitruros de cromo. Debido a que estos aceros contienen un 12% de cromo, la precipitación de estos nitruros, aún en pequeñas proporciones, puede afectar el comportamiento a la corrosión [121].

3.1.2.1 Características de la capa nitrurada

Cuando los aceros inoxidables martensíticos son nitrurados a baja temperatura, 400 °C o inferior, se forma una capa rica en nitrógeno y de mayor parámetro de red, llamada "martensita expandida" o "ferrita expandida" (α_N) [77], [116], [121], [122]. La caracterización de esta capa por difracción de rayos X reveló un ensanchamiento de los picos y corrimiento hacia ángulos menores con respecto a los de α -Fe, asociados a la sobresaturación y a las tensiones residuales causadas por el nitrógeno en solución sólida [77]. Además, por medio de estudios cristalográficos, se determinó que la expansión de la red de la capa nitrurada obtenida entre 380-400 °C no resultó isotrópica, alcanzó como máximo el 3,5% y cambió fuertemente con los parámetros de proceso. A baja temperatura, pero largo tiempo de proceso, se produjo una expansión de la red mayor [123]. En algunos casos, incluso a baja temperatura se detectaron además de α_N , pequeñas cantidades de γ' -Fe₄N [77].

A temperaturas mayores, alrededor de 450 °C, se produce una transformación de martensita expandida a ferrita y CrN, pero que también se observó en el nitrurado a menor temperatura durante largo tiempo, por ejemplo a 400 °C durante 20 hs [77], [121]. Esto indica que las condiciones para la transformación dependen, no solo de la temperatura, sino de la combinación temperatura-tiempo [121].

Además, los resultados del tratamiento están influenciados por el tipo de acero inoxidable martensítico, es decir por su composición. Por ejemplo, en un acero martensítico AISI 410 tratado con un proceso de descarga glow DC a 420 °C durante 20 horas, se obtuvo una capa nitrurada constituida por la fase martensita expandida (α_N) pero además por nitruros de hierro, γ' y ϵ -Fe₂₋₃N. A 460 °C precipitaron nitruros de cromo además de γ' y ϵ , mientras que α_N fue indetectable. A 500 °C, la cantidad de γ' creció y la de ϵ casi desapareció, α_N se transformó en CrN + α -Fe [17]. Por otra parte, a 530 °C durante 20 horas en un acero martensítico AISI 420, se obtuvo una capa constituida predominantemente por Fe₃N con CrN dispersos en 2-5 μ m de la superficie y pequeñas cantidades de la fase Fe₄N. Cuando se aumenta la temperatura de proceso se logran capas de mayor espesor, pero están constituidas por nitruros [17], [124].

En los aceros inoxidables martensíticos de alto contenido de cromo como, AISI 440C o el M340 de Böhler, se ha reportado que aunque el proceso de nitruración se lleve a cabo a baja temperatura (360 °C), 10 horas y bajo contenido de nitrógeno en la

mezcla gaseosa, la capa nitrurada está constituida por martensita expandida, pero precipitan nitruros de cromo que reducen el cromo libre necesario para formar el óxido pasivante y, de este modo, se reduce la resistencia a la corrosión. Además, durante el tratamiento térmico de temple y revenido previo a la nitruración, dependiendo de la temperatura y el tiempo, se forman carburos de alto contenido de cromo, tipo $M_{23}C_6$ en los bordes de grano, que afectan también el comportamiento a la corrosión [125]–[127].

3.1.2.2 Comportamiento al desgaste y a la corrosión

Se ha mostrado que la nitruración por plasma de los aceros inoxidable martensíticos es efectiva para mejorar las propiedades tribológicas, bajo diferentes condiciones de ensayo.

Con el proceso de nitruración, a baja temperatura (400 °C), se logra una capa de 5 a 20 μm de espesor, dependiendo del tiempo de proceso, con una dureza superficial de 1000-1300 HV, aproximadamente 4 veces más alta que el material sin tratar y se ha detectado un mejoramiento en la resistencia al desgaste en condiciones de deslizamiento [17], [18]. Este comportamiento al desgaste es atribuido a los efectos de la microestructura, la alta dureza superficial y las altas tensiones residuales compresivas. La alta dureza superficial permite resistir la deformación plástica y evitar la adhesión, y las altas tensiones residuales compresivas pueden impedir la formación de microfisuras durante el ensayo de desgaste o retardar su propagación [128].

Cuando las muestras nitruradas son expuestas a situaciones de desgaste severas, su comportamiento mecánico está vinculado no sólo a la dureza superficial sino también al perfil de dureza en profundidad, es decir, a la capacidad de soporte de carga de la capa, y a las tensiones de corte que se produzcan durante los diferentes ensayos, que pueden llevar a la falla de la capa nitrurada, la cual se produce cuando las tensiones de corte superan la tensión de fluencia de la misma [78].

Algunos autores han detectado que el coeficiente de fricción de las muestras nitruradas es más bajo que el del acero sin nitrurar. Teniendo en cuenta que la fricción tiene una componente causada por adhesión y otra por deformación, es posible que el significativo aumento de dureza superficial después de la nitruración minimice la fricción adhesiva y la deformación de las asperezas entre las dos superficies en contacto, disminuyendo así el coeficiente de fricción [129].

Cuando la nitruración se lleva a cabo a temperaturas más altas o tiempos de proceso más largos, precipitan nitruros y la capa resulta frágil alterando el comportamiento al desgaste. Las capas nitruradas en estas condiciones presentaron mayores tasas de desgaste, posiblemente debido a la tendencia al desgaste por delaminación [130].

En general, la capa nitrurada formada en los aceros inoxidable martensíticos, no presenta buen comportamiento a la corrosión, y sólo hay algunos casos donde se ha logrado una mejora con respecto al material sin nitrurar. En ambientes salinos y en ensayos electroquímicos se ha observado un mejoramiento del comportamiento a la corrosión cuando la nitruración se realiza a baja temperatura, esto puede estar relacionado a la formación de la fase α_N en los aceros inoxidable martensíticos, con lo cual el cromo queda en solución sólida y puede formar un óxido continuo, denso y protector sobre la superficie. Además, el nitrógeno en solución en la fase α_N puede promover la reacción de $[N] \rightarrow NH_4^+$ y aumentar el pH local para facilitar la repasivación [128].

Cuando la temperatura de nitruración es mayor y se forman nitruros de cromo, se reduce el cromo en solución para formar el óxido pasivante y consecuentemente se deteriora el comportamiento a la corrosión [128].

Por el contrario, algunos investigadores han obtenido buenos resultados a la corrosión aunque precipiten nitruros de cromo. Esto se logró en un acero inoxidable martensítico AISI 410, por medio de un proceso de nitruración a alta temperatura 500 °C durante 20 horas, donde se formó una capa superficial compuesta por nitruros de hierro γ' , CrN y Fe- α , similar a la que se forma en los aceros de baja y media aleación que permitió proteger al acero y mejorar su resistencia a la corrosión [17]. En las muestras nitruradas en esas condiciones, el potencial de corrosión y el de picado resultaron más altos y las densidades de corriente más bajas; aunque aún no se han estudiado los mecanismos de corrosión involucrados ni el comportamiento de cada una de las fases presentes en la capa [17].

En lo que respecta a la nitruración de aceros inoxidables martensíticos, de acuerdo al análisis de la literatura, quedan algunas cuestiones importantes sin resolver, como lograr una capa de mayor espesor y resistente a la corrosión, especialmente en contacto prolongado con una atmósfera corrosiva de cloruros.

3.1.3 Nitruración de aceros endurecibles por precipitación

Los aceros inoxidables endurecibles por precipitación son utilizados en diferentes sectores industriales para moldes de plástico, equipamiento para procesos químicos, partes de motores y de reactores nucleares, debido a su combinación de propiedades de alta resistencia, alta tenacidad y buena resistencia a la corrosión en su estado envejecido. Para ampliar aún más el rango de aplicaciones de estos aceros, aumentar su dureza y su resistencia al desgaste pueden ser nitrurados por plasma. El proceso de nitruración por plasma permite en estos aceros la difusión de nitrógeno hasta algunas decenas de μm , mejorando las propiedades de la superficie, tales como dureza, coeficiente de fricción y resistencia a la fatiga en la superficie. Estos beneficios se combinan con el endurecimiento del núcleo por precipitación de partículas de segunda fase en el envejecimiento, dado que la nitruración por plasma se puede llevar a cabo a una temperatura más baja que la de envejecido y, por lo tanto, sin alterar la estructura de tratamiento térmico [131]–[133].

Existen pocos trabajos publicados sobre nitruración de este tipo de aceros y hay discrepancias en cuanto a la microestructura de la capa modificada que se forma a baja temperatura, en el rango de 350 °C y 425 °C. Considerando que el acero previo al tratamiento de nitruración está constituido por martensita (α') y austenita retenida γ , según se determinó por difracción de rayos X, algunos autores detectaron que a 420 °C o inferior la estructura de la capa nitrurada resultó libre de precipitados y retiene la estructura martensítica pero supersaturada de nitrógeno con un parámetro de red mayor que el del volumen. Algunos investigadores detectaron además de la presencia de martensita expandida, la de austenita expandida, ésta última formada a partir de la austenita retenida preexistente en el acero PH [20], [123]. Otros autores detectaron una reducción en la cantidad de martensita y un aumento de la fase austenita después del tratamiento de nitruración, lo cual se atribuyó al hecho de que dado que el nitrógeno es estabilizador de la austenita es posible que durante la nitruración se haya producido una conversión de la estructura bcc a fcc, es decir, de martensita a austenita [125], [133]–[136]. A diferencia de los resultados anteriormente mencionados, Sun et. al investigaron la nitruración iónica de este tipo de aceros y detectaron que a temperaturas inferiores a 420 °C se formaba una capa nitrurada dura, fina y amorfa según la difracción de rayos X. Este fenómeno se intentó explicar

teniendo en cuenta que el sistema nitrógeno-acero PH presenta las condiciones necesarias para que se produzca una reacción amorfa cuando la temperatura de nitruración es suficientemente baja. El elemento intersticial, nitrógeno, difunde rápido en el acero en cambio la velocidad de difusión del cromo a baja temperatura es baja. La presencia de gran cantidad de cromo en el acero facilita la incorporación de una gran cantidad de nitrógeno en la capa nitrurada principalmente como resultado de la fuerte afinidad entre el cromo y el nitrógeno que actúa como fuerza impulsora química para atraer nitrógeno del plasma hacia el interior del material. Termodinámicamente, la coexistencia de cromo y nitrógeno en la capa nitrurada resultaría en la formación de nitruros de cromo en equilibrio. Sin embargo, esta reacción de equilibrio requiere la difusión de cromo pero como se mencionó anteriormente, a baja temperatura los átomos de cromo se hacen demasiado inmóviles para formar núcleos de nitruros. Así, la formación de las fases de equilibrio no puede producirse debido a la limitación cinética. Esta situación determina que la gran cantidad de nitrógeno que difunde en la capa debe o formar una solución sólida supersaturada en la red del hierro, o formar una aleación amorfa. Y como la solubilidad del nitrógeno en el hierro α es baja, la formación de una aleación amorfa se ve termodinámicamente más favorecida y esta estructura resulta metaestable [137].

Estudios posteriores por difracción de rayos X sobre este tema, también detectaron que la fase resultaba amorfa. Sin embargo, por análisis TEM se confirmó que se trataba de una solución sólida supersaturada de nitrógeno. La observación de picos complejos y muy anchos característicos de muestras amorfas podrían atribuirse a la coexistencia de distintas fases cristalinas como α'_N , γ y γ_N o incluso CrN, supersaturación y fuertes tensiones residuales compresivas que pueden causar una fuerte superposición de los picos de difracción [131].

Cuando estos aceros fueron nitrurados a mayor temperatura o durante mayor período de tiempo, no hay discrepancias con respecto a la estructura de la capa y fases presentes. A temperaturas superiores a 420 °C o a 420 °C pero durante tiempos superiores a 10 horas, se forma una capa constituida por γ' -Fe₄N y CrN durante la nitruración del acero PH. A temperaturas mayores, la capa nitrurada está formada por γ' -Fe₄N, CrN y α -Fe [123], [131].

Con respecto al comportamiento mecánico y a la corrosión de estos aceros posteriormente a la nitruración hay diferencias en los resultados obtenidos.

Algunos autores encontraron que los aceros nitrurados a alta temperatura o durante largo tiempo presentaron mejor comportamiento al desgaste, logrando que el volumen desgastado fuera dos órdenes de magnitud menor que en el acero sin tratar. Esto pudo deberse a que se formaron capas nitruradas de mayor espesor y mayor dureza. La capa nitrurada pudo resistir la deformación plástica y abrasión, así también como eliminar la adhesión entre las superficies en contacto tal que el desgaste de las superficies nitruradas se produce por microabrasión y desgaste oxidativo, en contraste al desgaste severo adhesivo y abrasivo que se produce en el material sin tratar.

Con respecto al comportamiento a la corrosión registraron que la capa de compuestos γ' -Fe₄N tuvo una mejor respuesta a la corrosión en comparación a la capa obtenida a baja temperatura debido a que la presencia de dos fases, α'_N y la austenita expandida con diferentes potenciales de corrosión, constituye un par galvánico que puede dar lugar a la corrosión galvánica localizada [19].

En cambio, otros autores han indicado que las muestras nitruradas a baja temperatura, 400 °C, presentaron mejor comportamiento al desgaste, lo cual fue atribuido a la baja rugosidad y al comportamiento dúctil que presenta la austenita expandida en el rayado

y en la abrasión, a pesar de la menor dureza superficial con respecto a las muestras nitruradas a mayor temperatura [133].

En base a lo anteriormente expuesto, puede aún mencionarse que la nitruración de aceros inoxidables endurecibles por precipitación tiene muchos aspectos que analizar, ya sea en cuanto a su microestructura y características de la capa nitrurada, como en cuanto a su comportamiento al desgaste y a la corrosión en las distintas condiciones de proceso.

3.2 Recubrimientos

Distintos tipos de recubrimientos pueden ser utilizados de acuerdo a los requerimientos de las diferentes aplicaciones. Se pueden distinguir recubrimientos blandos o "soft" y duros o "hard". Los primeros ofrecen la posibilidad de reducir la fricción durante el deslizamiento, sin embargo, el desgaste y su consecuencia sobre la vida útil son particularmente críticos cuando los recubrimientos son finos y están depositados sobre un sustrato más duro. Si el contacto no es diseñado correctamente, éstos pueden desprenderse rápidamente de la superficie. Dentro de estos recubrimientos se pueden mencionar los poliméricos o los metálicos como plomo, plata, oro, cobre, níquel, entre otros [71]. Los recubrimientos poliméricos tienen baja fricción, moderada resistencia al desgaste, buena resistencia a la corrosión, propiedades auto lubricantes y son de bajo precio. Los recubrimientos "soft" metálicos pueden proporcionar tensiones de corte bajas, que con frecuencia son necesarias para buenas propiedades en fricción, pero algunos otros parámetros necesitan ser optimizados, tales como la adhesión al sustrato, el espesor del film y la rugosidad superficial [71].

Por último, los recubrimientos duros o "hard" depositados sobre un sustrato más blando han probado ser buenos tribológicamente, debido a que la capa dura da una mejor protección contra el rayado o "scratching" de la contraparte o partículas de desgaste; han sido especialmente útiles en aplicaciones que incluyen desgaste erosivo o abrasivo. Dentro de este grupo se encuentran los recubrimientos cerámicos, como óxidos, nitruros o carburos, y también los DLC (Diamond-like carbon) que se describirán en el punto 3.2.1 [71]. Por ejemplo, el nitruro o carburo de titanio sobre herramientas de corte, otorga buena protección contra el desgaste abrasivo, actúa como barrera de difusión a altas temperaturas y ha permitido extender la vida útil de las herramientas más de diez veces. Sin embargo, una limitación del uso de los recubrimientos duros sobre sustratos relativamente blandos, está dada por las altas tensiones inducidas en la interfase [71].

Dentro de este grupo de recubrimientos duros puede mencionarse el nitruro de silicio o el oxinitruro de silicio, cuyo comportamiento al desgaste y a la corrosión fue evaluado en esta tesis. El nitruro de silicio es usado como un material de ingeniería en componentes de máquina y herramientas de corte, y también en dispositivos electrónicos y opto electrónicos [138]. Se caracteriza por su alta estabilidad térmica, inercia química, transparencia, dureza, impermeabilidad, barrera para la difusión, buena resistencia al desgaste y a la corrosión y buenas propiedades dieléctricas [138]–[141]. La principal impureza en los recubrimientos de nitruro de silicio suele ser el hidrógeno, el cual tiene un efecto significativo en las propiedades ópticas, electrónicas y en las tensiones [139], [140].

Otra característica a considerar de estos films es la porosidad, la cual en un grado aceptable permite relajar las tensiones en la interfase con el sustrato [140].

También la presencia de oxígeno en la mezcla gaseosa puede dar origen a recubrimientos del tipo SiO_xN_y , que exhiben microestructuras amorfas y homogéneas,

cercanas a las de una solución sólida y permiten combinar las ventajas y propiedades de SiO_2 y de $\text{SiN}_{1,3}$ [139].

Existen pocos trabajos publicados con respecto a recubrimientos de nitruro de silicio u oxinitruro de silicio depositados sobre sustratos metálicos. Por ejemplo, se ha evaluado el comportamiento al desgaste y a la corrosión de recubrimientos de nitruro de silicio del tipo $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ depositados sobre acero inoxidable y la dureza resultó de alrededor de 22 GPa, el módulo elástico de 192 GPa, la tasa de desgaste disminuyó en un factor 33 y la corriente en los ensayos electroquímicos se redujo en más de tres órdenes de magnitud. El aumento de la corriente que se detectó en las curvas de polarización se debió al inicio de corrosión localizada por picado. La iniciación del picado pudo ser causada por la penetración de iones Cl^- a través de los defectos de la capa protectora. Estos iones pueden formar compuestos que resultan en una disolución química local que puede inducir el posterior quiebre del film [24].

En algunos casos, para reducir las tensiones entre el recubrimiento y el sustrato, y mejorar las propiedades tribológicas en ensayos más severos, se suele combinar la deposición de este recubrimiento con un tratamiento termoquímico previo, como se explicará en el punto 3.2.2.

3.2.1 Recubrimientos DLC

Bajo la denominación de recubrimientos tipo DLC "Diamond-like carbon" se incluyen recubrimientos en base carbono, que pueden ser producidos por distintos métodos, entre ellos por PACVD (Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition). De acuerdo al contenido y proporciones de uniones sp^2/sp^3 , y al contenido de hidrógeno, se pueden clasificar en grupos con diferentes propiedades mecánicas y eléctricas. En general se caracterizan por tener dureza extremadamente alta de 10 a 30 GPa, un módulo elástico de 60 a 300 GPa, bajo coeficiente de fricción y son químicamente inertes [28], [30]. Aunque vale la pena remarcar que como en todo tribosistema, las propiedades tribológicas de los DLC no dependen sólo del tipo de recubrimiento, sino de las condiciones o parámetros de contacto.

Los DLC han sido evaluados en diferentes condiciones de desgaste, con distintas contrapartes, velocidad de deslizamiento y presión de contacto, obteniéndose en todos los casos volumen desgastado y coeficientes de fricción muy bajos [142]–[144]. También, se ha reportado que la humedad influye en el comportamiento a la fricción dependiendo del tipo de recubrimiento. En los recubrimientos DLC hidrogenados, un aumento de la humedad resultó en un aumento del coeficiente de fricción, y a una humedad del 90%, la fricción alcanzó valores de 0,15 a 0,30. Por otra parte, para un recubrimiento de carbono amorfo sin hidrógeno, el coeficiente disminuyó con el aumento en la humedad relativa [145].

En general, el bajo coeficiente de fricción de los recubrimientos DLC es atribuido a la formación de un tercer cuerpo o 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 [146]. La adhesión y cohesión de la capa de transferencia está también influenciada por la atmósfera, incluyendo la humedad relativa [147]. Estas capas de transferencia consisten principalmente de carbono, pero pueden también contener oxígeno, hidrógeno y otros elementos del material de la contraparte. La cinética de formación de estas capas es

compleja y está vinculada a las condiciones y ambiente de prueba, así también como a la naturaleza de la superficie de la contraparte. Los films de transferencia se forman más rápido sobre las superficies químicamente limpias de las contrapartes de acero, que sobre las contrapartes cerámicas, como por ejemplo alúmina [29]. También, el bajo coeficiente de fricción ha sido atribuido a la baja penetración de la contraparte en el caso de los DLC con mayor dureza y mayor módulo elástico [148].

Además, con los recubrimientos DLC se han podido lograr coeficientes de fricción inferiores a 0,01 lo que se denomina "superlubricidad". Este comportamiento está relacionado a la formación de un film altamente pasivo que tiene pocas o no tiene interacciones químicas ni físicas con las contrapartes deslizantes [30].

En lo que respecta al comportamiento al desgaste abrasivo de estos recubrimientos, hay pocos trabajos publicados sobre este tema y se ha indicado que, como estos recubrimientos tienen alta dureza y alto módulo elástico (alta razón H/E de 0,08 a 0,2), podrían resistir la deformación y soportar las tensiones que se producen en ensayos de abrasión sin desprenderse, siempre y cuando las tensiones de corte generadas en estos ensayos sean inferiores a la tensión de fluencia del recubrimiento [148]–[151].

Si bien estos recubrimientos tienen buenas propiedades, como se ha mencionado anteriormente, presentan algunos inconvenientes. Son inestables térmicamente, su estructura cambia hacia grafito por activación térmica o irradiación con fotones energéticos. Se ha indicado que una degradación de las propiedades de los recubrimientos DLC se produce alrededor de 400 °C, debido a la deshidrogenación del recubrimiento y a la transformación de uniones sp^3 a sp^2 [152]. Además, dependiendo del tipo y de los parámetros del proceso de deposición, estos films presentan altas tensiones internas compresivas de 0,5 a 7 GPa las cuales crecen con el espesor de los mismos [28], [29].

Los recubrimientos presentan problemas de adhesión cuando son depositados sobre metales y, especialmente, sobre aceros 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, los coeficientes de expansión térmica de estos recubrimientos y de los aceros no son compatibles, causando pobre adhesión y altas tensiones residuales [153], [154].

Para solucionar este problema se han propuesto distintas intercapas, multicapas o tratamientos de modificación superficial previa a la deposición del recubrimiento. Para las intercapas se utilizan elementos como Cr, Si, Ti entre otros que son buenos formadores de carburos y tienen coeficientes de expansión térmica próximos a los del recubrimiento de manera de minimizar las tensiones [155]–[159].

Debido a sus buenas propiedades mecánicas, los recubrimientos DLC son usados para disminuir la fricción y el desgaste, en un amplio rango de aplicaciones ingenieriles [160]. Además, actualmente existen algunos procesos de deposición que pueden producir films DLC de alta calidad a costos razonables [30], lo cual ha favorecido ampliar sus usos. Por ejemplo, se utilizan con éxito sobre herramientas de corte para materiales no ferrosos, o en instrumentos de uso odontológico y médico. En óptica se han usado como recubrimientos protectores antirreflejos, resistentes al rayado sobre lentes de policarbonato. En la industria hidráulica, cuando los cilindros de las válvulas hidráulicas son recubiertos con DLC, la deformación plástica, el desgaste abrasivo y la fricción en los contactos DLC/acero se reducen. Además, estos films reducen las concentraciones de tensiones y mejoran el comportamiento a la fatiga, retardando la propagación de fisuras [161].

En la industria de manufactura de plásticos, estos recubrimientos son usados en los moldes como capa anti-adherencia, "anti-sticking", para que el desmoldeo de las

piezas resulte más fácil y así aumente la productividad del proceso. Actualmente, también el DLC y sus modificaciones están siendo considerados como materiales dieléctricos, para las estructuras de interconexión de circuitos integrados [28].

Además, debido a su inercia química, biocompatibilidad e impermeabilidad a los líquidos, se están desarrollando aplicaciones médicas en ambientes biológicos. Estos recubrimientos se han utilizado en componentes de válvula del corazón y han logrado satisfacer requerimientos biológicos y mecánicos, mejorando la performance de los mismos. Por las mismas propiedades los DLC podrían ser utilizados como recubrimientos protectores para implantes. Se han realizado pruebas y en los experimentos tribológicos de DLC deslizando contra polietileno en agua o en cloruro de sodio han mostrado resultados muy prometedores con tasas de desgastes y coeficiente de fricción muy bajos, y sin problemas de adhesión. Sin embargo, en pruebas donde se utilizó un líquido que simule condiciones fisiológicas durante períodos de larga duración, el comportamiento no fue igual. A través de los defectos o poros presentes en el recubrimiento el fluido difunde hacia el interior, produciendo corrosión localizada en la interfase, más precisamente, se produce corrosión por picado y, debido a las tensiones que se generan posteriormente, el film falla por corrosión bajo tensión [29], [160].

Si bien hay muchos estudios realizados sobre los recubrimientos DLC, cada sistema para cada aplicación requiere un estudio específico. Además, en general quedan algunos temas sin resolver, como la reducción de las tensiones internas, lo que permitiría depositar recubrimientos más gruesos y reducir los problemas de adhesión al sustrato metálico.

3.2.2 Procesos dúplex

Como ya se mencionó en el capítulo 2, cada vez es más frecuente encontrar, tanto en la literatura científica como en boletines comerciales, reportes de la combinación de dos tratamientos, un proceso dúplex, e incluso más variantes, con otros pre- y post-tratamientos. En esta sección se revisarán antecedentes relacionados con los dos procesos dúplex más comunes y, además, utilizados en esta tesis: la nitruración más oxidación y la combinación de nitruración y recubrimientos, en ambos casos sobre aceros inoxidables.

3.2.2.1 Nitruración más oxidación

Se ha reportado en la literatura que la oxidación asistida por plasma y a baja temperatura, se realiza en aceros inoxidables posteriormente al tratamiento de nitruración, para mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión de la capa nitrurada, y se la denomina postoxidación. Como resultado de este proceso se forma una capa de óxido sobre la capa nitrurada de 1-2 μm de espesor [26], [162], [163].

En el acero inoxidable austenítico tipo AISI 316 L, cuando la oxidación se llevó a cabo a 450 °C, se obtuvo una capa de óxido de cromo, posiblemente como resultado de la pasivación espontánea de la capa de austenita expandida por nitrógeno, que resulta de la nitruración en contacto con oxígeno. Con esta capa se logró mejorar la resistencia al desgaste y disminuir el coeficiente de fricción y, además, mantener la buena resistencia a la corrosión del acero inoxidable austenítico [164].

En este mismo tipo de acero, con mayor temperatura de proceso, aproximadamente 500 °C o con diferente atmósfera oxidante, se formó una capa de óxido de hierro denominado magnetita por encima de la capa nitrurada, que redujo el coeficiente de fricción y la rugosidad. Las características cerámicas del óxido hacen que la tendencia a

la adhesión por afinidad química sea menor que la de la capa nitrurada y el coeficiente de fricción resulte menor, posiblemente el óxido actúe como lubricante sólido. También la capa de óxido mejora el comportamiento a la corrosión, fue detectado en ensayos electroquímicos mayor potencial de corrosión y menor densidad de corriente, debido a que la capa de óxido densa cubre o sella los poros que presenta la capa nitrurada aumentando la resistencia a la corrosión.

Con respecto a los parámetros de proceso de la postoxidación, se ha determinado que el tiempo de duración debe ser corto, 15 minutos es recomendable para evitar que se reduzca el espesor de la capa nitrurada y de la capa de óxido. La capa nitrurada se hace más delgada con el proceso de oxidación, debido a que a 500 °C la capa de nitrógeno en solución, llamada fase S, se vuelve cinética y termodinámicamente inestable y precipitan compuestos, como nitruros de hierro y de cromo. Además con el proceso de oxidación parte del hierro de la capa nitrurada pasa a formar óxido de hierro o magnetita. Cuando la capa nitrurada reduce su espesor, la resistencia al desgaste a altas cargas y al desgaste abrasivo disminuye, debido a que la capacidad de carga del sistema se reduce. Además, cuando el tiempo de oxidación aumenta, el espesor de la capa oxidada disminuye porque el óxido falla por "spallation" o desprendimiento, que es causado por el bombardeo prolongado de los átomos de oxígeno [162], [163]. Con respecto a otros parámetros del tratamiento de oxidación como temperatura y porcentaje de gases, algunos estudios sobre este tipo de aceros han reportado que una temperatura de 450 °C es recomendable, para que la reducción del espesor de la capa nitrurada sea menor, con la oxidación y en cuanto a la mezcla gaseosa para que se forme magnetita la proporción O_2/H_2 debe ser baja [165], [166].

En los aceros inoxidables martensíticos, se han realizado tratamientos de oxinitruración utilizando aire como gas en la cámara de trabajo, y se han observado trazas de óxido de hierro (Fe_3O_4) que permiten disminuir el coeficiente de fricción de las capas nitruradas [167]. También, en aceros inoxidables endurecibles por precipitación, se han formado óxidos de hierro por un tratamiento de oxidación posteriormente a la nitruración [168].

Puede concluirse entonces que, en el proceso combinado de nitruración y oxidación en aceros inoxidables, falta analizar más detalladamente la influencia de los parámetros de proceso en los resultados obtenidos, y estudiar los mecanismos de desgaste y corrosión de este sistema dúplex.

3.2.2.2 Nitruración más recubrimientos

Otro tipo de proceso dúplex es la combinación de un tratamiento de difusión y, posteriormente, deposición de un recubrimiento duro. El sistema comprende un recubrimiento delgado, que proporciona buenas propiedades tribológicas a la superficie, con una capa subsuperficial relativamente gruesa, responsable de la capacidad de soporte de carga (obtenida por nitruración, carbonitruración, o carburización) y un núcleo dúctil capaz de acomodarse a la carga dinámica [169].

Los procesos dúplex que consisten de nitruración por plasma y un recubrimiento duro tienen un gran potencial para mejorar las propiedades tribológicas de diferentes componentes [170]. Por ejemplo, los recubrimientos del tipo SiN_x amorfo, depositados sobre sustratos de aceros previamente nitrurados, han presentado buen comportamiento tribológico. Esto se debe a que el film otorga una alta dureza superficial al sistema, permitiendo disminuir la tasa de desgaste y el coeficiente de fricción, esto último podría ser atribuido a la formación de una tribocapa lubricante posiblemente de SiO_2 . Por su parte, la capa nitrurada mejora la adhesión del recubrimiento, aumenta la dureza en la interfase con el recubrimiento, reduce la

tensión interfacial, otorga buena resistencia a la deformación plástica permitiendo una mejor distribución de tensiones y soporte de carga durante los ensayos de deslizamiento [23].

Se han hecho estudios de sistemas dúplex con distintos recubrimientos duros y nitruración, para determinar las características de capa nitrurada que permite lograr buena adhesión y buen comportamiento mecánico. En algunos casos, se estableció que hay que evitar la formación de la capa de compuestos en los aceros de media aleación o que precipiten nitruros en el caso de los aceros inoxidables, porque éstos son duros pero frágilizan la estructura, resultando una capa con alta porosidad y rugosidad que posiblemente reduzca la resistencia al desgaste y la adhesión. En estos casos, como opción, se ha propuesto remover la capa más externa previa a la deposición del recubrimiento [171], [172]. Otros investigadores han indicado que, si la zona de compuestos es densa y homogénea, puede actuar como una capa intermedia dura, ayudando a disminuir el alto gradiente de dureza entre el recubrimiento y el sustrato de acero, conduciendo a un más bajo coeficiente de fricción y a superiores propiedades al desgaste del sistema [171], [173], [174].

En cuanto a la corrosión localizada de los sistemas dúplex, nitrurado + recubrimiento, se ha evaluado la resistencia en una solución de cloruro de sodio, y se ha determinado que el comportamiento del sistema está fuertemente afectado por la resistencia a la corrosión de la capa nitrurada. Esto se debe a que como el recubrimiento presenta defectos o poros, la solución puede filtrarse a través del mismo y alcanzar la capa nitrurada, donde se produce el fenómeno de corrosión. Si la capa tiene tendencia a pasivar, es posible que el sistema actúe pasivamente, por el contrario si es susceptible al picado, el sistema tendrá pobre resistencia a la corrosión [175].

Con respecto a los recubrimientos DLC, se han realizado investigaciones de procesos dúplex sobre sustratos metálicos con tratamientos termoquímicos de nitruración, carburación y carbonitruración, seguidos por la deposición del DLC por PACVD. Se ha obtenido muy bajo coeficiente de fricción, baja tasa de desgaste y buen comportamiento en situaciones de tribocorrosión [176]–[179]. Con respecto a la adhesión de los recubrimientos DLC a la capa modificada, se ha detectado un mejoramiento, un aumento de la carga crítica debido a distintas razones que se mencionan a continuación. Algunos autores consideran que la capa nitrurada, formada por nitruros de hierro y cromo, dificulta la difusión del carbono en el acero y crea una estructura conveniente para la nucleación del recubrimiento. Otros consideran que el mejoramiento de la adhesión se debe a la formación de carburos de cromo [153], [155], [180]. En otros casos se han realizado procesos de activación como ataque iónico (“ion etching”) o “peening” previo a la deposición del DLC para mejorar la adhesión del mismo [176], [181]. Cuando se ha depositado posteriormente a la nitruración y previo a la deposición del recubrimiento una capa, llamada intercapa o “interlayer” de silicio, cromo o titanio se ha registrado también buena adhesión, debido a la alta afinidad química que existe entre el titanio o silicio y el nitrógeno, dando origen a TiN, por ejemplo, y produciendo unión química entre la capa nitrurada y el recubrimiento. Además, se ha observado una interdifusión entre los nitruros del sustrato nitrurado y la interlayer [182].

Estos procesos dúplex, por sus buenas propiedades, alta resistencia al desgaste, baja fricción e inercia química, tienen un gran potencial para aplicarse en diferentes áreas como en las industrias hidráulicas, en instrumentos de corte, también en implantes para válvulas de corazón, stents y de articulaciones, entre otros, aunque sea necesario ajustar los parámetros de proceso, para satisfacer los requerimientos de cada aplicación. También es necesario asegurar buena adhesión, para que no se produzca desprendimiento de partículas, baja densidad de defectos, para evitar que en el caso

de aplicaciones en soluciones corrosivas, no se produzca la penetración del medio corrosivo, produciendo corrosión localizada y posterior desprendimiento del film. Asimismo, se deben reducir las tensiones en el recubrimiento y en la interfase para disminuir los riesgos de falla o fractura del recubrimiento y aumentar la capacidad de carga. Para lograr estos objetivos todavía faltan estudios que permitan ajustar parámetros de los procesos y definir tratamientos previos a la deposición e interfases adecuadas.

En este capítulo se describe la metodología empleada en este trabajo incluyendo materiales, procesos, técnicas de caracterización, ensayos para evaluar el comportamiento al desgaste, a la corrosión y la adhesión de los recubrimientos.

CAPÍTULO 4

Metodología Experimental

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Materiales y preparación de muestras

4.1.1 Aceros utilizados

En este trabajo se utilizaron cuatro aceros inoxidables diferentes: acero inoxidable endurecible por precipitación tipo martensítico de nombre comercial Corrax® de la firma Uddeholm, acero inoxidable endurecible por precipitación Thyroplast PH-X Supra® de la marca ThyssenKrupp, acero inoxidable austenítico AISI 316L y acero inoxidable martensítico AISI 420. En la Tabla 4.1 se detalla la composición química de cada uno de ellos.

Tabla 4.1. Composición química de los aceros utilizados.

Elem. quím. % en peso	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Otros
Corrax®	0,03	0,3	0,3	12,0	9,2	1,4	1,6	-	-
Thyroplast PH-X Supra®	0,05	0,25	0,45	15	4,5	-	-	3,5	-
AISI 316L	0,017	0,33	1,44	16,25	10,07	2,03	-	0,24	0,16
AISI 420	0,38	0,42	0,44	13		0,07	-	-	0,02

Las muestras se maquinaron de una barra en estado recocido y se obtuvieron discos de 25 mm de diámetro y 6 mm de alto; excepto las muestras del acero AISI 420 que se cortaron de una chapa de 2 mm de espesor en discos de 20 mm de diámetro.

4.1.2 Preparación de las muestras

Las muestras fueron lijadas en una desbastadora manual con papel abrasivo de SiC de diferentes granulometrías desde 80, 120, 240, 320, 600 hasta 1000. Posteriormente fueron pulidas en un paño giratorio con pasta de diamante de 0,5 µm para lograr una terminación “espejo”.

4.1.3 Tratamientos térmicos de las muestras

El acero Corrax® fue envejecido a 530 °C durante 2 horas y enfriado en aire y el acero Thyroplast PH-X Supra® fue envejecido a 495 °C durante cuatro horas según recomendación del fabricante para obtener máxima dureza.

El tratamiento térmico del acero AISI 420 consistió en un precalentamiento a 800 °C durante 15 minutos, luego se llevó a 1030 °C durante 30 minutos, fue templado en aire agitado, luego se realizaron dos revenidos a 260 °C durante 2 horas y fue enfriado al aire según la guía de tratamientos térmicos [183].

Al acero inoxidable AISI 316L no se le realiza tratamiento térmico.

En la Tabla 4.2 se presenta la dureza previa y posterior al tratamiento térmico de cada uno de los aceros medida con un microdurómetro Shimadzu, con indentador Vickers y una carga de 50 g (HV_{0,05}).

Tabla 4.2. Dureza de los diferentes aceros utilizados.

Acero	Dureza HV _{0.05} (previa al tratamiento térmico)	Dureza HV _{0.05} (posterior al tratamiento térmico)
Corrax®	270 ± 15	580 ± 50
Thyroplast PH-X Supra®	275 ± 15	490 ± 10
AISI 316L	250 ± 30	- - - - -
AISI 420	290 ± 20	530 ± 40

4.2 Tratamientos de superficie

En este trabajo se realizaron tratamientos de modificación superficial y recubrimientos, a continuación se detallan los parámetros de cada uno de ellos.

4.2.1 Modificación superficial asistida por plasma

4.2.1.1 Nitruración Iónica

Este proceso se realizó en tres reactores diferentes: el equipo industrial de la empresa Ionar S.A., el de la Empresa Rübig GmbH & Co KG, de Austria y en el equipo experimental del Grupo de Ingeniería de Superficies FRCU-UTN.

El reactor de Ionar S.A consta de una cámara de vacío, una fuente de tensión DC pulsada, un equipo de vacío (bomba mecánica), un sistema de suministro de gases y fuente de calentamiento indirecto. En la Figura 4.1 se muestran dos equipos verticales de nitruración de Ionar con una carga de elementos.



Figura 4.1. Fotos de los equipos de nitruración de Ionar.

Un esquema del reactor con todos sus componentes se encuentra en la Figura 4.2. El nitrógeno es aportado a la superficie de la pieza por medio de un plasma que se genera dentro del reactor a baja presión, entre 1 y 10 mbar. En el interior del reactor las piezas forman el cátodo de un circuito eléctrico y la cámara es el ánodo que está a potencial de tierra. Entre el ánodo y el cátodo se aplica una diferencia de potencial que puede variar entre 400 y 900 V, se genera un plasma que cubre todas las superficies a tratar [49], [51].

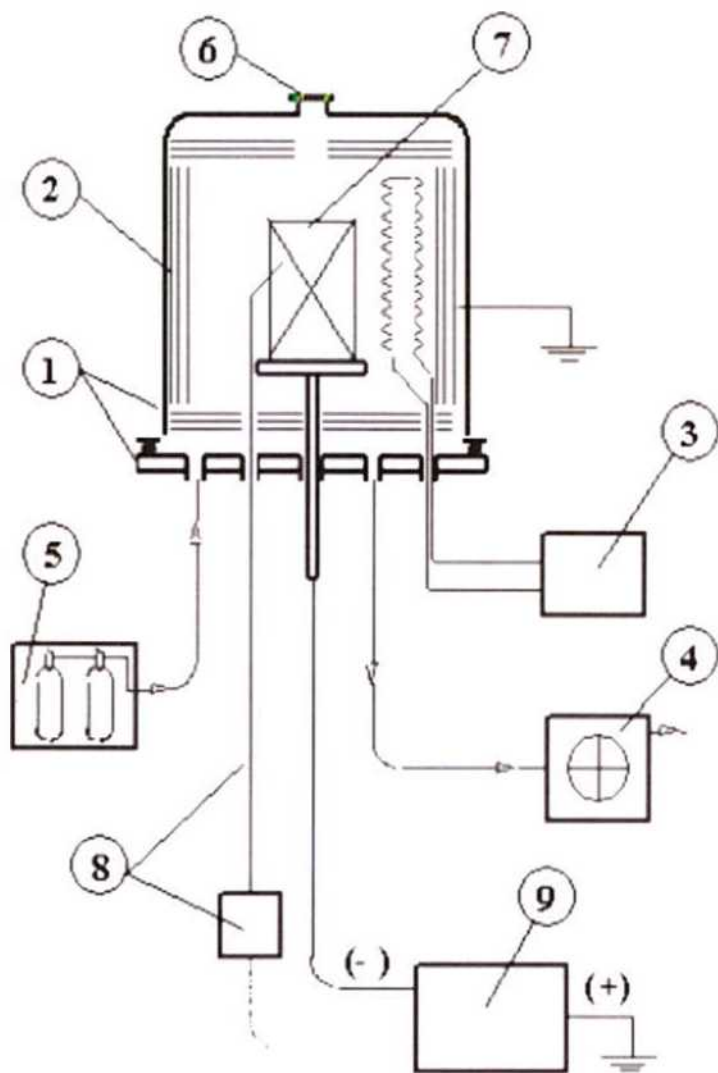


Figura 4.2. Representación esquemática del equipo de nitruración iónica de Ionar S.A. (San Martín, Argentina). 1- Cuerpo del reactor donde se ubican los pasantes de potencia, medición, control y cierres de vacío, 2- Aislación térmica, 3- Fuente de calentamiento auxiliar, 4- Equipo de bombeo, 5- Fuente de gases, 6- Visor, 7- Carga a tratar, 8- Sensor y control de temperatura, 9- Fuente de ionización [51].

Previo al proceso de nitruración se realizó una limpieza iónica por “sputtering” en el mismo reactor de trabajo, pero en una mezcla de 50% argón y 50% de hidrógeno durante 3 horas, con el objeto de eliminar por bombardeo iónico el óxido pasivante y favorecer la difusión de nitrógeno. Esta mezcla combina las propiedades de remoción mecánica del argón y el efecto químico reductor del hidrógeno [51], [77]. Seguidamente se llevó a cabo el proceso de nitruración en las condiciones que se listan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Condiciones de nitruración iónica DC-Pulsada en el reactor de Ionar.

Parámetros de proceso	Valores Condición 1	Valores Condición 2	Valores Condición 3
Gases y proporción	N ₂ – H ₂ 25% - 75%	N ₂ – H ₂ 20% - 80%	N ₂ – H ₂ 25% - 75%
Tiempo de proceso	10 horas	10 horas	10 horas
Tensión- Valor medio	700 V	700 V	700 V
Pulso on/off	70-200 µs	70-200 µs	70-200 µs
Densidad de corriente	~1 mA/cm ²	~1 mA/cm ²	~1 mA/cm ²
Temperatura	390 °C	390 °C	500 °C

El **reactor de la empresa Rübig** es una cámara de 400 mm de diámetro y 600 mm de alto, que consiste en una placa de fondo aislada eléctricamente, donde se coloca el sustrato a tratar y una campana de Inconel que actúa como contraelectrodo. La descarga se mantiene por una fuente DC pulsada, los gases de proceso son controlados por controladores de flujo de masa y suministrados a la cámara de vacío. El sistema de vacío consiste en bombas de vacío de tornillo rotativo y de rotor helicoidal. La temperatura se controla mediante una termocupla [26].

Una foto del equipo y una vista del interior se presentan en la Figura 4.3. El proceso de nitruración se llevó a cabo en las condiciones listadas en la Tabla 4.4.

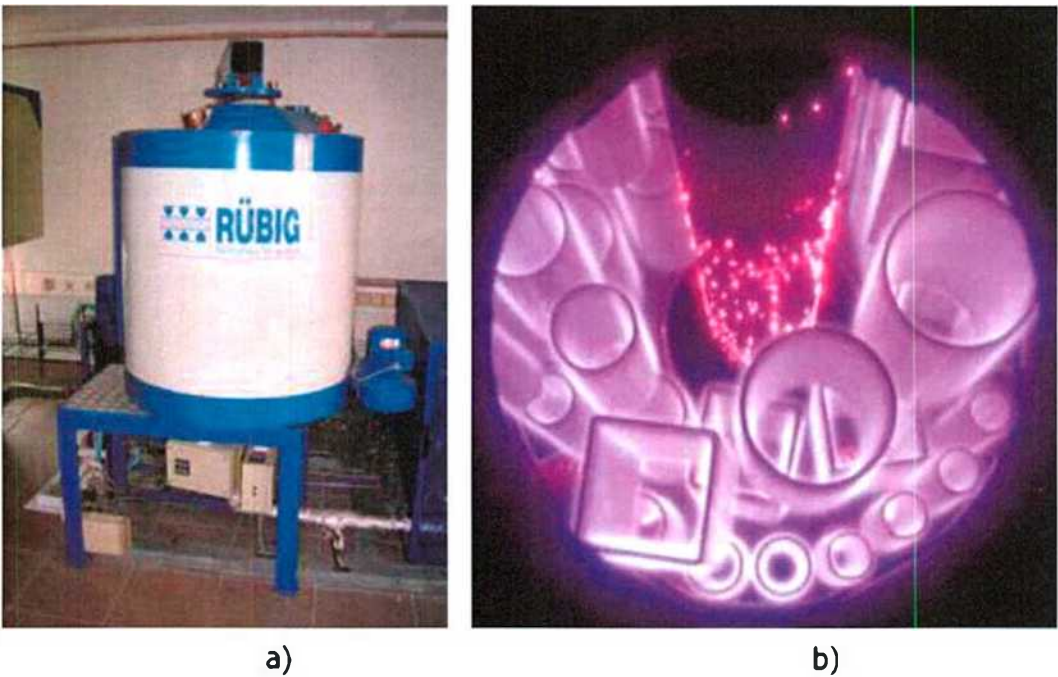


Figura 4.3. a) Foto del reactor de nitruración iónica y de deposición de recubrimientos PACVD de Rübig, Austria b) interior del reactor durante el proceso.

Tabla 4.4. Condiciones de nitruración iónica DC-Pulsada en el reactor de Rübig GmbH.

Parámetros de proceso	Valores Condición 1	Valores Condición 2
Gases y proporción	N ₂ - H ₂ 75% - 25%	N ₂ - H ₂ 20% - 80%
Tiempo de proceso	14 horas	14 horas
Tensión- Valor medio	550 V	370 V
Pulso on/off	200-300 µs	200-300 µs
Temperatura	500 °C	390 - 410 °C

El reactor de nitruración del grupo de Ingeniería de Superficies consiste en una cámara de acero inoxidable y sistemas de producción y medición de vacío, de ingreso y control de flujo de hasta tres gases, de calentamiento y medición de temperatura, de potencia y control para generar la descarga eléctrica que sostiene el plasma. En la Figura 4.4 se muestra un diagrama del reactor y en la Figura 4.5 una foto del mismo.

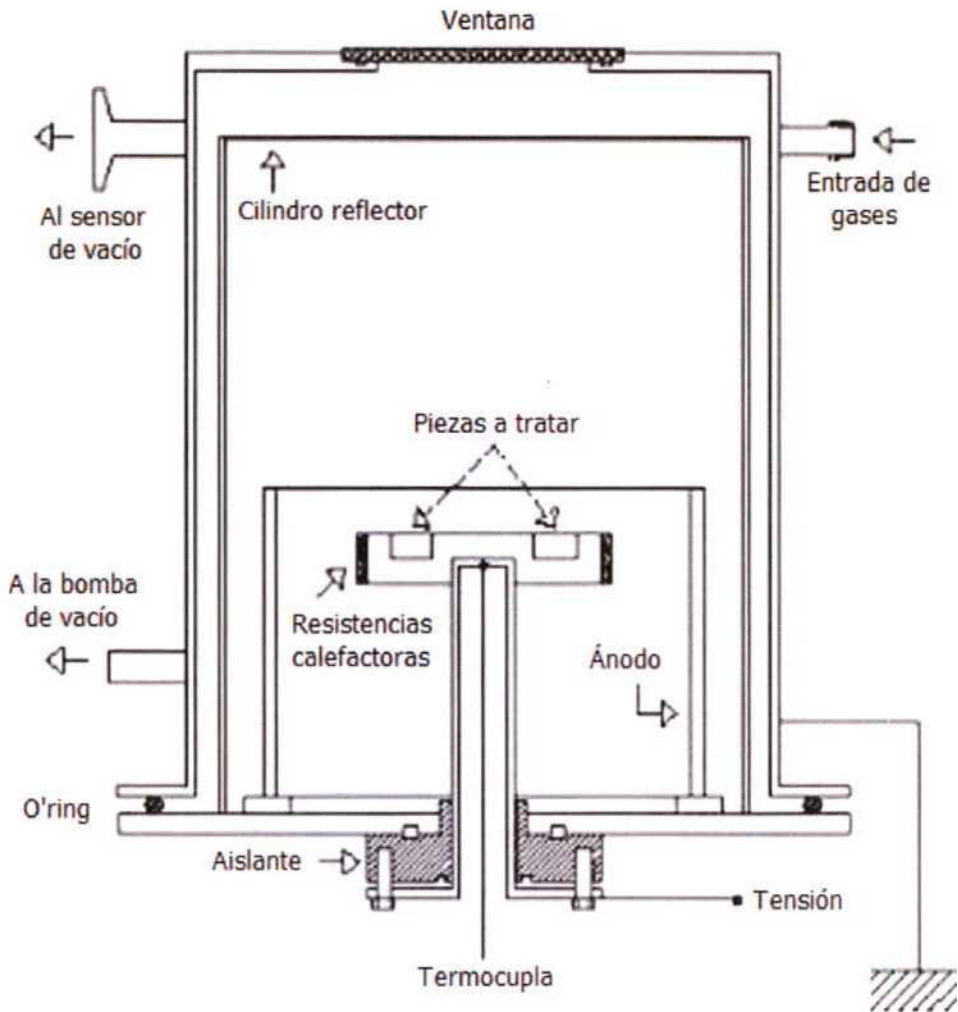


Figura 4.4. Esquema del reactor de nitruración iónica desarrollado por el GIS (Grupo de Ingeniería de Superficies), FRCU-UTN.

El reactor es una cámara de acero inoxidable, de forma cilíndrica, de 14 litros de capacidad, sus dimensiones son 32 cm de diámetro, 50 cm de altura. Consta de un electrodo central de acero inoxidable con cavidades para tres probetas cilíndricas, una ventana superior para la observación, orificios para la entrada y salida de los gases, salida a la bomba de vacío, medición de la presión y conexión para la calefacción. El aislamiento de la base de la cámara permite entregar tensión al electrodo, medir la temperatura con una termocupla y tener el electrodo aislado eléctricamente de ella, la cual queda a potencial flotante. Los cerramientos se realizan con retenes de tipo O-Ring. El ánodo es un cilindro de acero inoxidable que rodea al electrodo central.

El sistema de bombeo consta de una bomba mecánica rotativa de doble etapa, con una capacidad para alcanzar una presión de 10^{-3} mbar, de un medidor de presión tipo Pirani con dos cabezales, uno para medir la presión base en el orden 10^{-3} - 10^{-2} mbar y el otro para presión de trabajo 1-10 mbar.

La calefacción del electrodo de trabajo se realiza a través de una resistencia con un diámetro exterior de 160 mm, 800 W de potencia y 55 V. El conexión se hace con cables que salen por la parte inferior de la cámara, a través de un orificio blindado con teflón para mantenerse aislada de la tensión de trabajo. Alrededor de los electrodos hay un cilindro para concentrar la energía térmica en la zona de la nitruración y ayudar en la aislación de la cámara [41].



Figura 4.5. Foto del reactor de nitruración iónica desarrollado por el GIS.

Previo a la nitruración, se realizó el proceso de sputtering en una mezcla de 60% argón y 40% de hidrógeno durante 2 horas. La nitruración se llevó a cabo en las condiciones que se detallan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Condiciones de nitruración iónica DC-Pulsada en el reactor del GIS.

Parámetros de proceso	Valores
Gases y proporción	N ₂ - H ₂ 23% - 77%
Tiempo de proceso	10 horas
Tensión- Valor medio	500 V
Pulso on/off	1000 µs - 1000 µs
Densidad de corriente	0,18 mA/cm ²
Temperatura	400 °C

4.2.1.2 Oxidación

Se llevó a cabo en el reactor de nitruración de la empresa Rübigh GmbH & Co KG, a 530 °C y utilizando vapor de agua como precursor [26].

4.2.2 Recubrimientos

4.2.2.1 Oxinitruro de Silicio

Los recubrimientos de SiO_xN_y fueron depositados por PACVD en la Facultad Regional Haedo de la UTN. El reactor es un tubo horizontal de pyrex donde se produce una descarga continua para generar el plasma con una potencia de 600 W (Figura 4.6). Los gases precursores fueron hexametildisilazano (HMDSO) y nitrógeno, a 800 V y 700 °C con calefacción eléctrica interna [184].

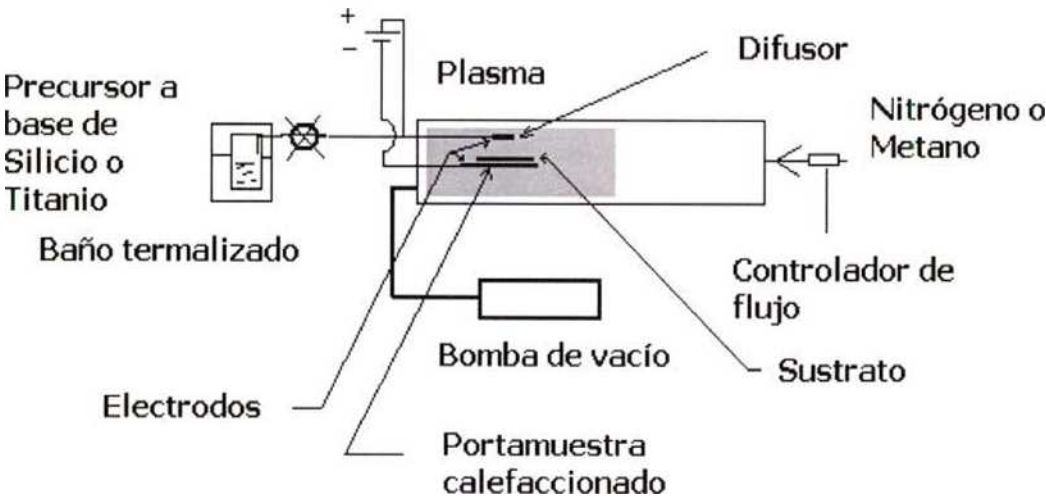


Figura 4.6. Esquema del reactor PACVD de la FRH-UTN.

4.2.2.2 Recubrimientos DLC soft

Los recubrimientos de DLC soft (a:C-H-Si) fueron depositados por PACVD con una descarga DC pulsada en el reactor de la empresa Rübigh mencionado en el punto 4.2.1.1 a 400 °C y a una presión de 2 mbar. Los gases precursores fueron metano (CH₄), hidrógeno (H₂), HMDSO y tetrametilsilano (TMS). Los flujos de cada uno de ellos

fueron 500 sccm de CH_4 , 300 sccm de H_2 , 33 sccm de HMDSO y 83 sccm de TMS. La velocidad de deposición fue de 0,5 a 1 $\mu\text{m/h}$.

Para depositar el silicio se dispone de una línea separada para el suministro del mismo. El HMDSO y el TMS se vaporizan en una cámara de vacío a una temperatura controlada y se introducen en la cámara. La cámara y los componentes son calentados para evitar la condensación del precursor [26].

4.2.2.3 Recubrimientos DLC Hard

Los recubrimientos DLC hard fueron depositados por PACVD en el Instituto de Investigaciones Espaciales (INPE), Brasil. La cámara de deposición posee un volumen interno de 130 l (Figura 4.7), con un sistema de bombeo compuesto por una bomba mecánica de 25 l/s y una difusora de 2000 l/s. A la cámara están acoplados los medidores de presión tipo Pirani, de membrana capacitiva para medir la presión total durante el crecimiento de los films. El flujo de gases es regulado por controladores electrónicos de flujos. La fuente de descarga es DC pulsada, bipolar y asimétrica de frecuencia 20 kHz y un tiempo activo del 50%, la tensión consiste de un pulso positivo de amplitud 30 V y pulso negativo -800 V [185].



Figura 4.7. Foto del reactor del INPE, Brasil.

Se realizó un sputtering con Ar durante 30 minutos, posteriormente se depositó una intercapa de silicio utilizando como precursor silano, durante 40 minutos y a 100 °C,

seguidamente se depositó el recubrimiento DLC usando metano con un flujo 10 sccm, a 150 °C, durante 2 horas a una presión de 0,05 mbar [185], [186].

4.3 Caracterización de los recubrimientos y capas modificadas

4.3.1 Microestructura

4.3.1.1 Análisis metalográfico

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, 150, 220, 320, 600, 1000 y, posteriormente, al pulido con pasta de diamante de 0,5 μm .

El análisis metalográfico se realizó en un microscopio óptico (MO) Zeiss de hasta 800 aumentos, que tiene adosado una cámara digital conectada a una tarjeta de adquisición de imágenes. También se usó un microscopio metalográfico Mikoba con cámara digital en el tercer ojo, hasta 400 aumentos. Las muestras fueron atacadas con el reactivo Vilella (1 g ácido pícrico, 5 ml de HCl y 100 ml alcohol etílico), Nital (HNO_3 al 3% en alcohol etílico), o Marble (4 g de CuSO_4 en 20 ml de HCl y 20 ml de H_2O), según la microestructura del acero.

4.3.1.2 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) permite obtener información sobre la estructura cristalina de los materiales, y tiene como origen el fenómeno de difracción que experimenta un haz de rayos X al incidir sobre un material cristalino como resultado de la interacción con los planos atómicos paralelos según la ley de Bragg. Se pueden identificar fases presentes (concentración), determinar la distancia interplanar, el parámetro de red, tamaño de cristalita, macrotensiones y microtensiones [31], [187].

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en difractómetros convencionales con radiación de Cu y de Co. También algunas mediciones se realizaron con luz sincrotrón en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), en Campinas, Brasil. La radiación sincrotrón tiene muchas ventajas, y una de las más valiosas para los experimentos de esta tesis es que el haz monocromático es muy colimado y de alta intensidad, lo que da la posibilidad de seleccionar la longitud de onda y energía en un amplio rango (para obtener distintas profundidades de penetración), tener alta resolución angular en 2θ , y muy buena estadística (en algunas de las mediciones se alcanzó hasta 30000 cuentas en el pico de mayor intensidad) [188].

Los experimentos de DRX convencional, en geometría Bragg Brentano y con radiación de Cu fueron realizados en un difractómetro PANalytical en la Universidad Nacional de Mar del Plata con monocromador de grafito e incidencia normal. El rango de barrido en 2θ fue de 30° a 110° , un paso de $0,05^\circ$ y el tiempo de barrido es de 5 s por paso.

Para calcular la profundidad de penetración de los rayos X hay que tener en cuenta que la intensidad del haz incidente no se hace cero repentinamente sino que disminuye exponencialmente con la distancia a la superficie, es decir, es absorbida a cierta distancia de la superficie. La profundidad a la cual la intensidad es absorbida un 63% y un 95% fueron calculados mediante las siguientes expresiones:

$$x_{63} = \frac{\text{sen}\theta}{2\mu} \quad (4.1)$$

$$x_{95} = \frac{3\text{sen}\theta}{2\mu} \quad (4.2)$$

μ es el coeficiente de absorción lineal: igual al coeficiente de absorción másico multiplicado por la densidad.

Para obtener el coeficiente de absorción lineal de los diferentes materiales se calcula un promedio pesado teniendo en cuenta las fracciones en peso de los elementos y los coeficientes de absorción másico para las diferentes longitudes de onda [189].

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum w_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (4.3)$$

Donde w_i es la fracción en peso de los diferentes elementos del material.

μ/ρ : Coeficiente de absorción másico para cada elemento.

En el mismo equipo, a un grupo de muestras de acero inoxidable martensítico, se les midió tensiones residuales para cuatro ángulos ψ 0°; 12,92°; 18,44°; 22,79°; $\phi = 0^\circ$ (dirección transversal) y la familia de planos (211). Se obtuvo el valor de las macrotensiones por el método del $\text{sen}^2\psi$ [189].

También se realizaron mediciones por difracción de rayos X en las condiciones anteriormente mencionadas con radiación Cu-K α en el difractómetro LabX-XRD-6000 de la Universidad de Campinas, Brasil, en el difractómetro Philips PW3710 de CITEFA, en el difractómetro PANalytical, modelo X'pert Pro de la Universidad de Saarland, Alemania.

Los experimentos con radiación de Co se realizaron en el difractómetro Philips X'Pert PW 3710 ($\lambda_{\text{Co}} = 1,79031 \text{ \AA}$) del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica, utilizando la configuración Bragg-Brentano. El rango de barrido en 2θ fue de 40° a 110°, un paso de 0,05° y tiempo de barrido de 5 s por paso. La profundidad de penetración con esta radiación es mayor que para la radiación de Cu.

Un grupo de muestras de acero AISI 316L nitruradas, se analizó con incidencia normal y rasante para 4° y 8° utilizando la radiación de luz sincrotrón (con energía de 10 keV), para estudiar las fases presentes a distintas profundidades. La penetración calculada para los rayos X de 10 keV con incidencia de 4 grados y con incidencia de 8 grados fue de 0,6 μm y 1,1 μm , respectivamente, según un software de cálculo del Lawrence Berkeley National Laboratory [190].

4.3.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido - SEM

El equipo SEM cuenta con un dispositivo que genera un haz de electrones que incide sobre la muestra e interactúa con los átomos de la misma y da origen a un conjunto de señales que son detectadas y dan información sobre la superficie analizada.

Por interacciones inelásticas, un electrón energético del haz incidente puede arrancar un electrón de la banda de conducción de los átomos de la muestra. Si estos electrones alcanzan la superficie de la muestra con energía suficiente para sobrepasar la barrera superficial, entonces escapan como electrones secundarios, permitiendo obtener imágenes topográficas de la misma con resolución hasta 4 nm y hasta 40000 aumentos [191], [192].

Por interacciones elásticas se producen los electrones retrodifundidos, en este modo se puede obtener información sobre diferencias o contraste en composición (dependiendo del número atómico) e imágenes de la topografía de la muestra con menor resolución que con electrones secundarios y de zonas más profundas [191], [192].

La microestructura de las capas modificadas y los recubrimientos se observaron con el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) marca FEI, modelo Quanta 200 de CAC-CNEA y con el SEM marca FEI Quanta 250 de Inti Mecánica, utilizando electrones secundarios y retrodifundidos.

4.3.1.4 Haz de iones focalizado– FIB

Esta técnica opera en forma similar al SEM con la diferencia que en lugar de emplear un haz de electrones utiliza iones de galio que bombardean la muestra en una zona específica, permitiendo eliminar material de forma muy controlada. Es usado para caracterizar estructuras (topografía, orientaciones de granos, bordes de grano, morfología), modificar materiales a micro y nano escala, depositar y quitar material en un sitio seleccionado con una precisión nanométrica, hacer un corte con mínima deformación plástica, para preparar muestras para el TEM (Microscopio Electrónico de Transmisión).

Para analizar las muestras en este trabajo se utilizó un FIB-SEM Dual Beam marca FEI, modelo Helios Nanolab 600, de la Universidad del Saarland, Alemania [193].

4.3.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión - TEM

En este caso el haz de electrones atraviesa la muestra y si la misma es cristalina se forman dos tipos de imágenes: de campo claro (con el haz transmitido) y de campo oscuro (con los electrones dispersados o haz difractado), además de los diagramas de difracción. A través de esta técnica se pueden observar átomos individuales, interfases, caracterizar la estructura atómica de aleaciones, estudiar defectos en cristales, morfología, distribución de tamaño de poros [192].

Se analizó la microestructura de la capas nitruradas mediante imágenes de campo oscuro, campo claro y diagramas de difracción con un microscopio electrónico de transmisión de la Universidad de Saarland, Alemania, marca JEOL 2010 con una columna de 200 kV. La lámina TEM se preparó con en el SEM usando el cañón de iones (FIB), donde se lleva a cabo el siguiente procedimiento: se selecciona la región de interés y en primer lugar se deposita una capa de platino sobre la superficie para evitar la erosión de la misma por el haz de iones de Galio, luego con el haz de iones se realizan dos cavidades paralelas entre sí y perpendiculares a la superficie de la muestra, y a cada lado de la zona delimitada por la capa de platino depositada previamente, seguidamente la lámina es extraída y transportada hacia una grilla de cobre utilizando un micromanipulador, finalmente la lámina es pulida hasta alcanzar un espesor menor a 100 nm para que sea transparente a los electrones [194].

4.3.1.6 Espectroscopía Infrarrojo FTIR

La espectroscopía en infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) permite obtener espectros de transmisión o absorción molecular de una muestra correspondientes a las frecuencias de vibración de los enlaces presentes en la misma. A partir de estos espectros es posible: identificar materiales desconocidos, determinar la calidad o consistencia de una muestra y la cantidad de componentes en una mezcla (el tamaño de los picos en el espectro es una indicación de la cantidad de material presente), los grupos funcionales, enlaces químicos [72], [195].

Los recubrimientos de oxinitruro de silicio amorfo fueron caracterizados por FTIR en un equipo NICOLET 560 del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica en modo DRIFT (reflexión difusa).

4.3.1.7 Espectroscopía Raman

Esta técnica permite obtener información química y estructural de diferentes materiales, se basa en el análisis de la luz dispersada por el material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Es un método que se utiliza para caracterizar materiales carbonosos debido a que mediante el análisis del espectro vibracional se pueden diferenciar las distintas estructuras del carbono. 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. El modo G es originado por la vibración "stretching" de los sitios sp^2 , tanto $\text{C}=\text{C}$ en cadenas como en anillos aromáticos. El modo D es originado por el modo "breathing" de los sitios sp^2 sólo en anillos, no en cadenas [27], [72], [196].

La relación de intensidades I_D/I_G da información con respecto a la cantidad y el tamaño de los "cluster" o dominios sp^2 . Siguiendo las siguientes ecuaciones [197].

$$\frac{I(D)}{I(G)} = C(\lambda)L_\alpha^2 \quad \text{para tamaño de "cluster"} \leq 2\text{ nm} \quad (4.4)$$

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_\alpha} \quad \text{para tamaño de cluster} > 2\text{ nm} \quad (\text{ecuación de Tuinstra Koenig}) \quad (4.5)$$

Donde L_α es el tamaño de cluster sp^2 y $C(\lambda)$ depende de la longitud de onda de la excitación debido al efecto de resonancia. Para una longitud de excitación Raman fija, $C(\lambda)$ es una constante[197].

Se estima que cuando el tamaño de un cluster es menor que 1 nm, el FWHM (ancho mitad) del pico G es mayor a 50 cm^{-1} , por lo tanto la ecuación 4.4 es aplicable hasta un FWHM de 139 cm^{-1} aproximadamente [197].

También de acuerdo a la relación de I_D/I_G y la posición de 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 sp^3 [196]. Vale aclarar que la presencia de hidrógeno, silicio u otro elemento que se le agregue al recubrimiento afecta su estructura y cantidad de uniones sp^3 . Además con la radiación Raman visible no se detectan las uniones C-H [196], [198]–[201].

Los films tipo DLC amorfos fueron caracterizados por espectroscopía Raman 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 1024×256 pixeles, con resolución espectral de $1,2\text{ cm}^{-1}$, también de la CNEA. Se utilizó como fuente excitadora la línea $514,5\text{ nm}$ 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. El microscopio acoplado al espectrómetro cuenta con objetivos de 10x, 50x, 100x. El tiempo de adquisición y el número de espectros promediados fue ajustado en cada punto siendo en general del orden de 60s de adquisición y 5 promedios para cada espectro.

También se realizaron análisis de espectroscopía Raman en un sistema Renishaw 2000 con un láser de argón ($\lambda=514$ nm) del INPE, Brasil. Se utilizó una potencia del láser muy baja de aproximadamente de 0,6 mW para evitar el daño de la muestra con un spot de 2,5 μm de diámetro. El desplazamiento Raman fue calibrado en relación al pico de diamante a 1332 cm^{-1} . Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente.

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. según la ecuación [198].

$$H[\text{at. \%}] = 12,7 + 16,6 \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [\mu\text{m}] \right\} \quad (4.6)$$

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

La determinación del hidrógeno utilizando Raman visible es posible hasta niveles menores que el 45%. Para valores mayores a éste, una fotoluminiscencia llega a enmascarar la señal Raman imposibilitando la localización del pico G. En este caso para la determinación de hidrógeno con la técnica Raman es necesario usar un láser ultravioleta para evitar el efecto mencionado [185], [198].

4.3.2 Composición química

4.3.2.1 Espectrometría de Masas de Iones Secundarios - SIMS

Esta técnica permite obtener un análisis composicional de muestras a distintas profundidades. A partir de un cráter de erosión, los iones son eyectados de la superficie por bombardeo iónico y se detectan con espectrómetro de masas [202]. En este trabajo se usó para determinar la composición de la capa nitrurada a diferentes profundidades con respecto a la superficie, para obtener perfiles de concentración de los distintos elementos.

Los perfiles de concentración fueron realizados en un equipo marca ION-TOF modelo TOF SIMS en la configuración tiempo de vuelo con iones primarios 15 keV de $^{69}\text{Ga}^+$ para un área escaneada de $50 \times 50\text{ }\mu\text{m}^2$ en el Instituto Leibniz de Modificación de Superficies (IOM), Leipzig, Alemania.

4.3.2.2 Espectroscopía óptica en descarga glow - GDOES

Es una técnica de análisis elemental que permite detectar la composición química en superficie y realizar un perfil en profundidad. La muestra se coloca en contacto con un plasma de un gas noble, típicamente argón, donde las especies iónicas impactan sobre la superficie de la muestra y desprenden átomos de ella por el fenómeno de sputtering. Estos átomos son excitados en el plasma y emiten luz, cuyo espectro característico se analiza mediante un espectrómetro de emisión óptica. Conociendo la tasa de sputtering de los iones en el material de análisis, se calibra el detector y a medida que pasa el tiempo, el análisis va "barriando" en una capa superficial más

profunda. De esta manera se puede obtener un perfil en profundidad de una forma rápida y con una alta resolución hasta 10 micrones de profundidad, sin usar tanto tiempo de equipo y con una resolución de 10 nm [203]. Las mediciones de composición de las capas nitruradas fueron llevadas a cabo en un equipo GD-Profiles-2 de Horiba-Jobin Yvon de la Universidad de Caxias do Sul, Brasil. La técnica fue empleada en el modo cualitativo.

4.3.2.3 Espectroscopía por dispersión de electrones - EDS

Es una técnica de microanálisis químico que se utiliza en conjunción con el SEM. El análisis de las energías características de la radiación X emitida por una muestra durante el bombardeo por haz de electrones permite realizar el análisis químico de zonas del orden de $1 \mu\text{m}^3$ en la misma. Se pueden identificar los elementos presentes en una muestra y obtener incluso valores cuantitativos si la concentración de un elemento dado es superior al 1% [191].

Para obtener la composición química de los recubrimientos se utilizó espectroscopía dispersiva en energía EDS. Estos análisis fueron realizados en el EDS que está adosado al Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) FEI Quanta 200 de CAC CNEA. También en el EDS del SEM PHILIPS modelo 505 de Inti-Mecánica.

4.3.2.4 Espectroscopía de ablación inducida por láser- LIBS

Es una técnica que utiliza la emisión de átomos, moléculas e iones para identificar los elementos presentes en una sustancia. Es un método de análisis cualitativo, semicuantitativo, cuantitativo que se basa en el análisis de la radiación emitida por un volumen de material cuando es impactado por un láser de alta densidad de energía [204], [205].

Los análisis de las muestras nitruradas y recubiertas se realizaron en el equipo LIBS 2500 plus Ocean Optics LIBS-CH-A que se encuentra instalado en el Grupo Difusión; Dpto de transformaciones y Propiedades, Gerencia de Materiales, CAC CNEA.

4.4 Propiedades mecánicas

4.4.1 Dureza

Para medir la dureza superficial se utilizó un microdurómetro Shimadzu, con indentador Vickers, con una carga de 50 g (490,33 mN) y tiempo de indentación de 10 segundos. Se realizaron 10 mediciones en cada una de las muestras, se obtuvo el promedio y la desviación estándar.

La dureza en profundidad se midió una vez que las muestras fueron incluidas y pulidas con carga de 25 g (245,17 mN) y las indentaciones se realizaron cada 5 o 10 μm desde la superficie.

A los recubrimientos de oxinitruro de silicio se les midió nanodureza con indentador Berkovich y carga de 10 mN, con el equipo Nanoindentador-Scratch marca Hysitron Inc., del INTEMA (Conicet-UNMdP). A los recubrimientos DLC soft se les midió nanodureza en el mismo equipo con 9 mN y se determinó el módulo elástico, realizando cinco puntos en cada muestra y cuatro mediciones en cada uno de ellos, utilizando el método de Oliver-Pharr.

A los recubrimientos DLC hard se les midió la dureza y el módulo elástico con un nanodurómetro Fisherscope con indentador Vickers del INPE, Brasil, aplicando una

carga de 10 mN y siguiendo el método de Oliver-Pharr al igual que en los casos anteriores.

En todos los casos se consideró que para que la medida de dureza no esté influenciada por el sustrato, la profundidad de penetración de la impronta debía ser menor el 10% del espesor del recubrimiento o capa medido [67].

4.4.2 Ensayos de deslizamiento recíproco lineal

Estos ensayos se realizaron en una máquina diseñada y construida por el Grupo de Ingeniería de Superficies, FRCU, UTN, para ensayar el desgaste por deslizamiento recíproco, en un contacto tipo esfera sobre plano (Figura 4.8). Se encuentra constituida por partes móviles formadas por el excéntrico, el brazo divisor de amplitud, el porta probeta y el brazo de carga. El excéntrico posee excentricidad variable y regulable. Sobre él se encuentra alojado un rodamiento tipo 6013zz, encargado de hacer contacto pleno con el extremo del brazo divisor ayudado por un resorte de compresión. El brazo divisor se encarga de transmitir el desplazamiento oscilatorio vertical del excéntrico hacia el porta probetas, y también de dividir ese desplazamiento en 20 veces, obteniéndose un movimiento oscilatorio vertical en el porta probetas con determinada amplitud. Las probetas se disponen de a una por ensayo en un porta probetas (Figura 4.9), que desliza sobre guías fijas adosadas al marco estructural. El brazo de carga es un dispositivo con forma de "L", donde en uno de sus extremos se colocan las cargas determinadas para cada ensayo, y en el otro se encuentra el porta bolilla. La parte fija de la máquina es la estructura, construida de forma rígida, asentada sobre tacos de goma y amurada al piso para no transmitir vibraciones. El sistema motriz es proporcionado por un motor de 1 CV y 1400 RPM, en el que mediante un variador de frecuencia adaptado al motor y una combinación de poleas y correa se obtiene la frecuencia de ensayo [206].



Figura 4.8. Máquina de deslizamiento recíproco.

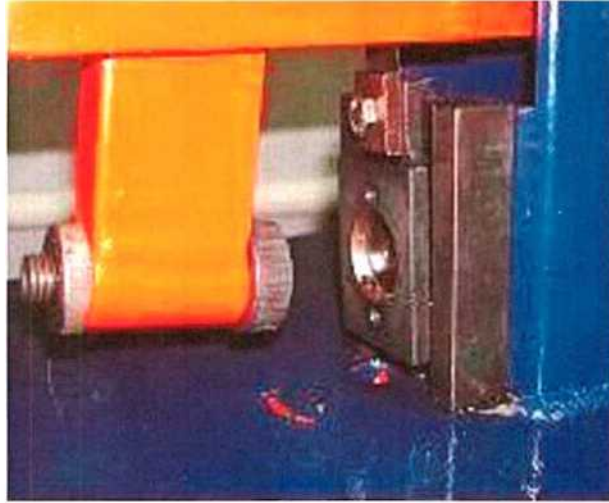


Figura 4.9. Porta probetas de la máquina de deslizamiento recíproco.

En esta máquina realizan ensayos de deslizamiento recíproco y de fretting utilizando diferentes amplitudes en el movimiento oscilatorio vertical del porta probetas.

Condiciones de ensayo de deslizamiento recíproco

- Frecuencia: 11,7 Hz
- Distancia de deslizamiento: 953 μm
- Duración: 90 minutos
- Cargas: 4,42 N; 12 N
- Contraparte: bolilla de WC ($E = 500 \text{ GPa}$, $\nu = 0,3$), 5 mm de diámetro

También se realizaron ensayos de deslizamiento recíproco de baja amplitud con la misma contraparte

- Frecuencia: 14 Hz
- Distancia de deslizamiento: 100 μm
- Duración: 30 minutos
- Carga: 5 N

Condiciones de ensayo de fretting

- Frecuencia: 11,7 Hz
- Distancia de deslizamiento: 84 μm
- Duración: 30 minutos
- Carga: 8,49 N
- Contraparte: bolilla de WC, 5 mm de diámetro

Algunos experimentos en las muestras recubiertas con oxinitruro de silicio se realizaron en un tribómetro del laboratorio del Instituto Leibniz de Modificación de Superficies (IOM), Leipzig, Alemania.

Condiciones de ensayo

- Frecuencia: 3,5 Hz
- Distancia de deslizamiento: 6 mm
- Duración: 19 minutos
- Carga: 5 N
- Contraparte: bolilla de Alúmina ($E = 343 \text{ GPa}$, $\nu = 0,3$); 4,8 mm de diámetro

4.4.3 Ensayos de deslizamiento rotacional tipo Pin-on-Disk

Los ensayos de este trabajo se realizaron en una máquina Pin-on-Disk (Figura 4.10 y 4.11) 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" [207].

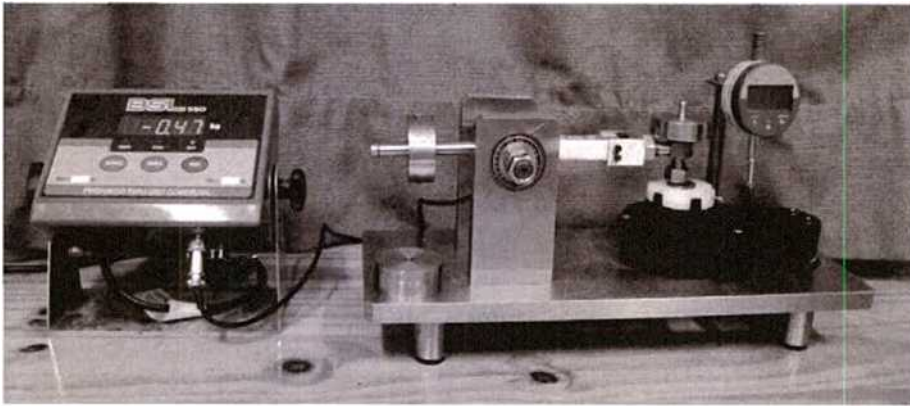


Figura 4.10. Foto de la máquina de Pin-on-Disk.

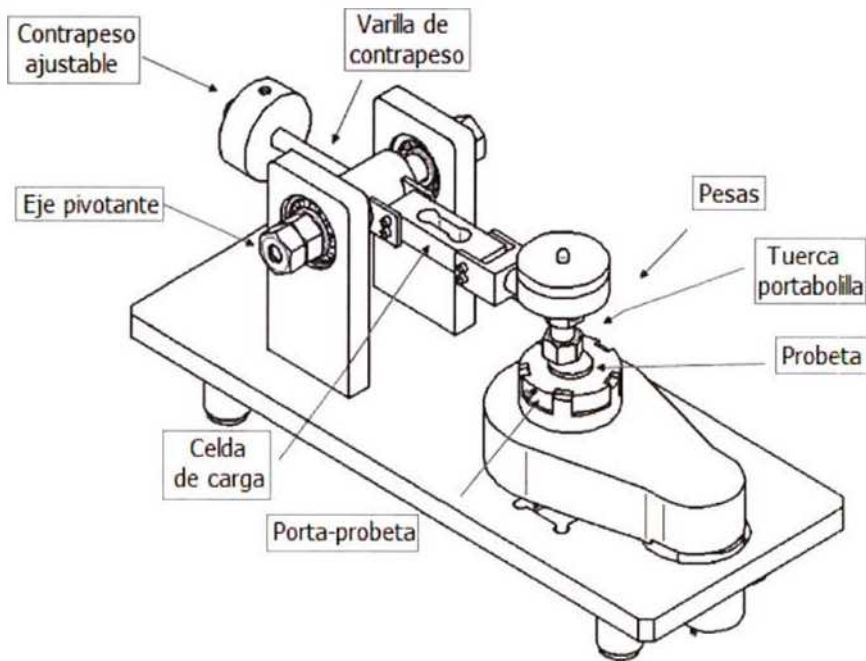


Figura 4.11. Esquema de la máquina de Pin-on-Disk.

El Pin-on-Disk es un ensayo de desgaste en el cual se produce el deslizamiento relativo entre dos materiales. El equipo consta de un brazo posicionador del pin, un disco (en este caso, la muestra), un motor, una celda de carga, un sistema de control, medida y registro automatizado por ordenador. A la superficie de la probeta a ensayar se le aplica una carga constante determinada, la trayectoria de desgaste es circunferencial, y el ensayo culmina cuando se haya alcanzado cierta distancia recorrida prefijada.

Para el procesamiento de los datos de ensayo se diseñó un software para obtener los resultados de desgaste y de fricción de cada ensayo. Se utilizó una interfaz de Microsoft Excel 2003 con la herramienta Macro. Al software se le cargan datos como: radio de la trayectoria, longitud total recorrida, carga, diámetro de la bolilla, los perfiles de la huellas, los procesa y obtiene: ancho de la huella, área de la huella, volumen perdido (se calcula a partir del área de la huella utilizando 6 perfiles como mínimo para cada ensayo y la longitud de la trayectoria circular en la cual se produce el desgaste), coeficiente de fricción.

Condiciones de ensayo

- Carga: 5 N
- Contraparte: WC (5 mm de diámetro); Al_2O_3 (6 mm de diámetro); acero AISI 52100 (4,76 mm de diámetro)
- Distancia recorrida: 200 m, 500 m, 1000 m
- Velocidad tangencial: 10 cm/s
- Radio de la trayectoria: 5 mm, 6 mm y 7 mm

En las muestras recubiertas con DLC soft (20 y 30 μm de espesor aproximadamente) se realizaron ensayos de Pin-on-Disk con mayor carga y menor diámetro de bolilla para tener una mayor presión hertziana y evaluar no sólo el recubrimiento sino también el sustrato y la interfase. Debido a que en el equipo del GIS FRCU UTN no es posible aumentar la carga más que 5 N, los experimentos se realizaron en la Universidad de Ciencias Aplicadas de la Alta Austria en las condiciones que se detallan a continuación.

- Carga: 12 N
- Contraparte: acero AISI 52100 ($E = 205 \text{ GPa}$, $\nu = 0,29$; 1,5 mm de diámetro)
- Distancia recorrida: 200 m
- Velocidad tangencial: 150 mm/s
- Radio de la trayectoria: 9 mm

Para todas las condiciones de ensayo mencionadas, tanto de, pin on disk como de deslizamiento recíproco lineal y fretting, se calculó la presión hertziana según la ecuación 2.12, utilizando los datos de las contrapartes indicados y el módulo elástico de los recubrimientos obtenido por nanoindentación, como se indicó en el punto 4.4.1.

En todos los casos se realizaron ensayos en dos muestras de cada tipo de tratamiento, para fretting y deslizamiento recíproco lineal, con tres ensayos en cada una de ellas.

4.4.4 Ensayos de desgaste abrasivo

El ensayo de desgaste arena seca/rueda de goma, según norma ASTM G65 [208], consiste en desgastar un espécimen con un abrasivo de tamaño y composición controlada. El abrasivo es introducido entre la muestra a ensayar y una rueda de goma de una dureza específica, que gira impulsada por un motor. La muestra es presionada contra la rueda giratoria con una fuerza específica, por medio de un brazo de palanca, mientras un flujo controlado de arena desgasta la superficie de prueba. La rotación de la rueda es tal, que su cara de contacto se mueve en la dirección del flujo de arena. En la Figura 4.12 se muestra un esquema de la máquina de desgaste abrasivo, construida por el Grupo de Ingeniería de superficies, FRCU, UTN que fue utilizada en este trabajo para evaluar muestras nitruradas y recubiertas. Las condiciones de ensayo son una combinación de los procedimientos A y D de la norma, según se detallan debajo de la Figura 4.12.

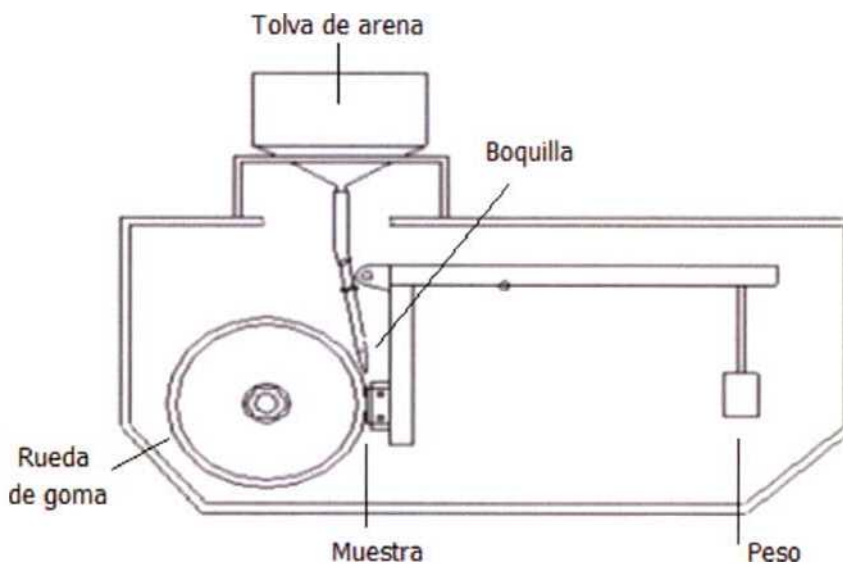


Figura 4.12. Esquema de la máquina de desgaste abrasivo según norma ASTM G65.

Condiciones de ensayo

- Carga: 4,5 kg
- Velocidad: 192 rpm
- Tiempo: 8 minutos
- Arena: AFS 50/70, flujo constante 320 g/min

4.4.5 Ensayo de Erosión-Corrosión

La máquina de ensayos de erosión-corrosión consta esencialmente de dos partes. Una es el brazo porta probetas – agitador (Figura 4.13), el cual está compuesto básicamente por ocho codos de 90°, una cruz y cuatro brazos de polipropileno, un eje de acero cromado y un agitador con dos paletas rectangulares con orificios para favorecer el paso de fluido. La otra parte de la máquina es un recipiente de aluminio, de forma cilíndrica, al cual le fueron anexadas unas paletas deflectoras (flappers) con un ángulo respecto a la horizontal de aproximadamente 45°, determinado mediante pruebas previas para evaluar la influencia del ángulo de ataque en la formación del flujo turbulento, evitando así que por acción de la fuerza centrífuga desplace la mezcla erosiva hacia las paredes del recipiente.

El sistema motriz que es proporcionado por un motor de 1/6 CV que, mediante una reducción a poleas y correa de relación 2:1, genera una rotación del porta probetas a una velocidad de 350 rpm dentro de la mezcla erosiva corrosiva, equivalente a una velocidad tangencial media de 4,5 m/s en el extremo del brazo, donde están la probetas [209].



Figura 4.13. Brazo porta probetas de la máquina de erosión-corrosión.

En cada ensayo, dos probetas tratadas y dos sin tratar de 25 mm de diámetro y 6 mm de alto, se colocan en el porta probetas y se gradúa el ángulo de ataque a ser utilizado en el ensayo, el cual para este trabajo fue fijado en 90° (normal a la dirección del fluido), garantizando así un ataque uniforme en la superficie de las muestras. Una vez colocado el eje en el recipiente se procede a calibrar su altura respecto al fondo del recipiente, fijándola en 2 cm. Otro detalle a tener en cuenta es la excentricidad del eje respecto a las paredes del recipiente. Para esto, después de colocado el eje, se gira manualmente el dispositivo, verificando que no haya impacto con el recipiente o los flappers.

Una vez posicionado el eje, se coloca el agua sin arena en el recipiente. Se pone en marcha el sistema motriz y se comienza a suministrar arena en forma continua durante los primeros dos minutos de ensayo, hasta completar la carga fijada de arena.

Condiciones de ensayo

- Duración: 20 horas
- Mezcla de agua y arena AFS 50. 2 kg de arena en 18 litros de agua y 200 g de NaCl
- Temperatura: 60 °C

A las muestras recubiertas con oxinitruro de silicio (punto 5.2.7) se les realizó el mismo tipo de ensayo pero sin NaCl y se denominó de erosión.

4.4.6 Evaluación de los resultados de desgaste

Las huellas del ensayo de deslizamiento recíproco y las de Pin-on-Disk se analizaron con un perfilómetro mecánico Mitutoyo, con el cual se obtuvieron los perfiles (6 o más por cada huella) que, posteriormente, se procesaron con el software Excel de Microsoft, como se mencionó en el punto 4.4.3. También, con el software Excel se obtuvo el coeficiente de fricción en función del tiempo, con los datos suministrados por la celda de carga. Se graficaron las curvas comparadas con el programa Origin 8 de OriginLab.

Se observaron las huellas en el MO y el SEM para analizar los mecanismos de desgaste.

Para el análisis de las huellas de fretting, que fueron de menores dimensiones, y no pudieron ser detectadas por el perfilómetro mecánico, se recurrió al interferómetro de luz blanca (WLI), para obtener no sólo los perfiles, sino crear un mapa 3D de la huella, medir la topografía superficial con alta resolución vertical y moderada resolución lateral, y extraer información sobre características superficiales específicas en relación a la topografía y rugosidad. A partir de las imágenes del WLI y utilizando el programa Metropro©, se midió el largo, el ancho y la profundidad de las huellas de fretting, y se determinó el volumen desgastado.

En los ensayos de erosión-corrosión y de desgaste abrasivo, se evaluó el desgaste por pérdida de masa. Las muestras se pesaron antes y después del ensayo con una balanza Scien Tech y una precisión de 0,1 mg. Dos muestras de cada clase fueron evaluadas, cada una fue pesada cinco veces, se calculó el valor promedio de las dos muestras y el error se determinó usando la desviación estándar. También, se observó la superficie erosionada o desgastada con MO y SEM para analizar el tipo de daño.

4.5 Comportamiento a la corrosión

4.5.1 Prueba de hisopado con sulfato de cobre

Esta es una prueba de pasividad según la norma ASTM A967 (Práctica D), que consiste en depositar una gota de solución de CuSO_4 pentahidratado sobre la superficie de la muestra, esperar seis minutos y observar si deposita cobre (esta deposición de cobre indica que hubo una reacción con un material de base ferrítica lo cual no debería ocurrir en un acero nitrurado) [210]. Se realizó esta prueba en las muestras nitruradas y sobre el acero sin ningún tratamiento.

4.5.2 Ensayo en cámara de niebla salina

El equipo fue diseñado y construido en la FRCU-UTN según la norma ASTM B117 [92] para realizar ensayos de corrosión que permiten evaluar en el laboratorio el comportamiento de un producto frente a la corrosión en un ambiente salino (Figura 4.14 a).

Este dispositivo crea un ambiente cargado de sal con alta humedad, a una temperatura determinada, es así que las muestras colocadas en el interior están expuestas a una niebla salina continua y altamente corrosiva.



Figura 4.14. a) Foto de la cámara de niebla, b) soportes para probetas.

La cámara fue construida de vidrio, por su resistencia a la corrosión, mecánica y transparencia, de 80 cm de ancho, 70 cm de largo y 90 cm de alto. Las probetas deben ubicarse a 30° respecto a la vertical durante el ensayo y el soporte cuenta con una leve inclinación respecto de la horizontal para permitir el drenaje de la solución acumulada en este sector (Figura 4.14 b). La solución corrosiva de agua desionizada con un contenido de sal del 5% en peso se atomiza con aire comprimido formando una niebla fina. Los parámetros de ensayo se listan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. *Parámetros de ensayo de niebla salina.*

Parámetro de ensayo	Valor
Duración	100 horas
Temperatura en el interior de la cámara	(35 ± 1) °C
Presión del aire comprimido	(1,4 ± 0,5) kg/cm²
Ubicación de las probetas	30° con respecto a la vertical
Cantidad de veces que se abre la cámara durante todo el ensayo	4 veces
Concentración de la solución salina	5 g de NaCl en 95 gr de H ₂ O

Se tomaron fotos de las superficies expuestas antes y después del ensayo que revelan la presencia o no de corrosión generalizada, así como la generación de pits, posteriormente, se observaron con el microscopio óptico.

Para el análisis cuantitativo de resultados de corrosión se utilizó una foto de la superficie después del ensayo y un análisis digital con el programa Scion Image permitió determinar la densidad del picado (sólo se reportaron los pits de área mayor a 0,01 mm²) y el porcentaje del área afectada por corrosión general.

4.5.3 Ensayos electroquímicos

El comportamiento a la corrosión de las muestras tratadas fue estudiado por métodos electroquímicos. Las mediciones se llevaron a cabo en el INTEMA (Conicet-UNMdP) con un potenciostato VOLTALAB PGZ 402 en una celda electroquímica de tres electrodos, a temperatura ambiente, empleando una velocidad de barrido de potencial de 1 mV/s. El sentido de barrido se invirtió para una densidad de corriente de 200 µA/cm². Se usó un

electrodo de referencia de Calomel saturado y un contraelectrodo de Pt. El electrolito empleado fue una solución de cloruro de sodio al 3,5%.

En el mismo equipo se realizaron curvas de polarización anódica no cíclicas. También se llevaron a cabo mediciones en un potenciostato marca Teq_04 de la FRCU-UTN, con una celda electroquímica de tres electrodos, un electrodo de referencia de Calomel saturado y un contraelectrodo de Pt, a temperatura ambiente y empleando una velocidad de barrido de potencial de 1 mV/s.

Posteriormente a los ensayos de corrosión se observaron las superficies ensayadas por medio de MO y SEM.

Los ensayos de corrosión se realizaron en dos muestras de cada tipo de tratamiento y dos muestras patrones y tres puntos en cada una de ellas.

4.6 Ensayos de adhesión

La adhesión de los recubrimientos se evaluó mediante dos métodos: Scratch Test e Indentación Rockwell C (UTN-FRCU).

4.6.1 Scratch Test o Prueba de Rayado

Se realizaron ensayos sobre las muestras recubiertas, con 20 N y 35 N de carga constante, en el Scratch Test manual modelo 706 Sheen Instrument Ltd (INFIP UBA), con una punta de WC de 1 mm de diámetro. Se comparó el comportamiento de las diferentes muestras para una misma carga y se observó si se producía o no el desprendimiento del film.

Se realizaron algunas pruebas en un Scratch Test CSM de la Universidad de Ciencias Aplicadas de Wels, Austria, con carga variable aumentando 5 N/mm, partiendo de 1 N y con un recorrido de 10 mm, con una punta de diamante de 200 μm de radio. La carga crítica fue definida como aquella a la cual se produjo la delaminación completa del recubrimiento. También, se realizaron ensayos en un Scratch Test UMT-CETR del Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE), Brasil, utilizando una punta de diamante de 200 μm de radio, aumentando la carga hasta 40 N a razón de 8 N/mm.

En todos los casos, después de cada ensayo se observó la huella de Scratch con el microscopio óptico y se analizó el modo de falla del recubrimiento según lo propuesto por Bull et al. [211], [212].

4.6.2 Indentación Rockwell C

Para realizar este ensayo se utilizó un indentador Rockwell (Figura 4.15) cónico de 120° con punta de diamante, que fue una adaptación de un durómetro Brinell con una celda de carga, según el procedimiento de la norma VDI 3198 [213].

El ensayo consiste en la aplicación de una carga estática (60, 100 o 150 kg) con el indentador Rockwell de diamante sobre la superficie recubierta durante 10 segundos y, posteriormente, se analizan las improntas y el daño producido con microscopio óptico con un aumento de 100x [214].

Se analizó la existencia o no de fisuras y/o delaminaciones alrededor de las indentaciones, para contrastarlas con la tabla provista por la norma VDI 3198 (Figura 4.16) y clasificar el daño según las categorías HF1-6 [33].

Los ensayos de adhesión se realizaron en dos muestras de cada tipo de tratamiento y tres veces en cada una de ellas.



Figura 4.15. Fotografía del porta probetas y de la celda de carga.

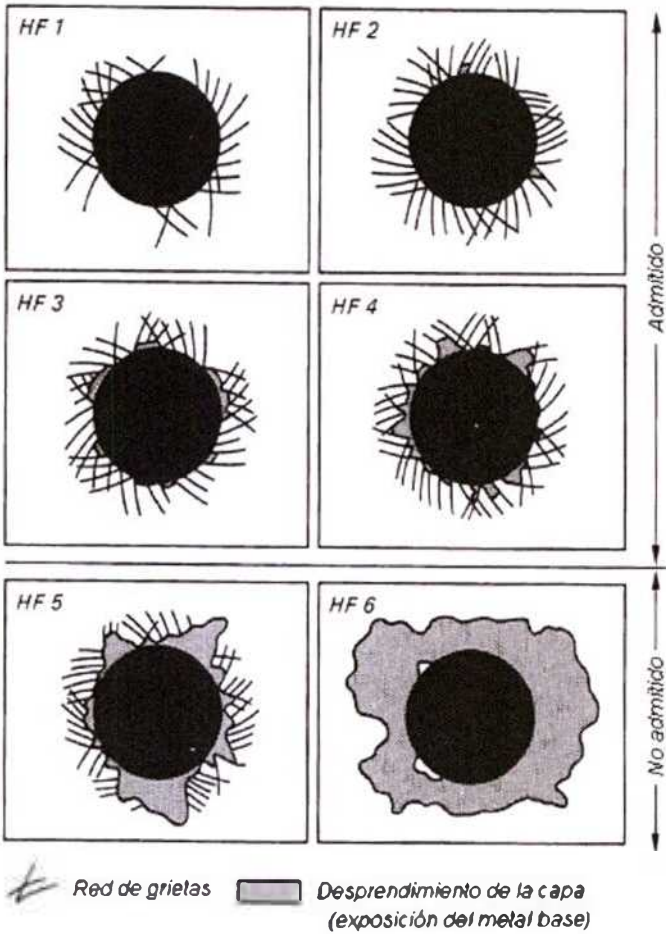


Figura 4.16. Clasificación de las improntas, según norma VDI 3198.

4.7 Experimentos realizados y denominación de probetas

En este trabajo se evaluó la microestructura, dureza, comportamiento al desgaste y a la corrosión de aceros inoxidables con diferentes tratamientos de superficie, individuales o combinados.

Entre los tratamientos individuales puede mencionarse la nitruración de dos tipos de acero. El inoxidable austenítico AISI 316L fue nitrurado en el equipo del Grupo de Ingeniería de Superficies a 400 °C y con 23%N₂ en la mezcla gaseosa (Tabla 4.5). El inoxidable endurecible por precipitación de nombre comercial Thyroplast PH-X Supra[®] fue nitrurado en IONAR en tres condiciones diferentes de temperatura y mezcla de gases 390 °C, 25%N₂ (condición 1); 390 °C, 20%N₂ (condición 2); 500 °C, 25%N₂ (condición 3), (Tabla 4.3).

En la Tabla 4.7 se presenta la denominación de cada una de las probetas, en todos los casos se consideraron ocho muestras de cada tipo de tratamiento.

Tabla 4.7. Denominación de las probetas para procesos individuales.

Acero	Denominación de las probetas	Tratamientos realizados
AISI 316L	N	nitrurado a 400 °C, 23%N ₂
Thyroplast PH-X Supra [®]	N1	nitrurado a 390 °C, 25%N ₂
	N2	nitrurado a 390 °C, 20%N ₂
	N3	nitrurado a 500 °C, 25%N ₂

Entre los procesos combinados o dúplex, que se llevaron a cabo sobre los diferentes materiales, pueden mencionarse dos procesos de modificación superficial como la nitruración+oxidación seguida de la deposición de un recubrimiento o uno de modificación superficial (nitruración) con la deposición de un recubrimiento duro. En cada uno de los aceros estudiados se realizaron dos tipos de procesos combinados.

El acero AISI 420 fue nitrurado a alta temperatura y con alto porcentaje de nitrógeno (Tabla 4.4 proceso condición 1), oxidado y posteriormente recubierto con DLC soft en el equipo de la empresa Rübig, Austria, y se comparó con el mismo acero nitrurado y recubierto, y sólo recubierto con DLC soft en el mismo reactor.

En el acero inoxidable AISI 420 también se estudió la influencia del acabado superficial en la nitruración y posterior deposición del recubrimiento. Este acero fue pulido a espejo, nitrurado en el equipo industrial de Ionar (390 °C, 20%N₂) y posteriormente recubierto con DLC hard en el INPE, Brasil. El mismo acero fue lijado hasta granulometría 1000, nitrurado y recubierto en las condiciones anteriormente mencionadas. También este acero fue sólo recubierto sin nitrurar. Se compararon estos tratamientos con el acero sólo nitrurado.

El acero AISI 316L fue nitrurado a alta temperatura y con alto porcentaje de nitrógeno (Tabla 4.4 proceso condición 1), oxidado y posteriormente recubierto con DLC soft en el equipo de Rübig, y se comparó con el mismo acero nitrurado y recubierto y sólo recubierto con DLC soft en el mismo reactor.

El acero AISI 316L también fue nitrurado a baja temperatura y con bajo porcentaje de nitrógeno (400 °C, 20%N₂, Tabla 4.4 proceso condición 2) y, posteriormente,

recubierto con DLC soft en el equipo de Rübig, comparado con el acero sólo recubierto sin nitrurar.

El acero endurecible por precipitación de nombre comercial Corrax[®] fue recubierto con un oxinitruro de silicio SiO_xN_y depositado por PACVD en la Facultad Regional Haedo de la UTN. También fue previamente nitrurado en el equipo industrial de Ionar a baja temperatura y bajo porcentaje de nitrógeno en la mezcla gaseosa (390 °C y 20%N₂, Tabla 4.3 proceso 2) y posteriormente recubierto con SiO_xN_y. Se comparó el acero sólo recubierto con el acero nitrurado y recubierto.

El mismo acero fue recubierto con DLC hard depositado en el reactor del Instituto de Investigaciones Espaciales (INPE), Brasil, también nitrurado en el equipo industrial de Ionar a baja temperatura y bajo porcentaje de nitrógeno en la mezcla gaseosa (390 °C y 20%N₂, Tabla 4.3 proceso 2) y posteriormente recubierto con DLC hard. Se comparó con el acero sólo nitrurado y sólo envejecido. En la Tabla 4.8 se presenta la denominación de las probetas, en todos los casos se consideraron ocho muestras de cada tipo de tratamiento.

Tabla 4.8. Denominación de las probetas para procesos combinados.

Acero	Denominación de las probetas	Tratamientos realizados
AISI 420	420 N+O+DLC (S)*	nitrurado a alta temperatura, oxidado y recubierto con a:C-H-Si
	420 N+DLC (S)	nitrurado a alta temperatura y recubierto con a:C-H-Si
	420 DLC (S)	recubierto con a:C-H-Si
	PN	pulido a espejo, nitrurado y recubierto con DLC (H)
	LN	lijado hasta granulometría 1000, nitrurado y recubierto con DLC (H)
	R	pulido y recubierto con DLC (H)
	N	sólo nitrurado a baja temperatura
AISI 316L	N+O+DLC (S)	nitrurado + oxidado y recubierto con a:C-H-Si
	N+DLC (S)	nitrurado y recubierto con a:C-H-Si
	DLC (S)	sólo recubierto con a:C-H-Si
	N (BT)+ DLC (S)	nitrurado a baja temperatura y recubierto con a:C-H-Si
Corrax [®]	N+DLC (H)**	nitrurado a baja temperatura y recubierto con DLC (H)
	DLC (H)	recubierto con DLC (H)
	N	nitrurado a baja temperatura
	D	nitrurado a baja temperatura y recubierto con oxinitruro de Si (SiO _x N _y)
	R	sólo recubierto con oxinitruro de Si (SiO _x N _y)

*S: soft, espesor, 15-30 µm

**H: hard, espesor 1-3 µm

En este capítulo se presentan los resultados de este trabajo de tesis y una discusión acerca de ellos, comenzando por los procesos individuales y luego los combinados, en tres grupos según el acero utilizado como sustrato.

CAPÍTULO 5

Resultados y Discusión

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Procesos individuales

En este trabajo se estudió un proceso termoquímico asistido por plasma, la nitruración iónica, sobre el acero inoxidable AISI 316L y el acero endurecible por precipitación Thyroplast PH-X Supra®. A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los aceros y, posteriormente, la discusión y comparación entre ellos.

5.1.1 Nitruración del acero austenítico AISI 316L

El acero inoxidable austenítico fue nitrurado con 23% de N_2 , a una temperatura de 400 °C y durante 10 horas. Se estudió la microestructura de la capa nitrurada con diferentes técnicas de caracterización.

5.1.1.1 Caracterización de la capa nitrurada

La dureza en superficie del acero inoxidable austenítico AISI 316L nitrurado alcanzó (660 ± 10) $HV_{0,025}$, lo cual implica un aumento de dureza en superficie con respecto al acero sin nitrurar ($250 HV_{0,05}$) superior al 150%. Este valor de dureza superficial podría estar influenciado por el sustrato, debido a que la profundidad de la impronta fue de $1,20 \mu m$, valor que es superior al 10% del espesor de la capa [67].

En lo que respecta a la microestructura como resultado de la nitruración a baja temperatura y con bajo porcentaje de nitrógeno en la mezcla gaseosa, se obtuvo una capa modificada de 5-6 μm de espesor que presenta color blanco al atacarla con el reactivo de Marble (Figura 5.1) lo cual indica una buena resistencia al ataque corrosivo con ácido clorhídrico. Esta fase denominada S o "austenita expandida" (γ_N) y corresponde a una solución supersaturada de nitrógeno [16]. Además, en la micrografía óptica se pueden distinguir los granos austeníticos del sustrato debajo de la capa nitrurada [51].



Figura 5.1. Micrografía óptica de la capa nitrurada en el acero inoxidable AISI 316L.

En la zona modificada se puede distinguir una “doble capa” [16], [215], una exterior y una interior de menor espesor con una interfase difusa con la matriz como puede observarse en la Figura 5.1 y en la imagen SEM con mayor magnificación.



Figura 5.2. Imagen SEM de la capa nitrurada en el acero inoxidable AISI 316L.

La capa nitrurada fue observada con SEM-FIB y luego del corte y pulido con el haz de iones se obtuvo la imagen de la Figura 5.3.

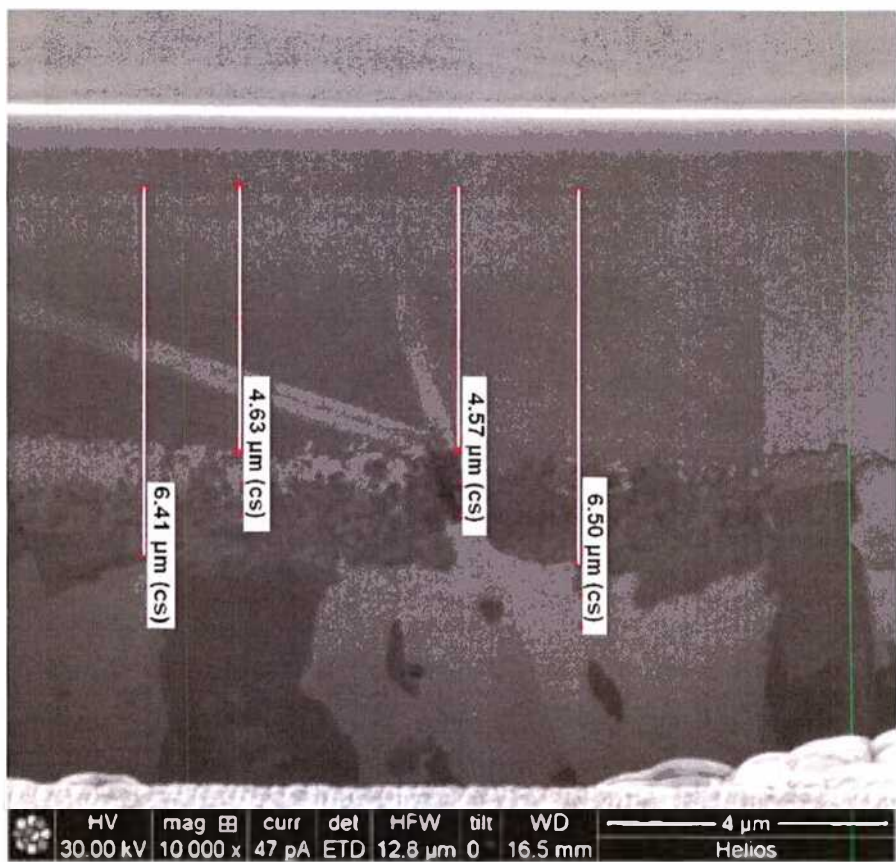


Figura 5.3. Imagen de iones de la zona nitrurada luego del corte con FIB.

En la Figura 5.3 se puede distinguir una región (zona lisa) hasta los 4,5 μm y otra zona modificada debajo, que se extiende hasta los 6,5 μm esta última sin una interfase bien definida con el sustrato. El sustrato muestra el contraste clásico de los aceros cuando se observa con haz de iones.

Además, se pueden observar diferencias de contraste entre ambas regiones lo cual podría sugerir que existe una zona de interdifusión entre ambas que se puede distinguir también en la imagen de campo claro (TEM) de la Figura 5.4 a). La misma observación puede realizarse entre la segunda capa y el sustrato (Figura 5.4 b).

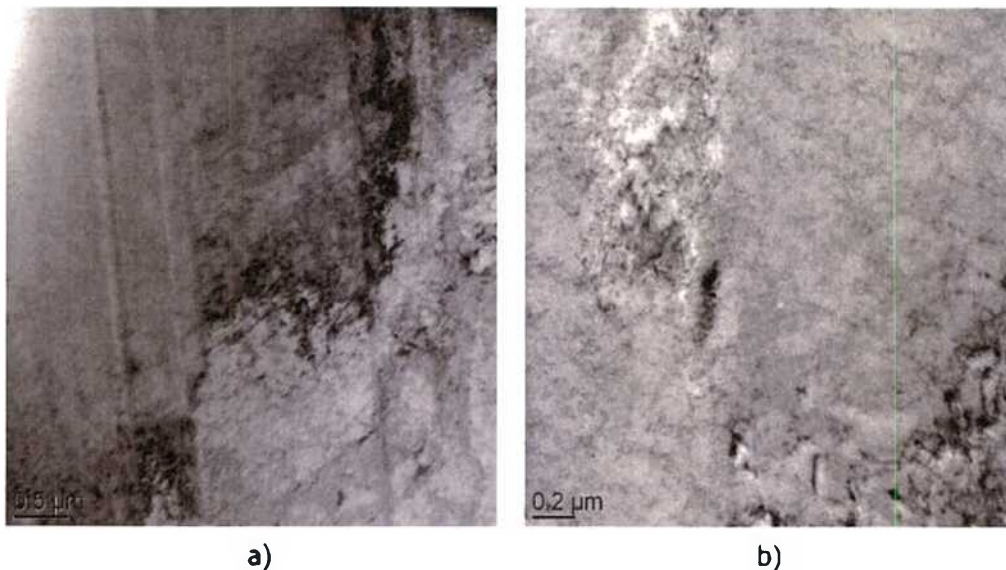


Figura 5.4. Imagen TEM de la zona nitrurada a) a 4,7 μm de la superficie, b) a 6,5 μm de la superficie.

La primera de las regiones mencionadas corresponde a una fase de austenita expandida por nitrógeno y la segunda, a austenita expandida por carbono, como se pudo comprobar por el análisis de SIMS (Figura 5.5).

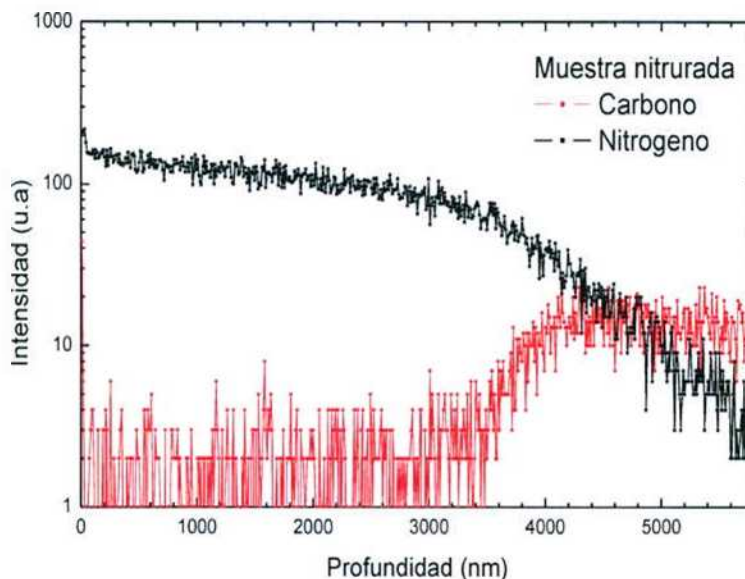


Figura 5.5. SIMS de la muestra nitrurada en el acero inoxidable AISI 316L.

Se detectó una alta concentración de nitrógeno en la zona próxima a la superficie, que a los 4 μm disminuye. A esa profundidad, la concentración de carbono aumenta. Esta estructura de doble capa y los perfiles de concentración de nitrógeno y carbono son característicos de los tratamientos de nitrocarburo donde el carbono está presente en la mezcla gaseosa del proceso [106], [216], aunque en este caso el carbono fue un contaminante en la cámara de trabajo, similar a lo que ocurre cuando se utiliza la misma cámara para nitruración y para realizar recubrimientos de tipo DLC [215].

La capa nitrurada se analizó por difracción de rayos X con incidencia normal (XPD, difracción de polvos en geometría Bragg Brentano), con radiación de luz sincrotrón (LNLS, Brasil) con una energía de 10 keV, la cual tiene una profundidad de penetración de 2 μm . Se detectaron los picos de la fase S o austenita expandida (γ_N) y los picos de la austenita γ correspondientes al material base. Los picos de la austenita expandida están corridos hacia ángulos menores con respecto al material sin nitrurar o material patrón. Además los picos de la fase S son más anchos que los del material patrón (Figura 5.6).

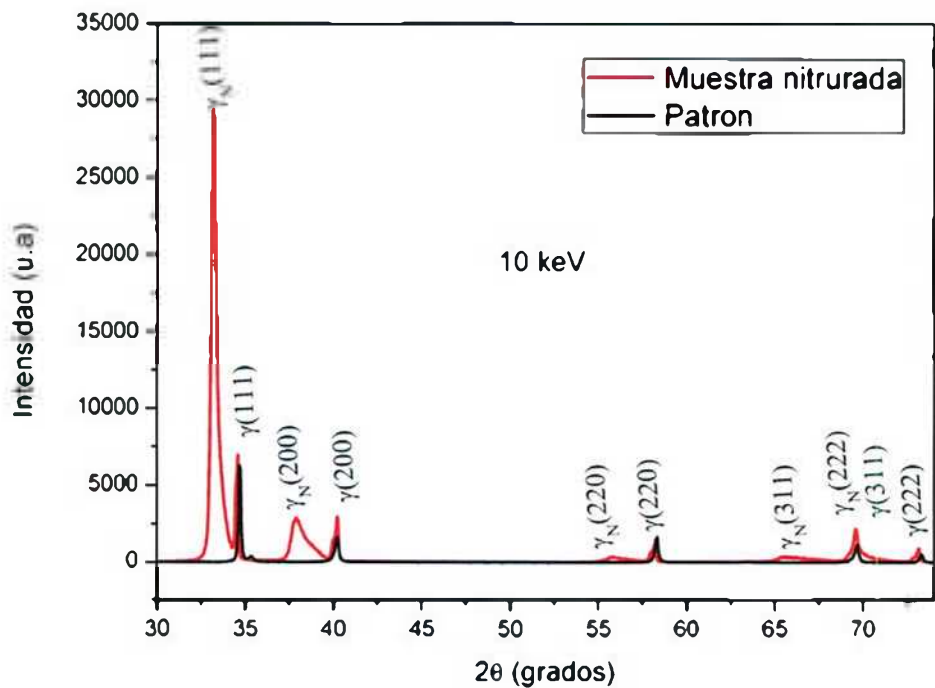


Figura 5.6. Difractogramas de la muestra nitrurada y patrón con radiación sincrotrón (10 keV).

A partir de los difractogramas, considerando una red cúbica y utilizando las siguientes ecuaciones se pudo calcular el parámetro de red teniendo en cuenta cada uno de los picos.

Sabiendo que:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.1)$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.2)$$

donde λ : longitud de onda, d : espaciado interplanar, (h,k,l) : índices de Miller

El parámetro de red a se calcula como:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \operatorname{sen} \theta}$$

(5.3)

A continuación se presentan los valores de los parámetros de red obtenidos para la muestra nitrurada y para la muestra patrón.

Tabla 5.1. Datos de los difractogramas XPD de las muestras nitrurada y patrón.

Muestra nitrurada			Material patrón		
Picos	2θ (grados)	a (parámetro de red) (Å)	Picos	2θ (grados)	a (parámetro de red) (Å)
(111)	33,3	3,7571	(111)	34,53	3,6271
(200)	37,91	3,8268	(200)	40,24	3,6136
(220)	55,9	3,7506	(220)	58,24	3,6123
(311)	66,05	3,7822	(311)	69,62	3,6109
(222)	69,54	3,7753	(222)	73,34	3,6051

En la Figura 5.7 se graficaron los valores de *a* obtenidos en la tabla versus *cotgθcosθ* que es la función de extrapolación de Nelson Riley [217]. Se observa que para el material patrón los puntos quedan alineados y se calcula el parámetro de red a partir de la relación *a* = *a*₀ + *k a*₀.*cotgθ.cosθ* para θ=90° [16], [106]. En este caso se obtuvo un un parámetro de red de 3,5986 Å.

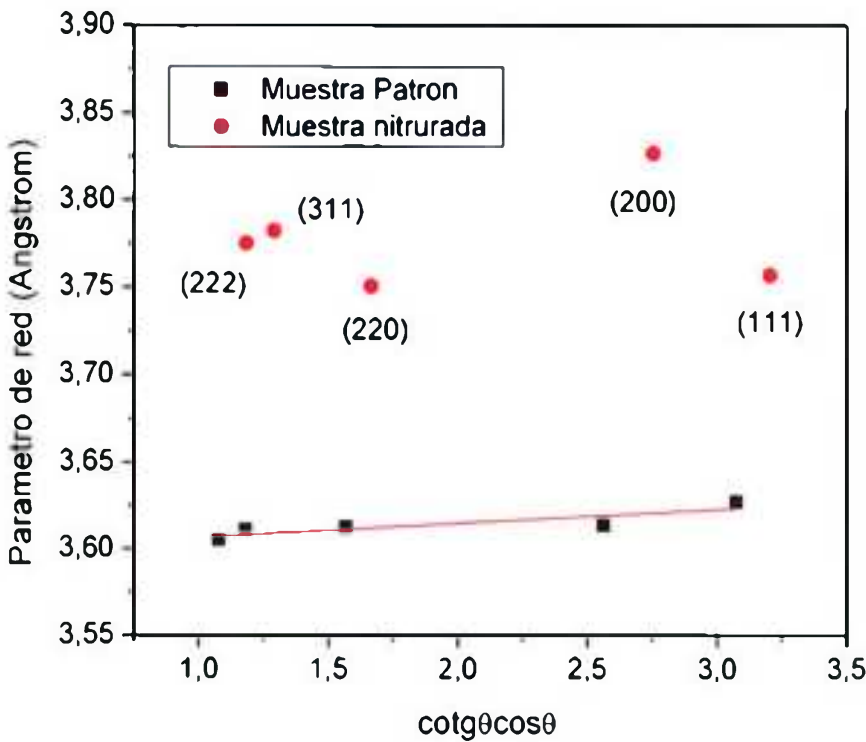


Figura 5.7. Parámetro de red versus la función de extrapolación de Nelson Riley para la muestra patrón y nitrurada.

En el caso de la muestra nitrurada los puntos no quedaron alineados por lo cual no se puede utilizar esta relación. El parámetro de red fue diferente según el pico de difracción utilizado para su cálculo. La expansión de la red no resultó isotrópica, alcanzó el mayor valor cuando se calculó a partir del pico (200) que fue del 6,34% con un parámetro de red de 3,8268 Å.

También se analizó la capa nitrurada por difracción de rayos X con la misma energía, 10 keV, con incidencia rasante con 4 grados y 8 grados, dando una penetración calculada de 0,6 µm y 1,1 µm, respectivamente, según un software del Lawrence Berkeley Nacional Laboratory [190]. No se detectaron picos de nitruros de Cr o Fe, sólo los picos de la fase γ_N (Figura 5.8) y un pico correspondiente a la austenita del sustrato con incidencia de 8 grados, el cual se hace más notable con XPD. Los picos de γ_N son más anchos y están corridos hacia ángulos más bajos que los del material sin nitrurar, esto podría indicar que la red no sólo está expandida sino también tensionada [16], [218], [219]. Por otro lado, los corrimientos de los distintos picos son diferentes y cambian con la profundidad.

La relación de intensidades entre los picos (111) y (200) cambia para los distintos ángulos de incidencia, es decir para distintas profundidades. Esto podría indicar la generación de texturas durante el proceso de nitruración debido a la difusión preferencial del nitrógeno en determinadas familias de planos y direcciones cristalográficas [220], [221].

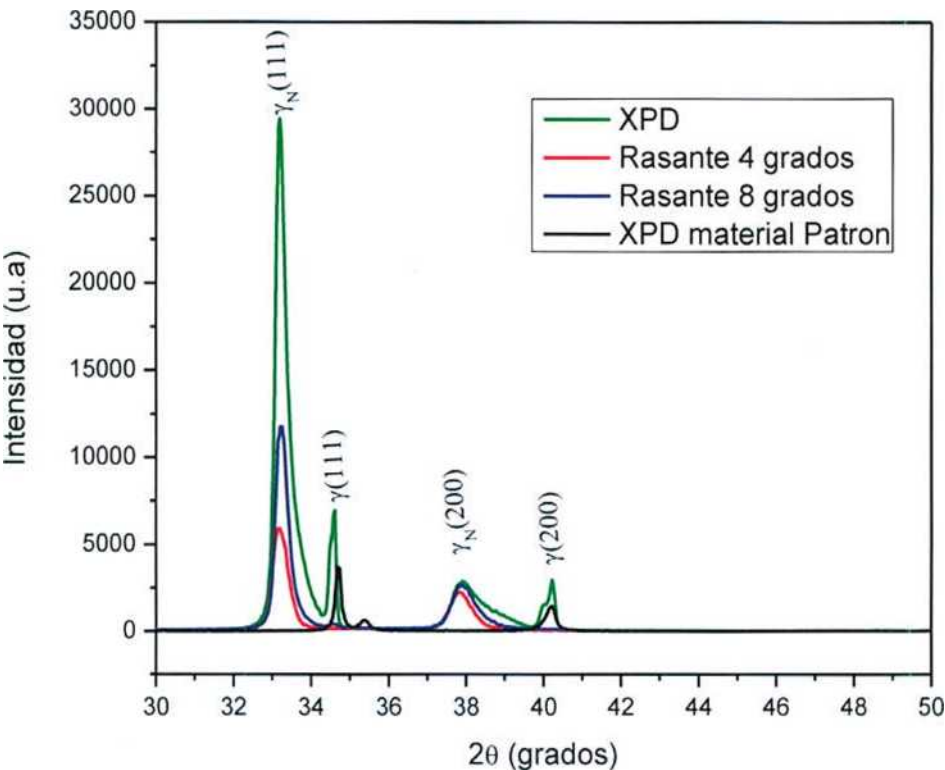


Figura 5.8. Difractogramas de la muestra nitrurada y del material sin tratamiento.

A partir de los datos obtenidos de los difractogramas para los picos (200) y (111) de la Figura 5.8 se calculó el parámetro de red para los distintos ángulos de incidencia. En la Figura 5.9 se graficaron estos parámetros de red en función del factor de orientación definido por la siguiente ecuación:

$$A_{h,k,l} = \frac{h^2k^2+h^2l^2+k^2l^2}{(h^2+k^2+l^2)^2} \tag{5.4}$$

En la Figura 5.9 también se graficaron los parámetros de red calculados para los picos (200) y (111) a partir del difractograma obtenido por XPD.

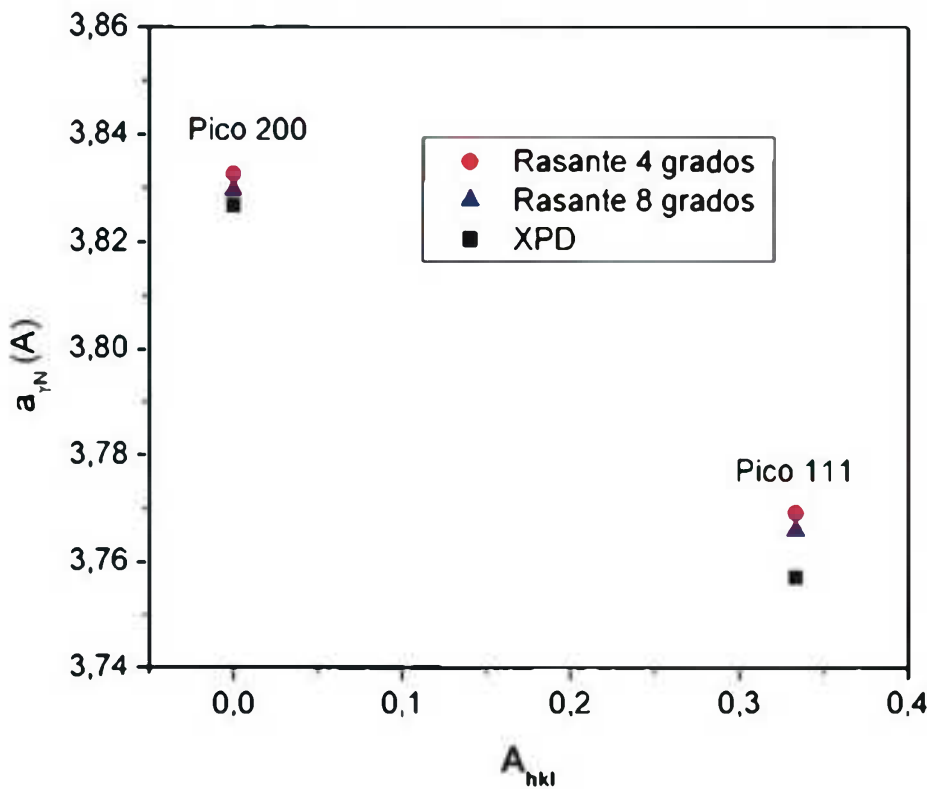


Figura 5.9. Parámetro de red de la austenita expandida en función del factor de orientación.

Se puede observar en la Figura 5.9 que el parámetro de red cambia con la profundidad y aumenta para zonas más cercanas a la superficie, dado que el análisis de rayos X con menor ángulo de incidencia analiza señales provenientes de material a menor profundidad.

También puede observarse que el parámetro de red cambia no sólo con la profundidad, sino también para las distintas familias de planos. La diferencia entre el parámetro de red calculado para 4 grados rasante y para XPD fue mayor para la familia de planos (111) que para (200). Esto indica una mayor distorsión de la red en la familia de planos (111) la cual también podría estar relacionada a la presencia de defectos en la red.

El parámetro de red alcanza un valor máximo de 3,8326 Å cuando se calcula para el pico (200) bajo incidencia rasante de 4 grados. Si se compara este valor con el obtenido por la ecuación de Nelson Riley para el material patrón de 3,5986 Å, se obtiene que la expansión fue de 6,5%.

A partir de la expansión de la red se calculó la concentración de nitrógeno utilizando la ecuación de Picard [222]. Sabiendo que:

$$\Delta a = a_{\gamma N} - a_{\gamma} \tag{5.5}$$

Ecuación de Picard:

$$a_{yN} = a_y + AC_N \tag{5.6} [222]$$

donde A es la constante de Vergara 0,0078 Å y C_N es la concentración de N atómico. En la Tabla 5.2 se presentan los resultados obtenidos para la expansión de la red y para la concentración de nitrógeno utilizando los picos (111) y (200) para los distintos ángulos de incidencia.

Tabla 5.2. Parámetros de red obtenidos para los picos (111) y (200) para los distintos ángulos de incidencia, expansión de la red y concentración de nitrógeno.

Picos	Ángulo de incidencia de rayos X (grados)	a _{yN} (Å)	Δa	C _N (%at.)
(111)	4	3,7692	0,1706	21,87
(111)	8	3,7659	0,1673	21,45
(111)	90	3,7571	0,1585	20,32
(200)	4	3,8326	0,2340	30
(200)	8	3,8297	0,2311	29,63
(200)	90	3,8268	0,2282	29,26

Teniendo en cuenta la profundidad de penetración de los rayos X, se graficó la concentración de nitrógeno en función de la profundidad (Figura 5.10).

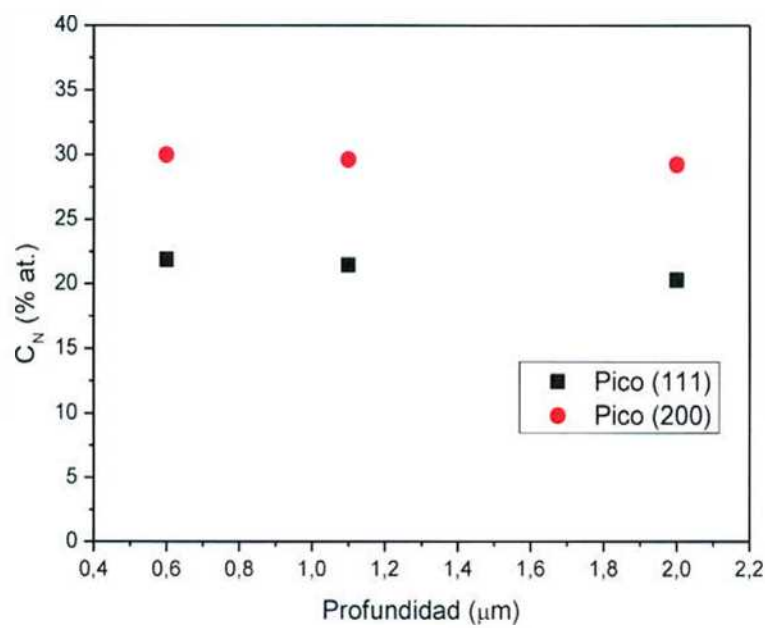


Figura 5.10. Concentración de nitrógeno en función de la profundidad.

Como puede observarse la concentración de nitrógeno disminuye levemente con la profundidad, y es mayor cuando se calcula a partir de los datos del pico (200), alcanzando el 30% atómico para la incidencia rasante de 4 grados.

En la Figura 5.11 se presenta el perfil de SIMS ampliado para bajas profundidades y se marcaron las zonas de penetración de los rayos X de donde se integran las señales graficadas en la Figura 5.8.

Si se compara esta figura con la 5.10, se observa claramente que la zona de penetración de los rayos X de 4 grados comprende mayores concentraciones promedio que las de 8 grados, y la de incidencia normal.

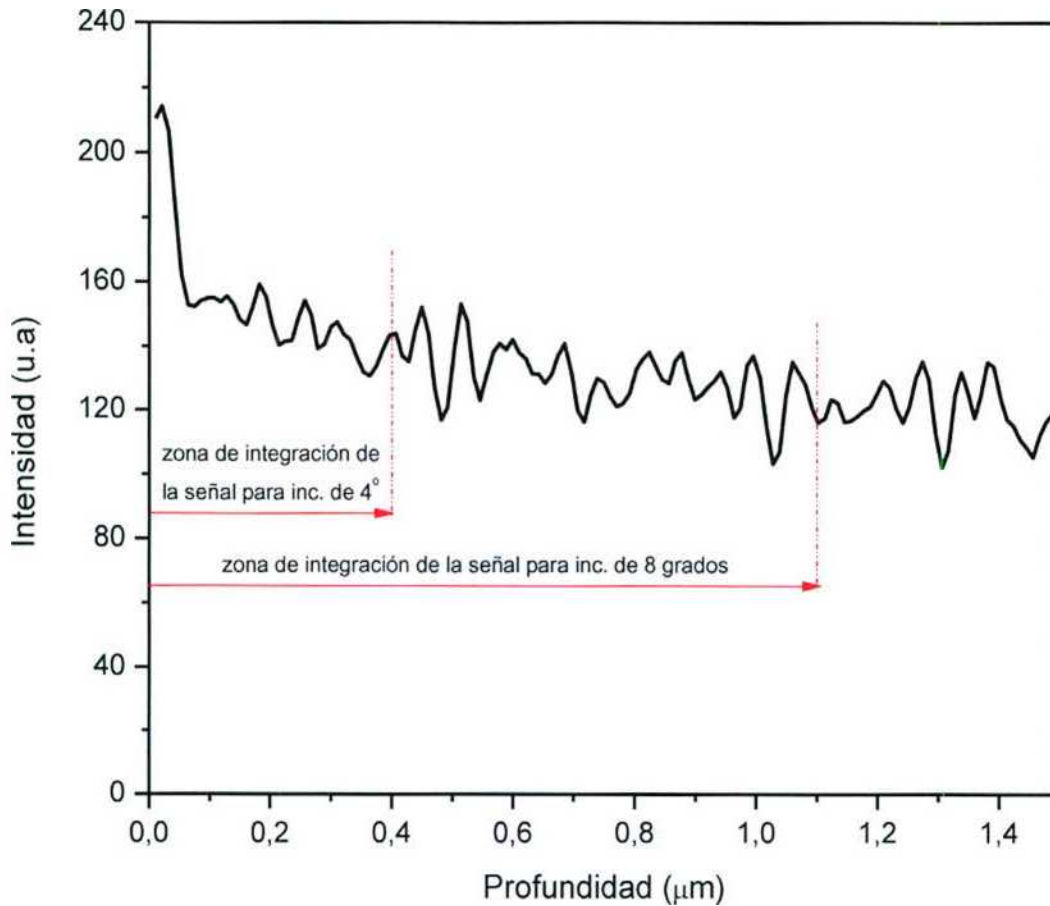


Figura 5.11. SIMS de la región de la capa nitrurada más cercana a la superficie (señal procesada para disminuir ruido).

Se analizó también la capa nitrurada por microscopía electrónica de transmisión (TEM), a partir de una lámina obtenida con el FIB.

En la Figura 5.12 se presenta una micrografía donde se pueden observar maclas en la capa modificada que pudieron haberse originado durante la nitruración, debido a la deformación plástica y las grandes tensiones involucradas durante la formación de la fase de austenita expandida [16], [218].

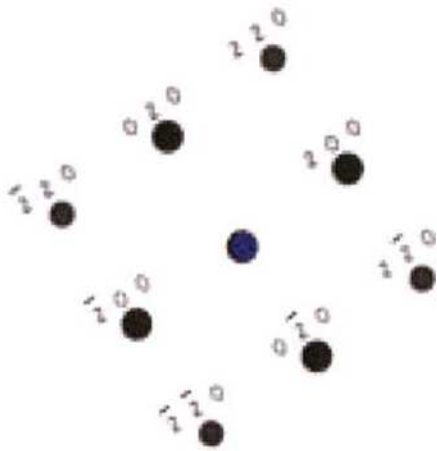


Figura 5.12. Micrografía obtenida por TEM. El círculo blanco indica la zona donde fuera obtenido el patrón de difracción de área selecta (SAD) de la Fig. 5.13.

La Figura 5.13 muestra el diagrama de difracción de electrones obtenido de la zona que se delimita con un círculo blanco en la micrografía de la Figura 5.12. En él se superponen las reflexiones provenientes de dos estructuras diferentes: la correspondiente a la austenita (de estructura fcc), levemente distorsionada debido a la presencia de nitrógeno en la solución sólida que retuvo la estructura cúbica [105] y reflexiones que podrían corresponder a nitruros de cromo.



a)



b)

Figura 5.13. a) Diagrama de difracción de electrones, b) diagrama aclaratorio correspondiente a la Fase "S", fcc con eje de zona [001]. Las reflexiones débiles podrían corresponder a nitruros de Cr.

5.1.1.2 Discusión de los resultados

Como resultado de la nitruración se obtuvo una zona modificada constituida por una doble capa como ha sido reportado también por otros autores [106], [215], [223], [224]. Algunos atribuyeron la formación de este tipo de capa a la presencia de carbono como contaminante en la cámara, debido a que en la misma es posible que se lleven a cabo procesos que utilicen al carbono como gas precursor [224]. Otros mencionaron que la cámara o las piezas a tratar previo al tratamiento están expuestas al aire, allí absorben entre otras especies CO y en el proceso de sputtering el oxígeno es removido pero no el carbono, que a la temperatura de proceso puede difundir dando lugar a la fase de austenita expandida por carbono [215]. Se han planteado diferentes hipótesis respecto a la formación de esta subcapa: algunos autores sugirieron que la inserción de nitrógeno empuja el carbono libre por delante, lo que lleva a una acumulación de carbono al final del perfil de nitrógeno, debido a una posible interacción entre los átomos intersticiales durante la difusión [223], [224].

Con respecto a la microestructura de la capa se obtuvo por difracción de rayos X y por TEM una estructura fcc distorsionada por la presencia de nitrógeno y con defectos. La estructura de capa nitrurada obtenida en este tipo de aceros es aún tema de discusión y se han propuesto diferentes estructuras cristalográficas concluyendo que una red cúbica de caras centradas (fcc) con fallas y defectos es la que mejor se ajusta a la descripción de esta fase [107], [108], [225], [226].

La austenita expandida pudo ser caracterizada como una fcc expandida, pero no isotrópicamente, y distorsionada de manera diferente a distintas profundidades (es decir a distintas concentraciones de N) y en una dirección preferencial. El parámetro de red, su expansión y concentración de nitrógeno resultaron valores del mismo orden de los reportados por otros investigadores en nitruración de este tipo de aceros [16], [106], [218], [220], [221].

Además, se detectó una mayor concentración de nitrógeno en la familia de planos (200). Esto podría estar vinculado a una velocidad de difusión de nitrógeno mayor en esta familia de planos, y a la presencia de altas tensiones residuales, como ha sido reportado en la literatura [16], [215].

Con respecto a los parámetros de proceso, a pesar que la nitruración fue llevada a cabo a baja temperatura y con bajo porcentaje de nitrógeno en la mezcla gaseosa, en el diagrama de difracción de electrones obtenido en el TEM se evidenció la presencia de una segunda fase. Podría tratarse de nitruro de cromo (CrN), que no fue detectado por DRX, posiblemente por hallarse en cantidades (fracción en volumen) menores al límite inferior de detección de la técnica. Sin embargo, no se observó una transformación a una fase más estable CrN/Fe α como ocurre cuando la temperatura en la superficie supera los 420 °C [16], [109].

Si bien hay muchos trabajos publicados con respecto a la fase S, en este caso a diferencia de lo reportado en la literatura se estudió la fase S a distintas profundidades, es decir, con diferentes técnicas. Se analizó cómo va cambiando la capa nitrurada a distintas distancias con respecto a la superficie, a diferentes concentraciones de nitrógeno y teniendo en cuenta la dirección preferencial de la familia de planos (200).

5.1.2 Nitruración del acero inoxidable Thyroplast PH-X Supra®

El acero inoxidable endurecible por precipitación Thyroplast PH-X Supra® fue nitrurado en tres condiciones diferentes de temperatura y porcentaje de gases en la mezcla

gaseosa: condición 1 a 390 °C, 25%N₂ + 75%H₂ (muestras denominadas N1); condición 2 a 390 °C, 20%N₂ + 80%H₂ (muestras denominadas N2) y condición 3 a 500 °C, 25%N₂ + 75%H₂ (muestras denominadas N3). Se caracterizó la capa nitrurada formada en las distintas condiciones de proceso, y se evaluó su comportamiento a la erosión-corrosión y a la corrosión en un ambiente salino, con el objeto de determinar cuál es la condición de proceso que permite obtener la mayor resistencia al desgaste y a la corrosión.

5.1.2.1 Caracterización de la capa nitrurada

La dureza superficial del acero posterior a la nitruración fue superior a 1300 HV_{0,05} para las tres condiciones de proceso, como puede observarse en la Tabla 5.3. La dureza aumentó más del 160% con respecto al acero sólo envejecido que presentó una dureza de (490 ± 10) HV_{0,05}, lo cual podría indicar que se formaron capas duras en las tres condiciones de tratamiento. Teniendo en cuenta la profundidad de penetración de la impronta que fue de aproximadamente 1,18 µm, sólo en la condición 2 la dureza podría estar afectada por la dureza del sustrato debido al espesor de la capa (Tabla 5.3). En las otras dos condiciones la profundidad de penetración es inferior al 10% del espesor de la capa [67], por lo tanto, ese valor corresponde a la dureza de la capa nitrurada.

Tabla 5.3. Dureza y características de la microestructura de las diferentes muestras.

Nitruración	Dureza (HV _{0,050})	Espesor total de la capa nitrurada	Capas oscuras
Condición 1 (N1)	1360 ± 10	19-20 µm	No
Condición 2 (N2)	1330 ± 30	7-8 µm	No
Condición 3 (N3)	1360 ± 30	24-25 µm	Sí

En la Figura 5.14 se presentan las microfotografías ópticas de las muestras nitruradas en las diferentes condiciones (después de haber sido seccionadas transversalmente, incluidas y atacadas con el reactivo de Vilella), donde puede distinguirse la zona modificada del sustrato de estructura martensítica con austenita retenida.

En la microfotografía de la muestra N1 (Figura 5.14a) se observa una capa blanca, por el color que presenta al atacarla con el reactivo de Vilella, gruesa pero con varias fisuras ("cracks") paralelas a la superficie. Por el contrario, la muestra nitrurada en la condición 2 (5.14b) muestra una capa blanca más fina pero regular. Como este acero tiene estructura martensítica con austenita retenida, en ambos casos la capa blanca corresponde a una fase martensítica supersaturada de nitrógeno, es decir, nitrogenada y a la austenita retenida expandida por nitrógeno [133], [227]. La microfotografía que corresponde a la condición 3, 500 °C (Figura 5.14c), muestra una capa nitrurada más gruesa pero no blanca sino gris, indicando que resultó sensible al reactivo de Vilella, con una zona oscura que podría corresponder a una región de precipitación de nitruros (Tabla 5.3) [133], [227].

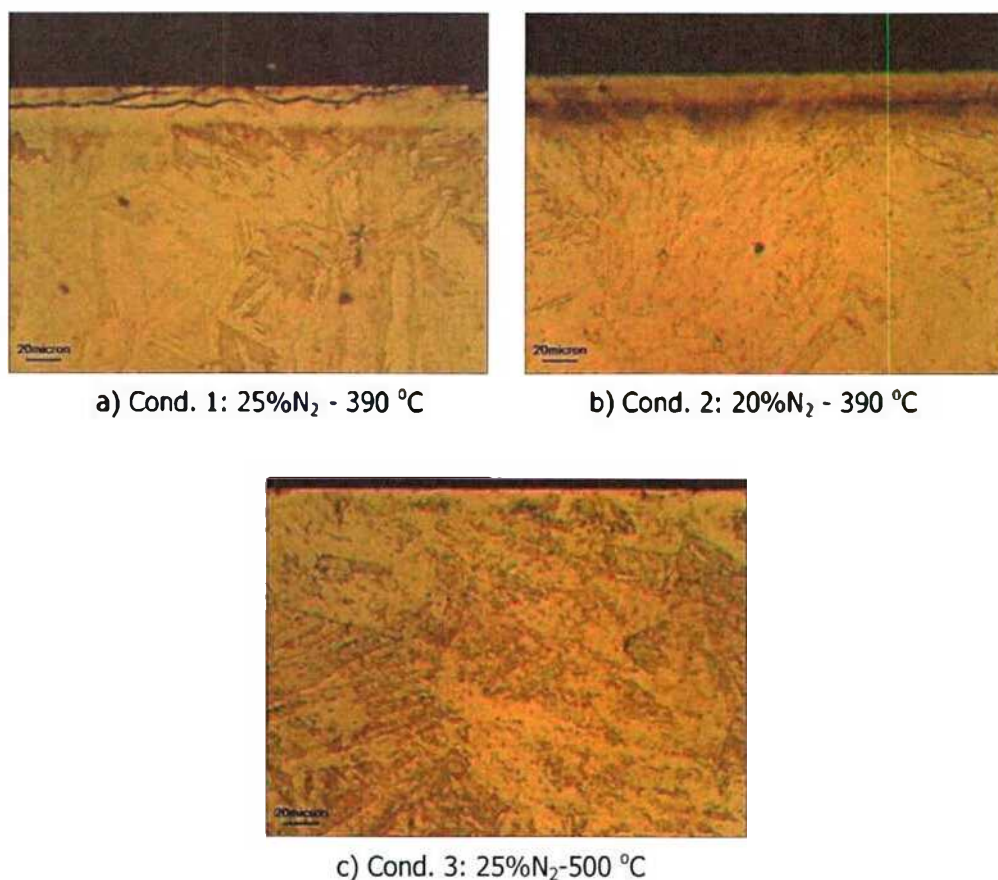


Figura 5.14. Micrografías ópticas de las capas nitruradas en el acero Thyroplast PH-X Supra®.

Las muestras nitruradas y del acero sólo envejecido (material patrón) fueron analizadas por difracción de rayos X con radiación de $K\alpha$ -Cu con incidencia normal, la cual alcanza una profundidad de penetración de 2,5 μm , cuando se calcula teniendo en cuenta el primer pico de la martensita (110), y 4,3 μm , cuando se calcula a partir del tercer pico (211) [189].

En el acero sólo envejecido se detectaron los picos de la martensita (α) y pequeñas cantidades de la austenita retenida (γ), como puede observarse en la Figura 5.15. En las muestras nitruradas se detectaron los picos de martensita expandida (α_N), y de la austenita retenida expandida (γ_N), debido a la supersaturación de nitrógeno en ambas estructuras. Los picos de la martensita expandida están corridos a ángulos 2θ más bajos, indicando que hubo una expansión de la red con respecto al material patrón. Este corrimiento fue muy poco notable en la muestra N3. En esta muestra se detectó la presencia de CrN, sin que se produzca una completa transformación del tipo $\alpha_N \rightarrow \alpha + \text{CrN}$, como ha sido reportado por algunos autores a temperaturas superiores a 450 °C ya que en este caso se detectó la presencia de α_N anteriormente mencionada [133]. En ninguna de las tres muestras se detectaron nitruros de hierro γ' o ϵ .

Los picos de las muestras nitruradas resultaron más anchos con respecto a los del material patrón, lo cual podría indicar la presencia de defectos y microtensiones originados durante el proceso de nitruración [20], [125].

En la Figura 5.16 se presenta una región de los difractogramas para ángulos 2θ de 35° a 55° para permitir una mejor observación de los picos presentes. Se confirma la presencia de CrN sólo en la condición 3, debido a que se puede distinguir mejor el pico que se encuentra a 37,8° (posición en la que se encuentra sólo, es decir, no superpuesto con otras fases presentes). Se observa un gran ensanchamiento del pico

(110) correspondiente a la martensita expandida para las muestras N1 y N2 con respecto al pico (110) de la martensita del material patrón.

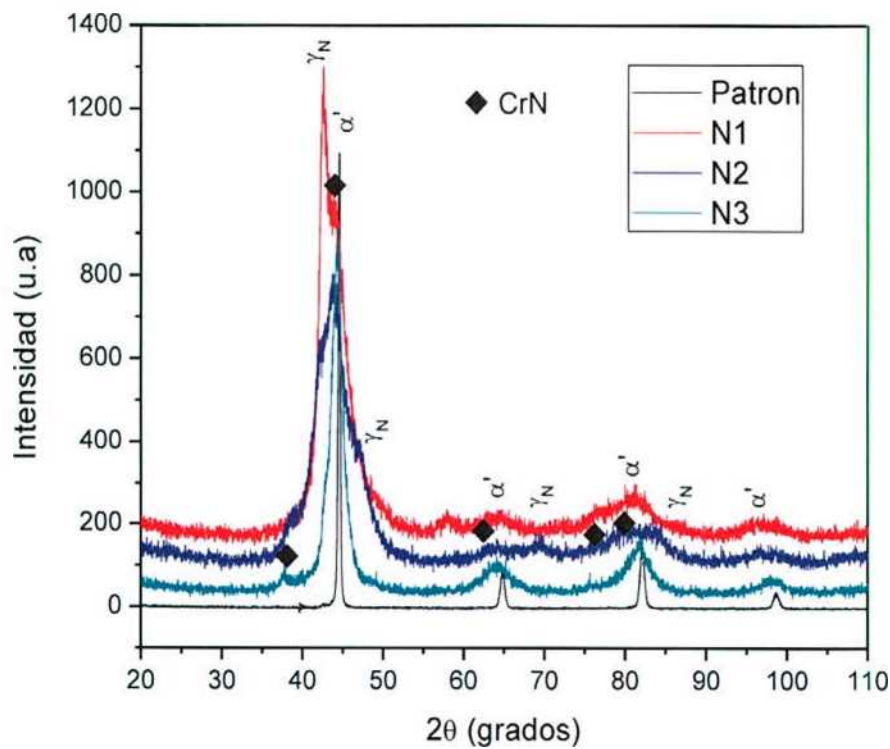


Figura 5.15. Difractogramas completos de todas las muestras.

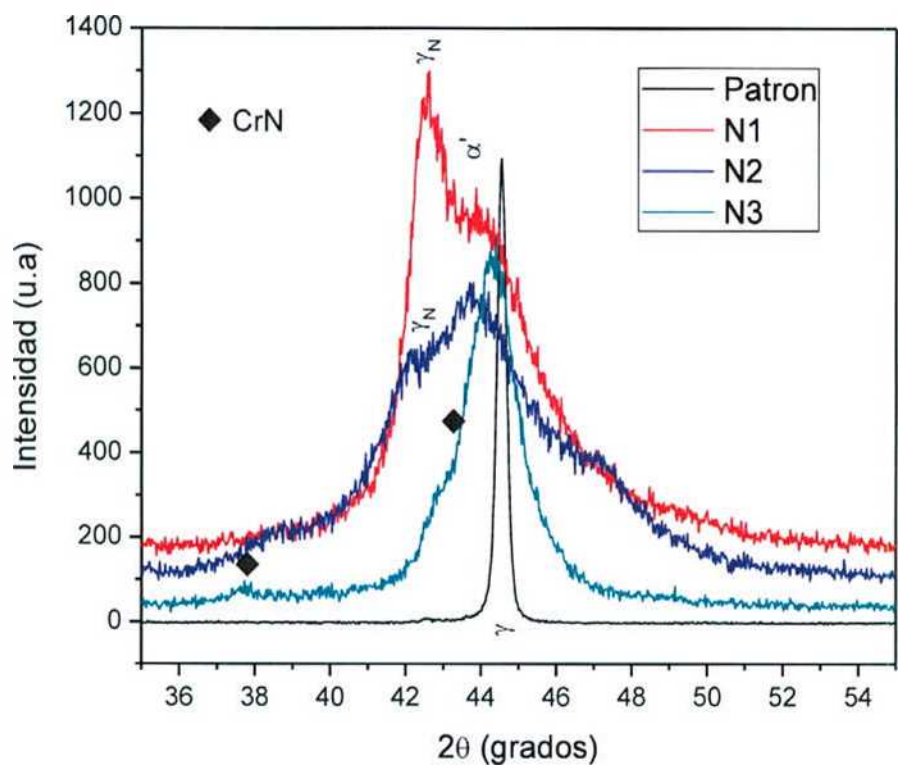


Figura 5.16. Difractogramas de las diferentes muestras para 35° < 2θ < 55°.

Además, puede observarse que hay un aumento de la intensidad del pico de la austenita retenida expandida con respecto al de austenita retenida, lo cual indicaría un aumento de la cantidad de austenita retenida presente. Esto podría deberse a que, como el nitrógeno es estabilizador de la austenita, permite la transformación de bct (α_N) a fcc (γ_N), como ha sido reportado en la literatura, cuando existe una capa rica en nitrógeno y a una temperatura menor a 400 °C [125], [131], [134]–[136].

5.1.2.2 Evaluación del comportamiento a la erosión-corrosión

Dos muestras de cada condición fueron evaluadas en los ensayos de erosión-corrosión y dos muestras del acero sólo envejecido sin nitrurar (en un mismo ensayo se pueden colocar cuatro muestras, en este caso dos nitruradas y dos patrones), en la Figura 5.17 se presentan las pérdidas de masa relativas al material patrón promedio.

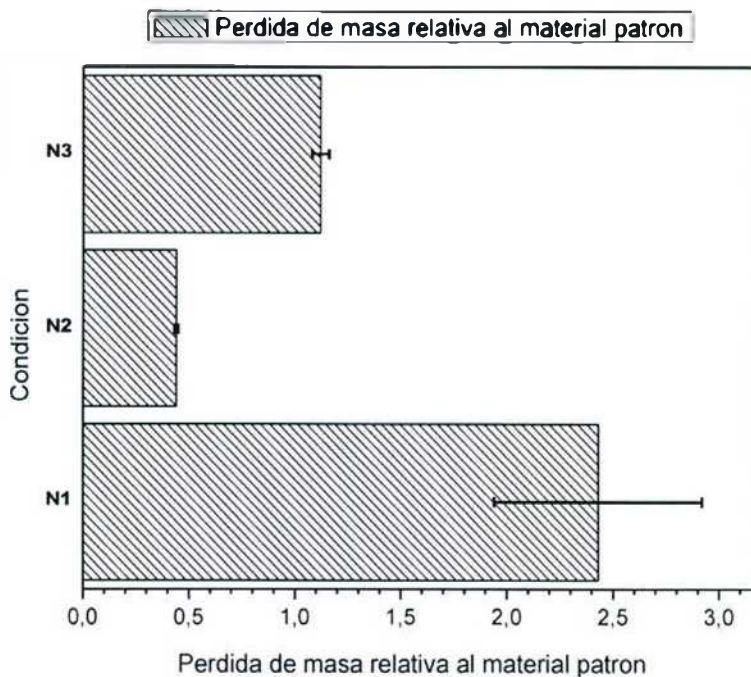


Figura 5.17. Pérdidas de masa relativas al material patrón de las muestras nitruradas en las diferentes condiciones.

Como puede observarse en la Figura 5.17, las muestras N1 perdieron más de dos veces lo que perdieron las muestras patrón. Las muestras N3 tuvieron una resistencia a la erosión-corrosión similar a la muestra patrón. Sólo las muestras N2, a pesar de tener una capa nitrurada más fina, tuvieron un mejor comportamiento en este ensayo, con menos de la mitad de pérdida de masa que las muestras patrón.

Es posible que tanto en las muestras N1 como N3, parte o la totalidad de la capa se haya desprendido y la erosión se haya producido sobre el acero sólo envejecido.

Con respecto a la morfología del daño por erosión-corrosión, en la Figura 5.18 se presentan las micrografías ópticas de las superficies erosionadas. La muestra patrón (d) resultó erosionada uniformemente. En la micrografía 5.18 a) de la muestra N1 puede observarse que la deformación plástica fue mucho más severa que en la muestra N2 (5.18 b). En la muestra N3 (5.18 c), se puede observar una fisura ("crack") en la región central de la superficie, indicando que sufrió fractura frágil.

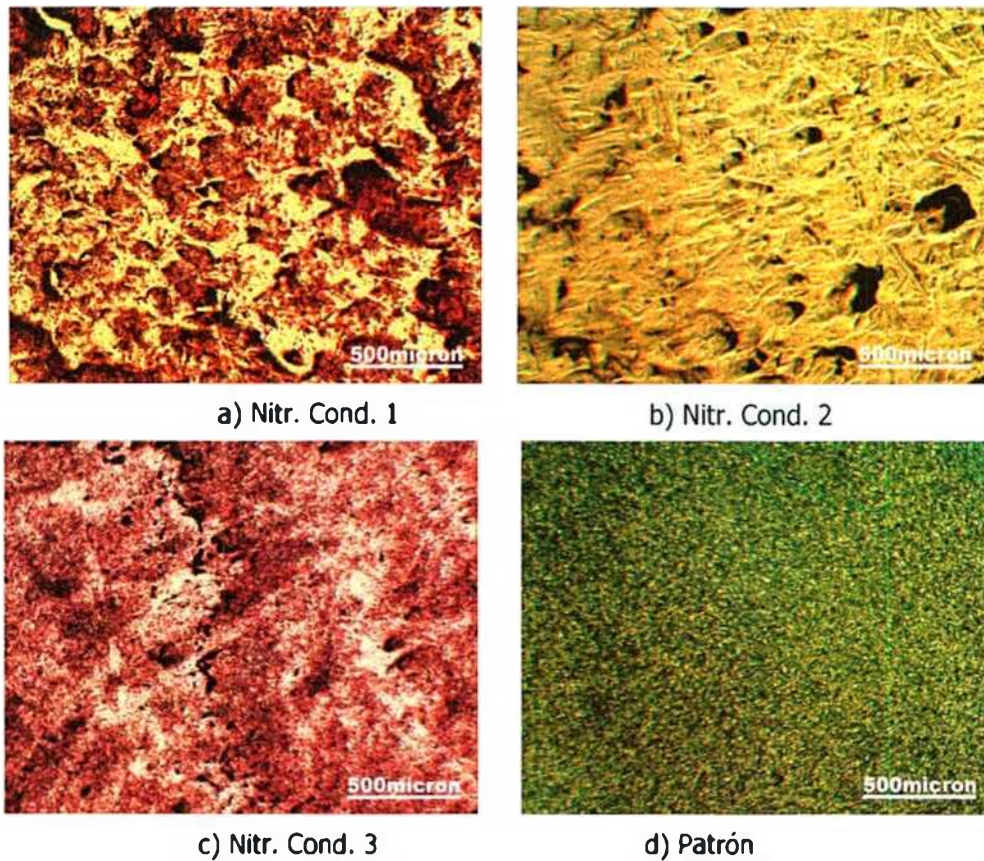
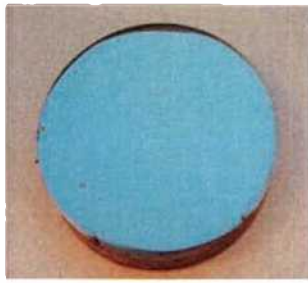


Figura 5.18. Superficies erosionadas de las muestras nitruradas y patrón.

5.1.2.3 Evaluación del comportamiento a la corrosión

Las muestras nitruradas y patrón fueron expuestas durante 100 horas en el ensayo de niebla salina según norma ASTM B117. En la Figura 5.19 se presentan las fotos de las superficies de las muestras nitruradas después del ensayo y sólo enjuagadas con agua. La muestra patrón resultó limpia sin signos de corrosión general ni local. Como puede observarse, las muestras N1 y N3 sufrieron corrosión general severa, el 100% y el 95% de las superficies expuestas, respectivamente, resultaron cubiertas de productos de corrosión. Las muestras N2 (20%N₂) por el contrario, no fueron tan dañadas, sólo un 40% de la superficie expuesta sufrió corrosión general. Todas las muestras fueron lijadas para remover los productos de corrosión. Como puede observarse en la Figura 5.19 c), sólo la muestra N2 tuvo un comportamiento a la corrosión aceptable con sólo unos pocos pits en las regiones del borde. Las muestras N1 y N3 presentaron el 92% y 88% de la superficie expuesta corroída, calculado en todos los casos por procesamiento de imagen utilizando el programa Scion Image®.



a) Patrón



b) N1



N2



N3



c) N1



N2



N3

Figura 5.19. Aspecto superficial después del ensayo en niebla salina, a) patrón sin lijado; nitruradas b) sin lijado, c) después de lijado.

5.1.2.4 Discusión de los resultados

Se determinó a partir de los resultados que la nitruración produce un efecto perjudicial no sólo en la resistencia a la corrosión en un acero inoxidable sino en la resistencia al desgaste, especialmente a la erosión cuando las condiciones de tratamiento no son adecuadas. Solo las muestras N2 nitruradas a 390 °C y en una mezcla gaseosa del 20%N₂-80%H₂, mostraron una buena resistencia a la erosión y un aceptable comportamiento a la corrosión. Ha sido reportado en diferentes trabajos sobre aceros inoxidables austeníticos y martensíticos que la nitruración produce una capa dura con mejor resistencia al desgaste y también, si el proceso es llevado a cabo a temperatura alrededor de 400 °C o inferior, la resistencia a la corrosión puede ser preservada [15], [17], [119], [128].

Con respecto a la influencia de la temperatura en la nitruración, se observó que en la condición 3, se obtuvo una capa que consistió en austenita expandida, martensita nitrogenada y precipitados de CrN, resultando la más dura y más gruesa de las tres condiciones estudiadas, sin embargo, su resistencia a la erosión fue similar a la del acero sólo envejecido. Es posible que esta capa haya sido dura pero frágil, lo cual es un inconveniente para algunos mecanismos de desgaste tales como la erosión con

partículas duras [83]. También en esta capa, la presencia de nitruros de cromo disminuyó la resistencia a la corrosión, lo cual pudo ser demostrado no solo en el ensayo de niebla salina, sino también en la micrografía, donde se observaron regiones oscuras después del ataque con el reactivo de Vilella. Contrariamente a estos resultados ha sido reportado por algunos autores que con un tratamiento de nitruración a 500 °C durante 10 horas se forma una capa de compuestos de nitruros, esencialmente de $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$, que resulta dura, compacta y resistente a la erosión-corrosión [19]. Estas diferencias pueden ser atribuidas a que el acero utilizado en este trabajo no es exactamente el mismo, no tiene la misma composición que el usado en la referencia, y a otros parámetros del proceso de nitruración como densidad de corriente y tensión que no fueron evaluados.

Con estos resultados fue también demostrado que no solo la alta temperatura sino la cantidad de nitrógeno en la atmósfera de nitruración tienen influencia en los resultados obtenidos. Las muestras nitruradas en la condición 1 y 2, ambas a baja temperatura (390 °C), mostraron comportamientos totalmente diferentes en la prueba de erosión-corrosión, así también como en el ensayo de niebla salina. La muestra N1, con 25%N₂ en la mezcla gaseosa, mostró grietas paralelas a la superficie y la capa nitrurada fue fácilmente quebrada y removida durante el ensayo de erosión. En la condición 2, solo por medio de la reducción del porcentaje de nitrógeno del 25% al 20%, se evitaron estas grietas, la capa nitrurada fue tres veces más delgada, pero la dureza se mantuvo y mostró una buena resistencia al desgaste en la prueba de erosión/corrosión, la pérdida de masa indicó que la capa nitrurada no se eliminó totalmente. De la observación de la superficie se puede concluir que esta capa sufrió deformación plástica y no fractura frágil. Las muestras nitruradas en esta condición fueron, por otro lado, las que mostraron aceptable resistencia a la corrosión en el ambiente salino, no se produjo corrosión general (como en las otras muestras) porque después de remover los productos de corrosión solo se observaron unos pocos pits de corrosión localizada, mostrando que el comportamiento pasivo del acero inoxidable patrón fue preservado.

De los resultados anteriormente mencionados puede concluirse que para la nitruración de este tipo de aceros, se recomiendan temperaturas de proceso bajas, las cuales permiten obtener capas de aproximadamente 8 μm de espesor sin regiones de precipitación de compuestos (regiones oscuras). Por otra parte, si la presión parcial de nitrógeno permanece en el 20%, la capa no es frágil, no presenta fisuras y una buena resistencia a la erosión y a la corrosión atmosférica puede ser alcanzada.

5.1.3 Análisis comparativo de los procesos individuales

En estos dos grupos de resultados se hizo referencia a la nitruración de aceros inoxidables AISI 316L y Thyroplast PH-X Supra®. A pesar de tratarse de dos aceros inoxidables diferentes puede indicarse que la temperatura y el porcentaje de nitrógeno en la mezcla gaseosa tienen notable influencia en los resultados obtenidos. Si bien en el primer grupo de resultados sólo se presentó una caracterización de la microestructura de la capa nitrurada con diferentes técnicas y no se compararon distintas condiciones de proceso ni se evaluó la resistencia al desgaste ni a la corrosión, se detectaron nitruros de cromo a pesar de haber trabajado a temperaturas y porcentajes de nitrógeno que en la literatura recomiendan, por lo que se concluye que la resistencia a la corrosión podría estar comprometida. Con respecto a la nitruración de los aceros inoxidables endurecibles por precipitación, con un bajo porcentaje de nitrógeno en la mezcla gaseosa y baja temperatura se evita la

precipitación de nitruros de cromo que afecta el comportamiento a la corrosión, debido a que reducen la cantidad de cromo libre que permite formar el óxido pasivante. Además, la precipitación de nitruros también puede reducir la resistencia al desgaste, ya que si bien los nitruros son duros, fragilizan la estructura, provocando que la capa se desprenda en ensayos de desgaste severos. En aceros inoxidable endurecibles por precipitación como el Thyroplast PH-X Supra®, se ha estudiado la influencia de la temperatura [19], [131], [133] en el proceso de nitruración como se ha mencionado en el punto 3.1.3, pero no se han registrado análisis de la influencia del porcentaje de la mezcla gaseosa. La composición y las características microestructurales del acero parecen tener influencia en los resultados, por lo que es posible que en este proceso sea conveniente diseñar un tratamiento para cada tipo de acero y para cada aplicación.

5.2 Procesos combinados

En esta sección se presentan los resultados referentes a procesos dúplex, es decir recubrimientos combinados con nitruración, o con nitruración y oxidación, sobre sustratos de acero martensítico AISI 420, austenítico AISI 316L y endurecible por precipitación Corrax®.

Se estudió el efecto de la terminación superficial previa al nitrurado para el caso de AISI 420 y los recubrimientos estudiados fueron DLC tipo hard y soft, y oxinitruro de silicio.

5.2.1 AISI 420 nitrurado, oxidado y recubierto con DLC soft

En este conjunto de resultados se presenta el acero martensítico AISI 420 recubierto con un DLC soft tipo a:C-H-Si, es decir, de carbono amorfo hidrogenado con silicio. Se comparan tres tratamientos diferentes: acero sólo recubierto con a:C-H-Si (las muestras se denominan 420 DLC (S)), acero nitrurado y recubierto con a:C-H-Si (las muestras se denominan 420 N+DLC (S)), acero nitrurado, oxidado y recubierto con a:C-H-Si (las muestras se denominan 420 N+O+DLC (S)) y el acero templado y revenido (las muestras se denominan P).

5.2.1.1 Caracterización de la superficie

La composición química del recubrimiento se determinó por EDS (Espectroscopía Dispersiva en Energía), el espectro de la muestra 420 DLC (S) mostró Si y C, como se esperaba (Figura 5.20) por ser un recubrimiento de a:C-H-Si. Si bien el carbono es el componente principal del film, el pico del mismo presenta baja intensidad en el espectro de EDS debido a las limitaciones de la técnica para detectar elementos livianos [191].

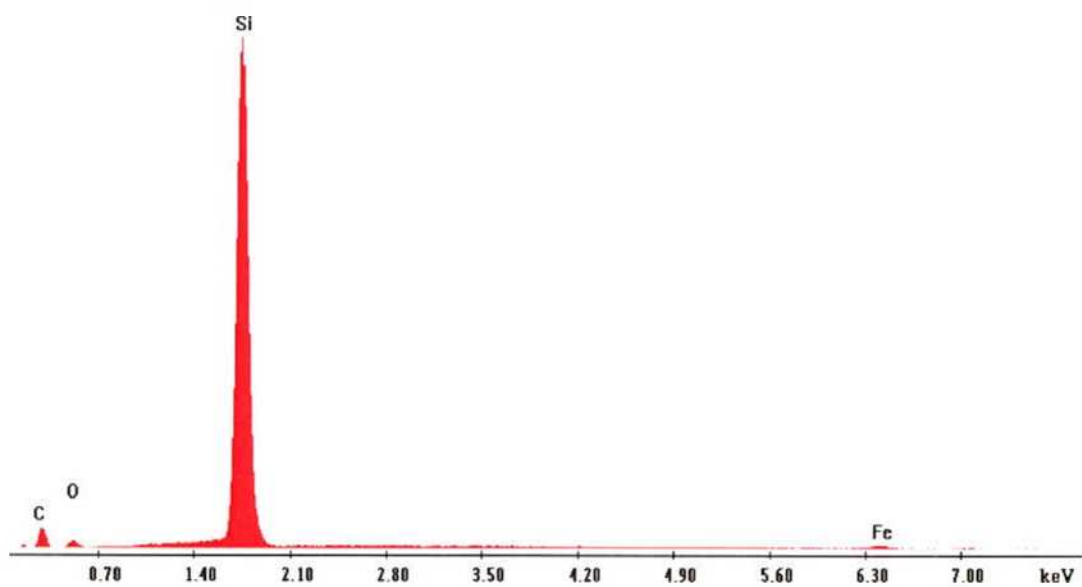


Figura 5.20. Espectro EDS de la muestra 420 N+O+DLC (S).

Con respecto al análisis Raman, en el espectro típico de un recubrimiento de carbono amorfo se observan dos bandas D y G [158], [196], [198], [200]. En este caso, se ajustó el espectro por la suma de dos funciones gaussianas como puede observarse en la Figura 5.21, donde la posición de los picos es 1385 cm^{-1} para la banda D y 1539 cm^{-1} para la banda G. La relación de intensidades I_D/I_G fue de 1,025, que estaría indicando una baja proporción de uniones C-C sp^3 , alrededor del 10% según el modelo de tres etapas propuesto por Ferrari et al. [196], aunque podría contener más uniones sp^3 terminadas en hidrógeno. Teniendo en cuenta el ancho de la banda G, que es mayor que 50 cm^{-1} , y la relación I_D/I_G , el tamaño de los clusters o dominios sp^2 es menor a 2 nm (ecuación 4.4), y el recubrimiento es mayoritariamente amorfo [196]. Valores similares han sido reportados por otros autores en este tipo de recubrimientos DLC [228], [229].

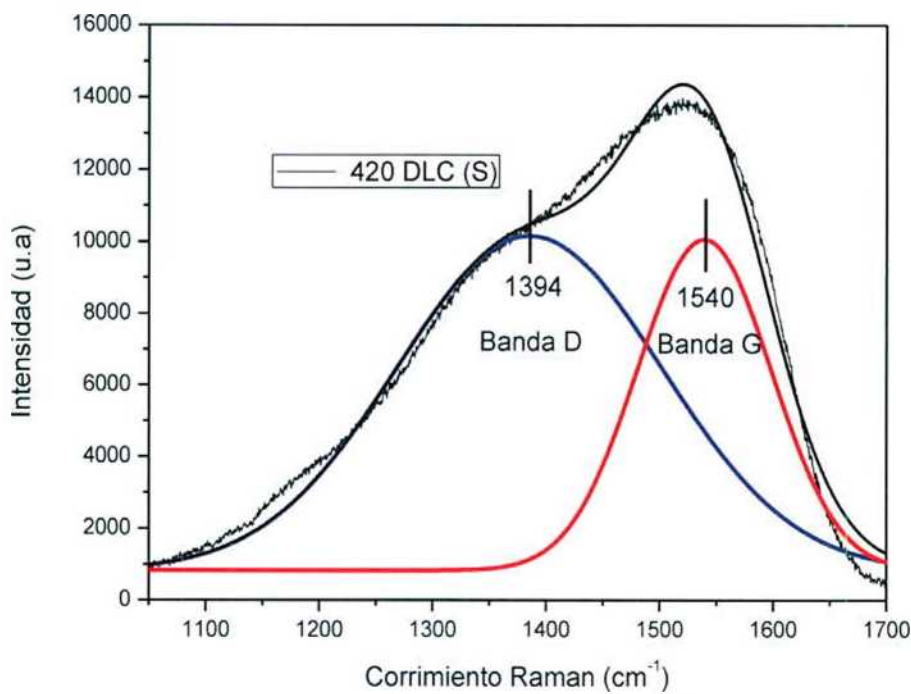


Figura 5.21. Espectro Raman de la muestra 420 DLC (S).

El contenido de hidrógeno, estimado a partir de la razón entre la pendiente de la línea de ajuste a la base del espectro original (sin restarle el fondo) y la intensidad del pico de la banda G (ecuación 4.6), fue aproximadamente del 43% [27].

A partir de los datos mencionados puede confirmarse que los recubrimientos son de tipo carbono amorfo hidrogenado y contienen silicio, que se indican con la sigla a:C-H-Si.

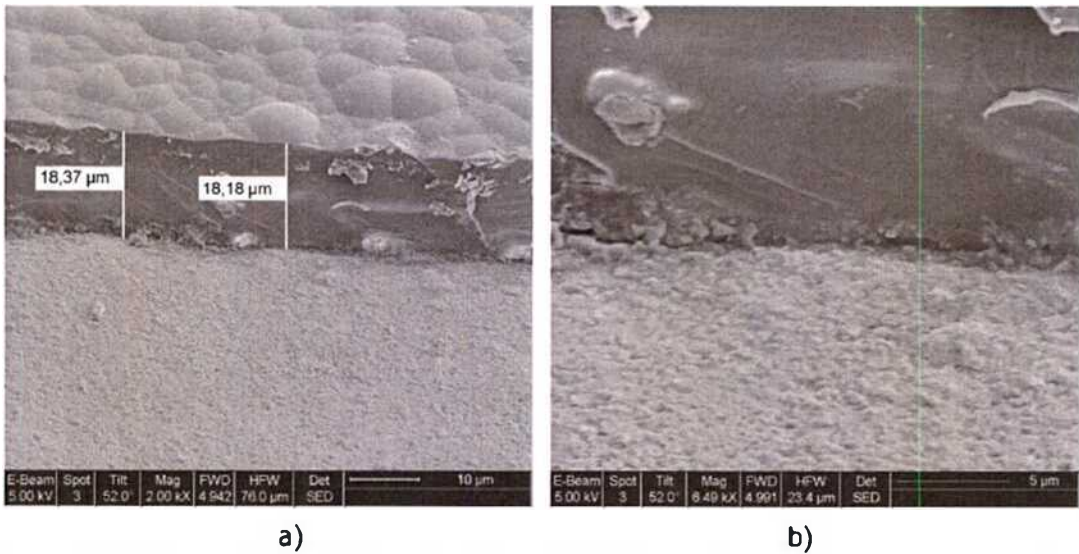


Figura 5.22. Imagen SEM a) del recubrimiento, b) de la interfase recubrimiento-capa de óxido.

En las Figuras 5.22 a y b se presentan imágenes SEM del recubrimiento, mostrando un espesor de 18 μm. Se observa una estructura globular en la superficie de la muestra. En el caso del tratamiento N+O+DLC (S), el film presentó una interfase irregular con la capa previa de óxido, como fue observado con el SEM, en un lugar donde el film se desprendió (Figura 5.22 b). La capa de óxido presentó imperfecciones y alcanzó 0,6 μm de espesor aproximadamente (Figura 5.23).

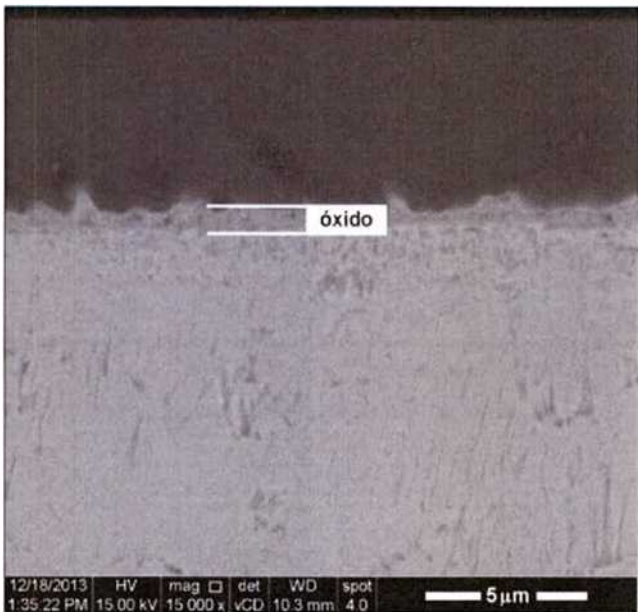


Figura 5.23. Foto SEM de la muestra 420 N+O+DLC (S).

En la Figura 5.24 correspondiente a la muestra 420 N+DLC (S) puede observarse la capa nitrurada de aproximadamente 80 μm de espesor, con una zona más oscura cercana al recubrimiento que alcanza 12 μm aproximadamente (la cual se puede distinguir mejor en la Figura 5.25 con mayor aumento). Esta capa corresponde a una región de precipitación de nitruros por el color que presenta al atacarla con el reactivo de Vilella lo cual se produce cuando el proceso de nitruración se lleva a cabo a alta temperatura como en este caso [17], [77], [128] seguida por una zona de difusión.

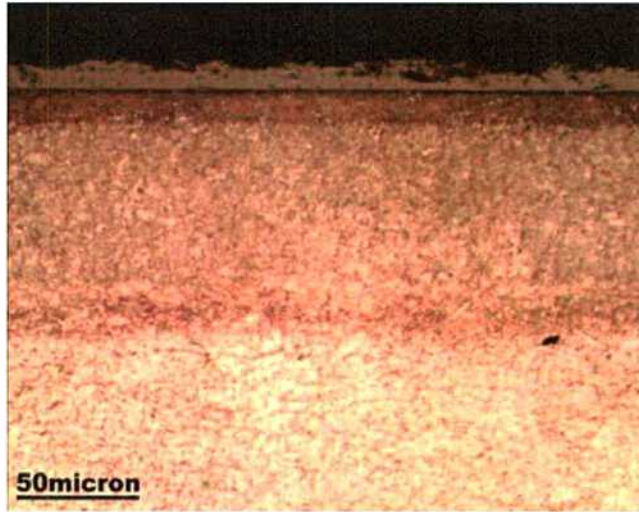


Figura 5.24. Micrografía óptica de la muestra 420 N+DLC (S).

Además, en las Figuras 5.24 y 5.25 se puede observar la estructura martensítica del sustrato y algunos puntos oscuros que corresponden a los carburos que se forman durante el tratamiento térmico.

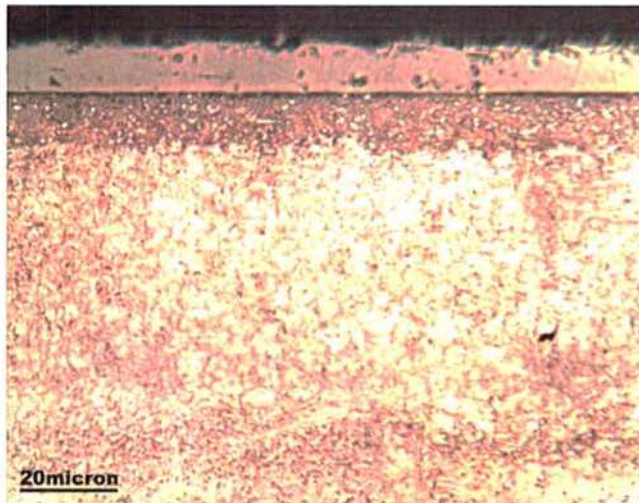


Figura 5.25. Micrografía óptica de la muestra 420 N+DLC (S) con mayor aumento (800x).

Por difracción de rayos X con radiación $K\alpha\text{-Cu}$ e incidencia normal se analizaron las fases presentes en cada una de las muestras. Para esta radiación, la profundidad de penetración alcanza aproximadamente 1,35 μm , calculada a partir del pico (211) de la

martensita para una reducción de la intensidad del 63% y teniendo en cuenta los coeficientes de absorción y la composición del acero [189].

En la muestra 420 DLC (S) se detectaron los picos de martensita α del acero dado que el film es amorfo y transparente a los rayos X. En la muestra 420 N+DLC (S) se detectaron los picos de los nitruros de hierro (Fe_4N) y de cromo (CrN), y los de la martensita (Figura 5.26). En este caso podría considerarse que no se formó martensita expandida, es decir, la fase supersaturada de nitrógeno que se produce en este tipo de aceros cuando se nitruran a baja temperatura, los picos aparecieron en la misma posición que los picos de martensita del material sin tratar (sólo templado y revenido), tampoco se produjo la transformación de martensita a ferrita. Esto indicaría que el nitrógeno no quedó en solución en la red sino que formó compuestos, nitruros, lo cual ha sido reportado por otros autores cuando el proceso de nitruración se lleva a cabo a temperaturas de alrededor de 500 o 550 °C como en este caso [77], [128], [230]. En la muestra 420 N+O+DLC (S) se detectaron los picos de magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3). La fase magnetita es conocida por ser compacta y homogénea pero la hematita es porosa y frágil [53].

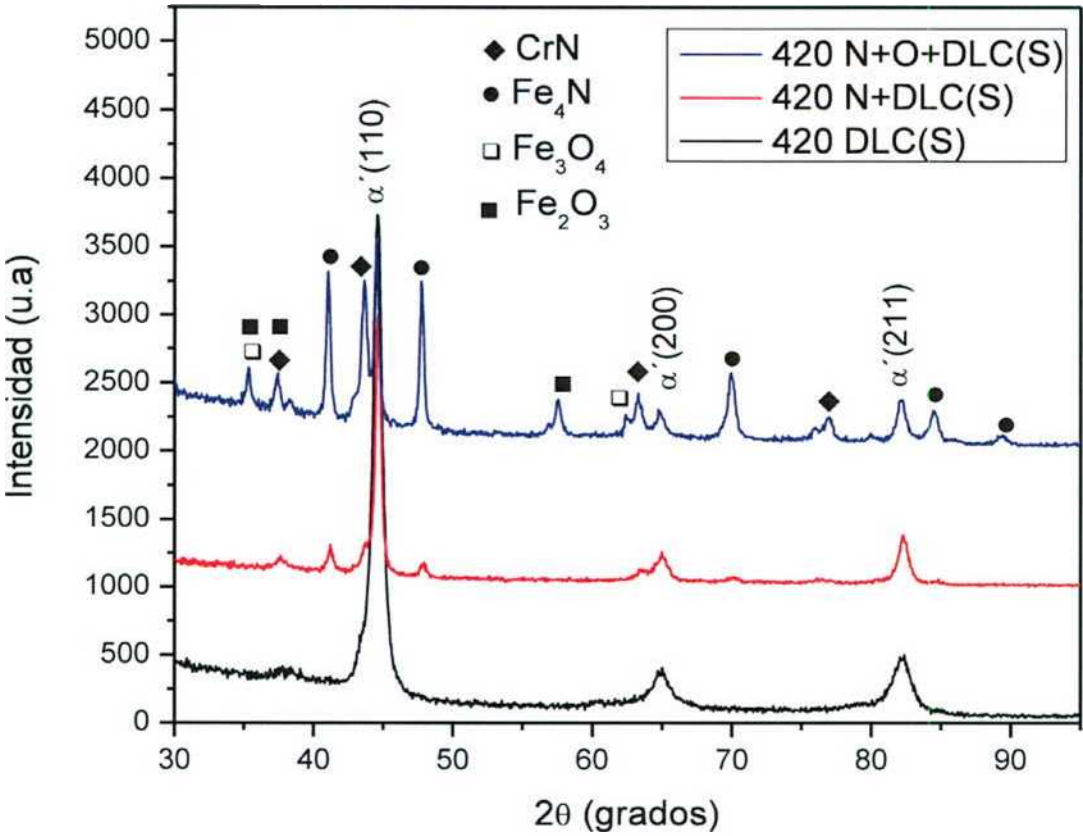


Figura 5.26. Difractogramas de las tres muestras.

5.2.1.2 Evaluación de las propiedades mecánicas

Dureza

La dureza del recubrimiento medida mediante nanoindentación con indentador Berkovich y 9 mN de carga, fue de $(12 \pm 0,8)$ GPa, que corresponden a 1220 HV, aproximadamente. Este valor representa la dureza del recubrimiento, ya que la profundidad de penetración es inferior al 10% del espesor del recubrimiento [231]. También se midió el módulo elástico que fue de (63 ± 6) GPa.

La dureza de la capa nitrurada medida con indentador Vickers y 50 g de carga fue de $(1190 \pm 80) \text{ HV}_{0,05}$; con una profundidad de penetración de $1,26 \mu\text{m}$ por lo cual no está influenciada por el sustrato. La dureza del acero AISI 420 templado y revenido fue de $(530 \pm 40) \text{ HV}_{0,05}$.

También se evaluó el perfil de dureza en profundidad en la muestra 420 N+DLC (S), la que se mantiene superior a 1000 HV hasta aproximadamente $100 \mu\text{m}$, lo cual se corresponde con lo observado en la micrografía óptica ($80 \mu\text{m}$ de capa nitrurada más $20 \mu\text{m}$ aproximadamente del recubrimiento), y luego decrece alcanzando la dureza del acero templado y revenido de 530 HV a una profundidad de $147 \mu\text{m}$ (Figura 5.27).

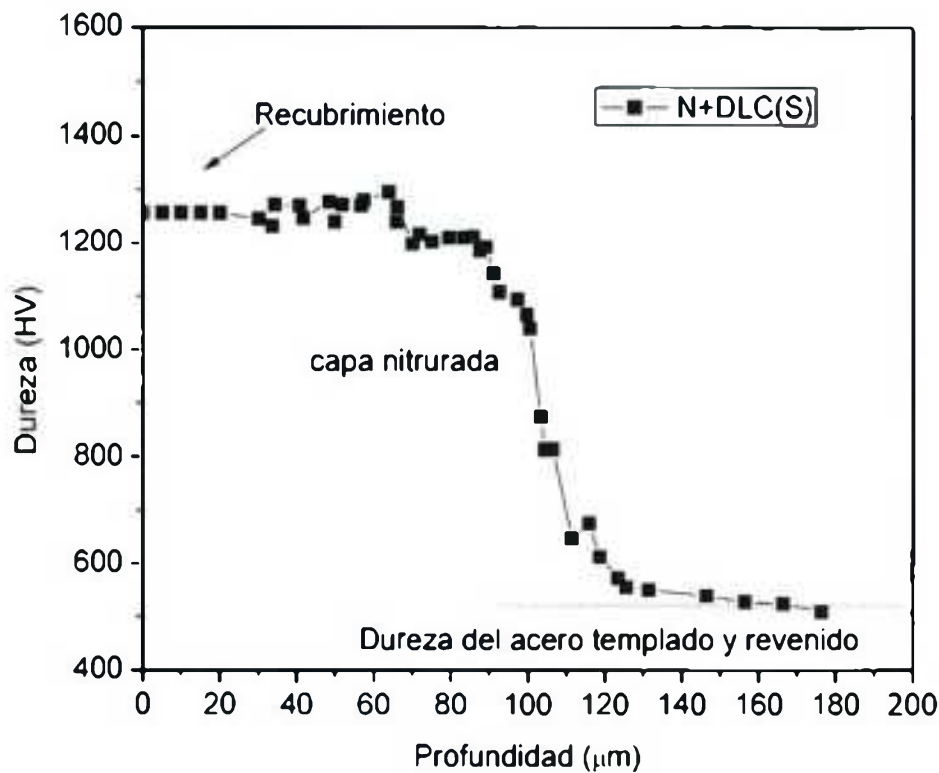


Figura 5.27. Perfil de dureza en profundidad de la muestra 420 N+DLC (S).

Ensayos de Fretting

En los ensayos de fretting con una presión hertziana de 0,99 GPa (WC/DLC (S)), todas las muestras recubiertas presentaron mejor comportamiento que la muestra patrón, con volumen perdido del 40% del volumen perdido por el patrón (Tabla 5.6.). En las Figuras 5.28 y 5.29 pueden observarse diferencias entre la muestra tratada y la patrón, la profundidad máxima de la huella en la muestra con 420 DLC (S) fue 34% menor que en la muestra P.

No se observaron diferencias en el comportamiento al desgaste, relacionadas con los distintos pretratamientos. De acuerdo al volumen de desgaste, Tabla 5.6, calculado a partir de las huellas, las diferencias fueron de alrededor del 5%, lo que está dentro del error de medición. Con respecto a la rugosidad, ésta fue mayor en el caso de las muestras 420 N+O+DLC (S).

Tabla 5.6. Resultados cuantitativos de desgaste por fretting.

Muestras	Pérdida relativa de volumen	Profundidad de la huella (μm)	Rugosidad (μm)
420 N+O+DLC (S)	0,39	1,46 ± 0,03	0,255
420 N+DLC (S)	0,40	1,53 ± 0,02	0,064
420 DLC (S)	0,41	1,54 ± 0,03	0,028
P	1	2,34 ± 0,02	0,024

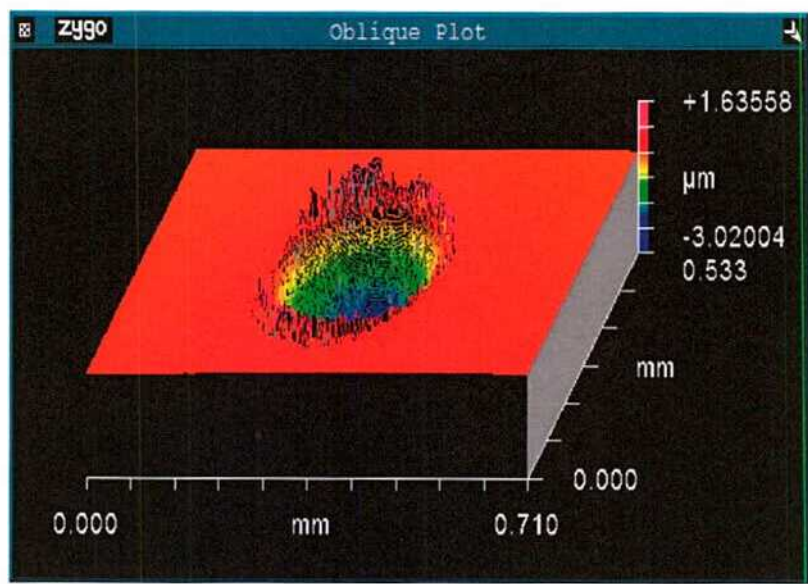


Figura 5.28. Imagen 3D WLI de la huella de fretting en la muestra P.

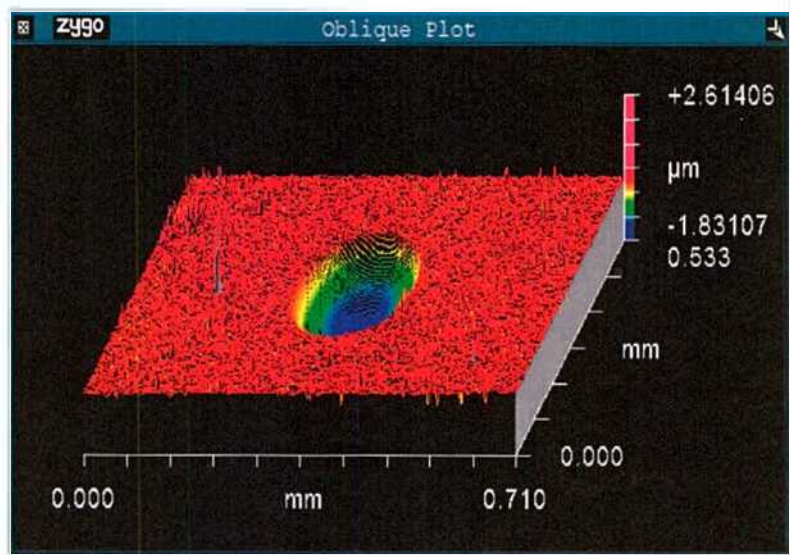


Figura 5.29. Imagen 3D WLI de la huella de desgaste en la muestra 420 DLC (S).

Ensayos de deslizamiento recíproco

En ambos ensayos con 4,42 N y con 12 N de carga que corresponden a presiones hertzianas de 0,80 GPa y 1,12 GPa, la profundidad de las huellas de desgaste fueron menores en las muestras recubiertas que en la patrón. Sin embargo, no hubo diferencia entre los distintos pretratamientos (Figura 5.30). El film grueso de DLC resultó mecánicamente resistente y soportó el ensayo con cargas más altas sin quebrarse, independientemente del sustrato o pretratamiento de superficie.

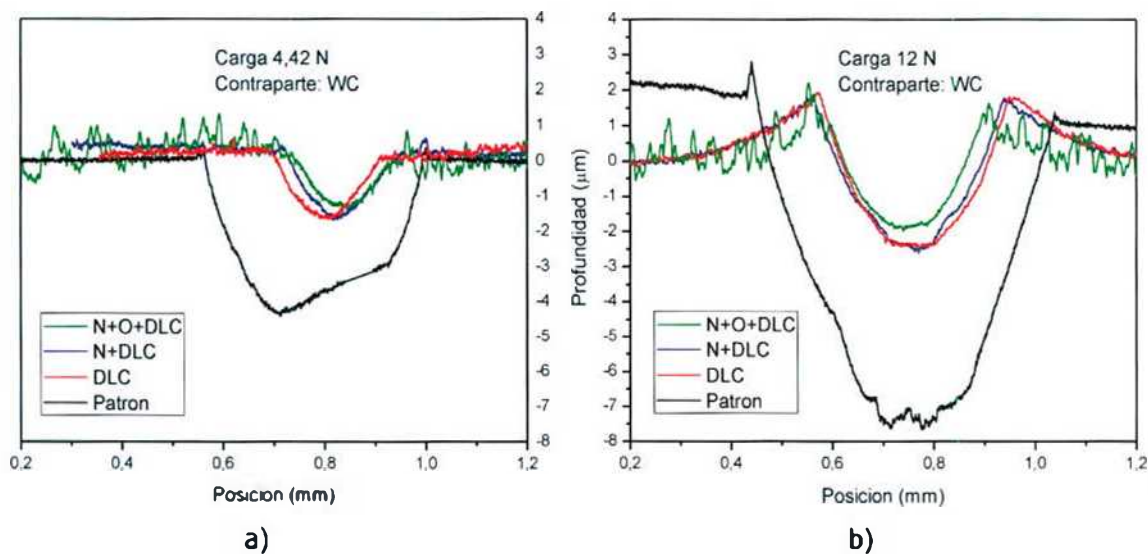


Figura 5.30. Perfiles de las huellas de desgaste, a) baja carga, b) alta carga.

Como puede verse en la Figura 5.30, los perfiles de las huellas son distintos. Con baja carga, 4,42 N (Figura 5.30 a), no se observan crestas a los costados de las mismas. En cambio para altas cargas, 12 N, hay material desplazado a los costados de la huella lo cual indica que además de remoción de material hubo deformación plástica [86], [232].

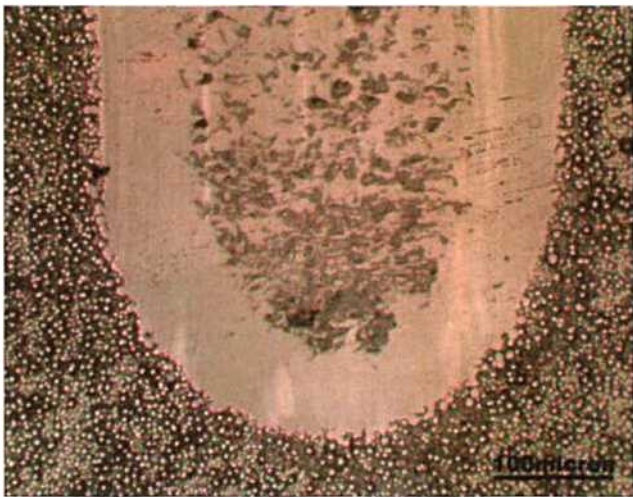


Figura 5.31. Micrografía óptica de la huella de deslizamiento recíproco de la muestra 420 N+O+DLC (S) con 12 N.

Con respecto a la morfología de la huella, en el caso de las muestras N+DLC (S) o DLC (S) se observaron surcos muy suaves en la dirección de deslizamiento para ambos ensayos, incluso con el SEM no se pudieron diferenciar. En la muestra N+O+DLC (S) (de mayor rugosidad) se observa una suavización de la rugosidad en la huella (Figura 5.31).

En la muestra P el daño fue mayor (Figura 5.32 a), la huella fue más ancha y hubo desprendimiento de partículas como se observa en la Figura 5.32 b.

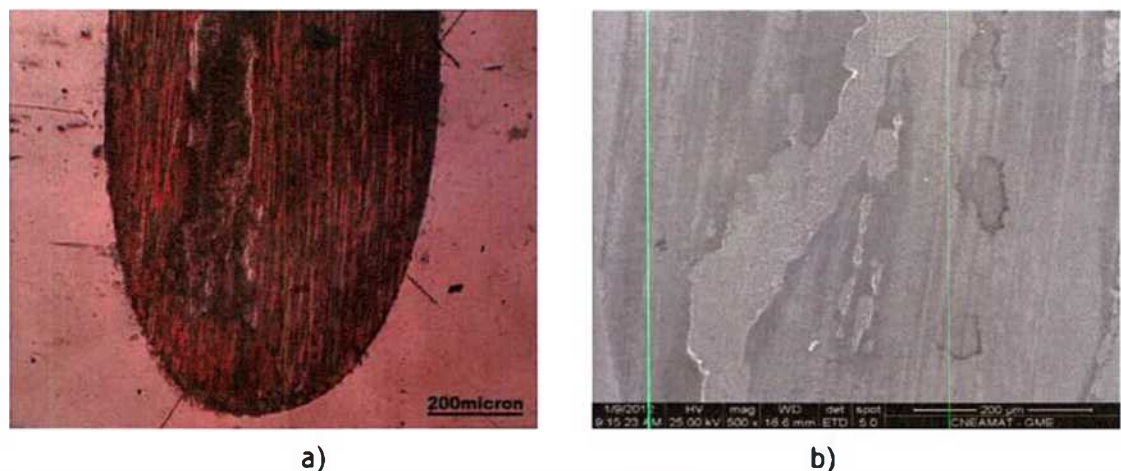


Figura 5.32. a) Micrografía óptica de la huella de deslizamiento recíproco de la muestra P con 12 N, b) foto SEM de una región de la huella.

5.2.1.3 Evaluación del comportamiento a la corrosión

Para comprobar la inercia química del recubrimiento se depositó una gota de reactivo de Marble, se esperó un minuto y se observó que la superficie permaneció limpia, es decir, sin ataque. Además, el recubrimiento no presentó deposición después de 6 minutos de colocar una gota de CuSO_4 sobre la superficie de la muestra. La muestra P no pasó esta prueba, y el cobre depositó inmediatamente, mostrando la ausencia de pasividad.

Las muestras fueron expuestas durante 100 horas en la cámara de niebla salina según norma ASTM B117, las recubiertas (Fig. 5.33 b, c y d) quedaron limpias y no presentaron signos de corrosión general ni localizada. En cambio, la muestra Patrón P (5.33 a) tuvo en total 12 pits, de los cuales 5 tuvieron un área superior a $0,01 \text{ mm}^2$ y la corrosión general fue del 12% de la superficie expuesta en una región próxima al borde de la probeta.

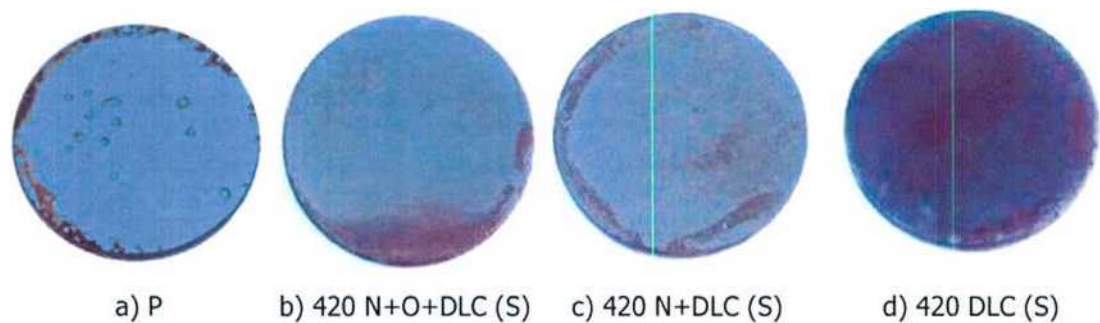


Figura 5.33. Superficie de las muestras recubiertas después del ensayo de niebla salina.

5.2.1.4 Adhesión

Para evaluar la adhesión se realizaron dos tipos de ensayo, el de indentación Rockwell C con 150 kg de carga y el de Scratch Test. Si bien el ensayo de indentación no es recomendado según la norma para recubrimientos de espesor mayor a 3 μm , puede utilizarse el método propuesto en dicha norma para evaluar la adhesión de estos recubrimientos de mayor espesor.

En el ensayo de indentación, la calidad de adhesión de las muestras 420 N+DLC (S) y 420 N+O+DLC (S) resultó mejor que la de las muestras 420 DLC (S). En la muestra 420 DLC (S) se produjo delaminación alrededor de la indentación, como puede observarse en la Figura 5.34 c, es decir, presenta una adhesión “no aceptable”.

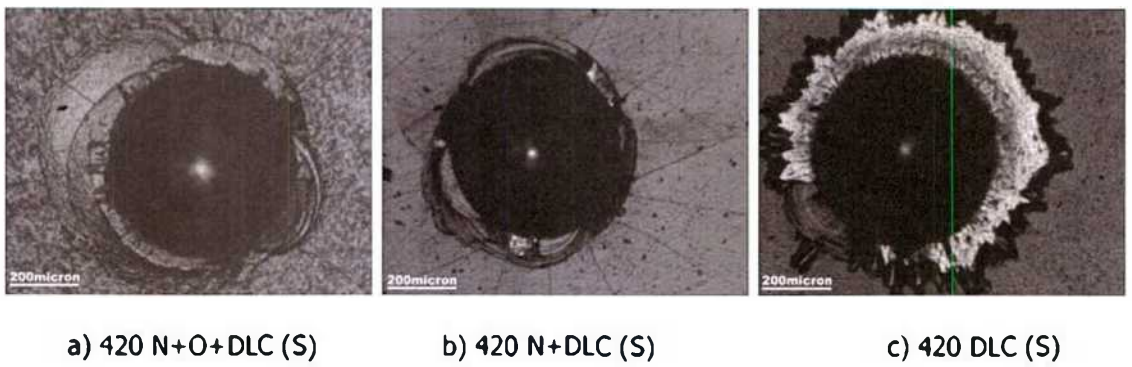


Figura 5.34. Micrografías ópticas de las muestras después de la indentación Rockwell C.

En las muestras 420 N+O+DLC (S) y 420 N+DLC (S) como puede verse más claramente en las imágenes SEM (Figura 5.35 b y c), se desprendió sólo una parte del recubrimiento alrededor de la indentación y se observan algunas fisuras radiales, no se hallan diferencias notables entre ambas muestras. En estos dos casos, la adhesión podría clasificarse como “aceptable”.

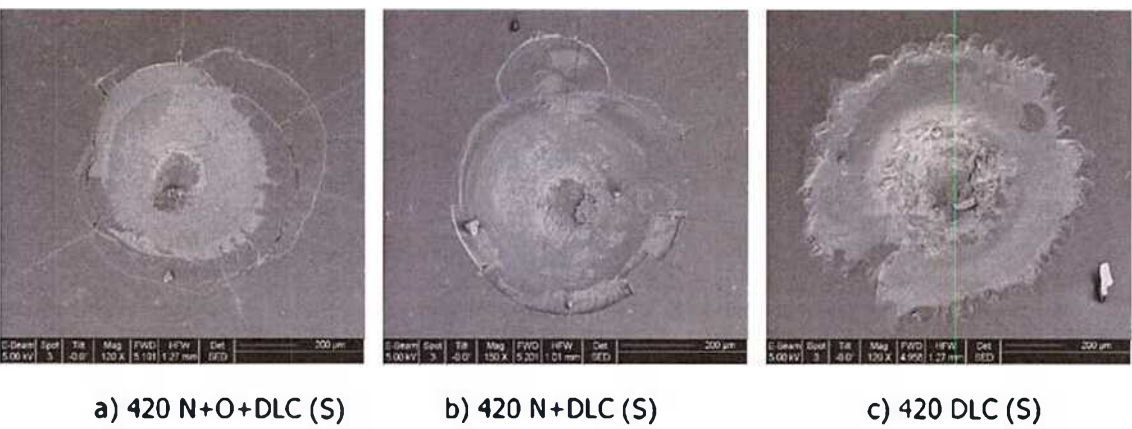


Figura 5.35. Fotos SEM de las muestras después de la indentación Rockwell C.

En el ensayo de Scratch Test, en la muestra 420 N+O+DLC (S), la adhesión resultó pobre, se observa delaminación (spallation) y una deformación del material removido en forma de arcos (buckling) [212]. En cambio, la muestra 420 N+DLC (S) presentó una adhesión aceptable, dado que no se observa desprendimiento del recubrimiento

en la huella de scratch. En la muestra 420 DLC (S) hubo algunas regiones de la huella de scratch donde el film se desprendió, como se observa en las figuras 5.36 a, b y c respectivamente.

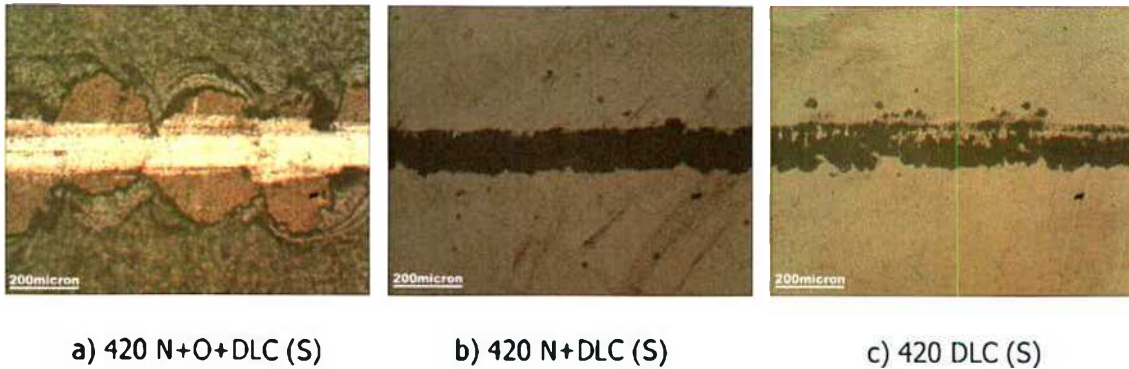


Figura 5.36. Micrografías ópticas de las huellas de Scratch Test en las diferentes muestras.

5.2.1.5 Discusión de los resultados

Este recubrimiento DLC (S) tipo a:C-H-Si presentó alto contenido de hidrógeno con una relación de I_D/I_G mayor que 1, lo cual indica una baja cantidad de uniones sp^3 C-C como ya se mencionó [158].

Tiene una dureza de 12 GPa menor en comparación con recubrimientos tipo diamante que alcanzan entre 20 y 25 GPa y también menor módulo elástico. La presencia de Si y H hacen que la dureza del recubrimiento baje. Si bien hay que considerar, como han reportado algunos autores, que el Si aumenta la proporción de uniones sp^3 lo cual se correspondería con un aumento de dureza, debido a la presencia de hidrógeno las uniones sp^3 resultan mayoritariamente C-H y no C-C por ello la dureza disminuye [233]. Este recubrimiento tuvo un buen comportamiento mecánico, soportó los ensayos en diferentes condiciones, independientemente del sustrato. Esto podría deberse a que como el recubrimiento es de bajo módulo elástico en relación a otros DLC, es más flexible y puede soportar gran deformación antes de romperse, antes de alcanzar la tensión crítica [228], [234].

En relación a la adhesión, la capa nitrurada, incluso con precipitaciones de nitruros, resultó ser una buena intercapa para reducir las tensiones internas entre el film y el sustrato de acero y mejorar la adhesión, como fue reportado por otros autores [172]. Además, la presencia de CrN en la capa nitrurada podría haber mejorado la adhesión debido a que es posible que el carbono se una con el cromo para formar carburos y, de este modo, favorecer la nucleación y crecimiento del film y, consecuentemente, la adhesión como fue reportado en la literatura [153], [235]. Con respecto a la capa oxidada, la presencia de hematita que es una fase frágil y porosa deterioró la adhesión [55] según lo reportado en el ensayo de Scratch Test. En el ensayo de indentación tanto esta muestra como la 420 N+DLC (S) presentaron una adhesión aceptable. Esto podría deberse a que en este ensayo se produce una zona de deformación debajo del indentador que el sistema capa nitrurada, capa oxidada y recubrimiento pueden resistir mejor [26], [236].

En cuanto a la corrosión, los recubrimientos resultaron resistentes en un ambiente de niebla salina.

Puede concluirse de los resultados que los tratamientos previos a la deposición de este tipo de recubrimiento no tuvieron influencia en el comportamiento mecánico del sistema en las condiciones ensayadas. Los recubrimientos fueron lo suficientemente resistentes para soportar los ensayos de fretting y de deslizamiento recíproco con una buena performance. Sin embargo, la calidad de adhesión fue mejor cuando el acero fue nitrurado previamente. La capa nitrurada proporcionó una interfase de transición gradual entre el recubrimiento y el sustrato que redujo las tensiones internas y mejoró la adhesión.

Con respecto a la oxidación, en las condiciones de tratamiento utilizadas se formó una capa bifásica de magnetita y hematita. Esta capa de óxido no resultó buena para la adhesión considerando el acero nitrurado como sustrato. Además, estos recubrimientos presentaron buen comportamiento a la corrosión de tipo atmosférica como la que simula el ensayo de niebla salina.

5.2.2 AISI 420: influencia de la terminación superficial

En este grupo de resultados se estudió el comportamiento al desgaste, a la corrosión y la adhesión de un recubrimiento DLC tipo "hard" depositado sobre un acero inoxidable martensítico AISI 420 en tres condiciones diferentes y se comparó con el mismo acero sólo nitrurado. Las muestras analizadas fueron: el acero pulido con pasta de diamante 0,5 μm nitrurado y recubierto con DLC (muestras denominadas PN), acero lijado hasta granulometría 1000, nitrurado y recubierto con DLC (muestras denominadas LN) y acero pulido con pasta de diamante 0,5 μm y recubierto con DLC (muestras denominadas R), acero pulido con pasta de diamante 0,5 μm y nitrurado (muestras denominadas N).

5.2.2.1 Caracterización de las muestras

Las muestras fueron preparadas con dos terminaciones superficiales diferentes antes del proceso de nitruración: lijado hasta granulometría 1000 o pulido con pasta de diamante 0,5 μm . La rugosidad es usualmente evaluada por medio del parámetro R_a pero este valor no es sensible a pequeños cambios en el perfil ni a grandes desviaciones con respecto a la línea media. En las muestras P y L (es decir, pulidas y lijadas a 1000 antes de la nitruración), el valor de R_a resultó similar y fue de $(0,0227 \pm 0,0005) \mu\text{m}$ en las muestras pulidas, y $(0,0310 \pm 0,0006) \mu\text{m}$ en las muestras lijadas. Por esta razón se decidió utilizar otro parámetro más adecuado, como el R_k , que es la profundidad de la región central del perfil de rugosidad, como se muestra en la Figura 5.37. El perfil de rugosidad es generado por una técnica especial de ajuste que minimiza las distorsiones y donde una línea recta divide la curva de ajuste Abbott-Firestone en tres áreas, el R_k corresponde a la región central como está esquematizado en la Figura 5.37.

Este parámetro puede reflejar diferencia entre planitud y rugosidad, irregularidades derivadas del procesamiento y reducción en la altura de las asperezas. Además, este valor combina las características horizontales y verticales de las desviaciones superficiales [237], [238]. Los valores de R_k resultaron $(0,073 \pm 0,003) \mu\text{m}$ para las muestras pulidas (P) y $(0,097 \pm 0,003) \mu\text{m}$ para las muestras lijadas hasta granulometría 1000 (L), mostrando que en este parámetro la diferencia entre los dos métodos de terminación superficial se hizo más notable.

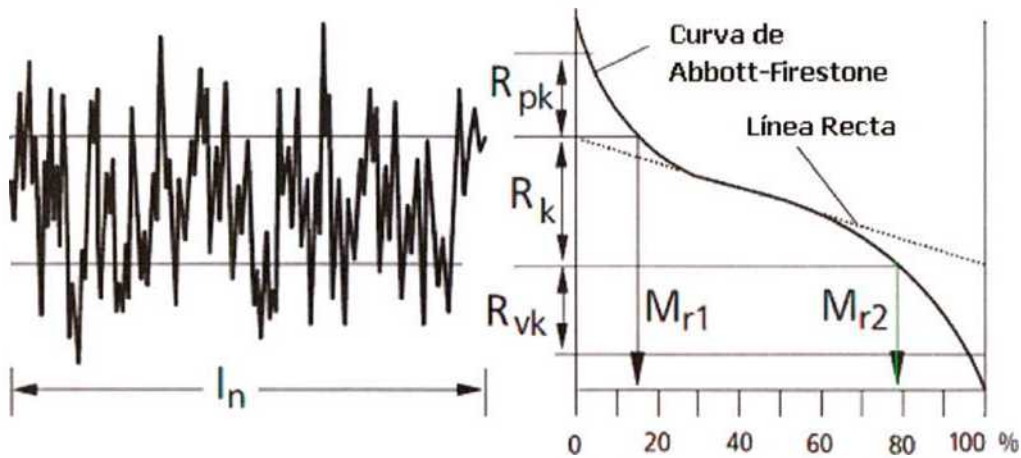


Figura 5.37. Diagrama para la definición del parámetro R_k .

Estudio de fases por difracción de rayos X

Las muestras lijadas hasta granulometría 1000 y pulidas, previamente a la nitruración, fueron analizadas por difracción de rayos X con radiación $K\alpha$ -Cu cuya profundidad de penetración alcanza $1,35 \mu\text{m}$ como máximo para el pico (211) como ya se mencionó. En ambos casos se detectaron los picos de la martensita α y de la austenita retenida γ .

Se ajustó cada uno de los picos de la martensita con una función gaussiana y se observó que el ancho a mitad de altura resultó mayor en la muestra P que en la muestra L, en el pico (211) con una diferencia del 6,3%, lo cual podría indicar la presencia de micro-deformaciones y una mayor concentración de defectos, como por ejemplo dislocaciones, en la muestra P.

También se midieron tensiones residuales por difracción de rayos X en dirección transversal ($\phi = 0^\circ$) por el método del $\text{sen}^2\psi$ en ambas muestras y se determinó que las muestras L exhibieron tensiones residuales compresivas de $\sigma_{\text{res}} = -1460 \text{ MPa}$, levemente más alta que las muestras P $\sigma_{\text{res}} = -1260 \text{ MPa}$, ambos medidos con un error del 10% y considerando $E = 200 \text{ GPa}$ (módulo de Young) y $\nu = 0,3$ (coeficiente de Poisson). Esto indicaría que la red de la muestra L está más comprimida que la de la muestra P lo cual podría dificultar la difusión del nitrógeno como ha sido reportado por algunos autores [239], [240].

5.2.2.2 Caracterización de la superficie

El recubrimiento DLC (H) fue caracterizado por espectroscopía Raman, pudiendo identificar los picos característicos correspondientes a la banda D y a la banda G, (Figura 5.38). La relación de intensidades I_D/I_G fue de aproximadamente 0,50; lo cual se corresponde con un 20% de uniones sp^3 de C-C aproximadamente [198]. El contenido de hidrógeno fue aproximadamente del 20%, estimado a partir del ajuste a la línea de base del espectro original como ya se mencionó [196], [198]. En base a los datos anteriormente mencionados puede considerarse que este recubrimiento es tipo a-C:H [186], [198].

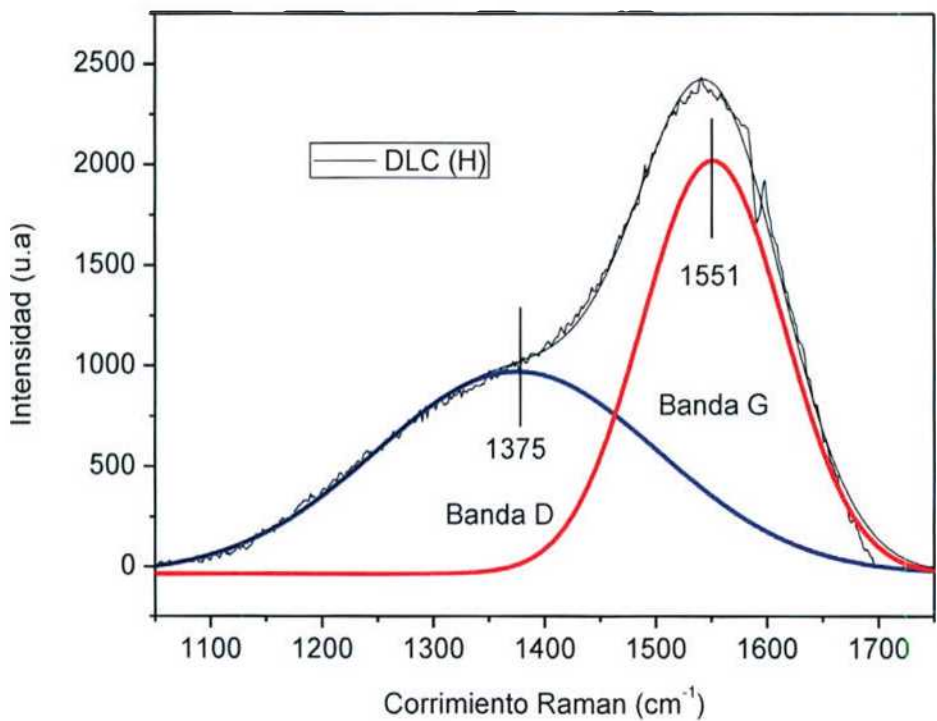


Figura 5.38. Espectro Raman del recubrimiento DLC (H).

El espesor del film varió entre 2,6 y 3 μm , con una interfase regular y bien definida con el sustrato, la capa nitrurada en las muestras PN y LN (Figura 5.39) y el acero templado y revenido en la muestra R.

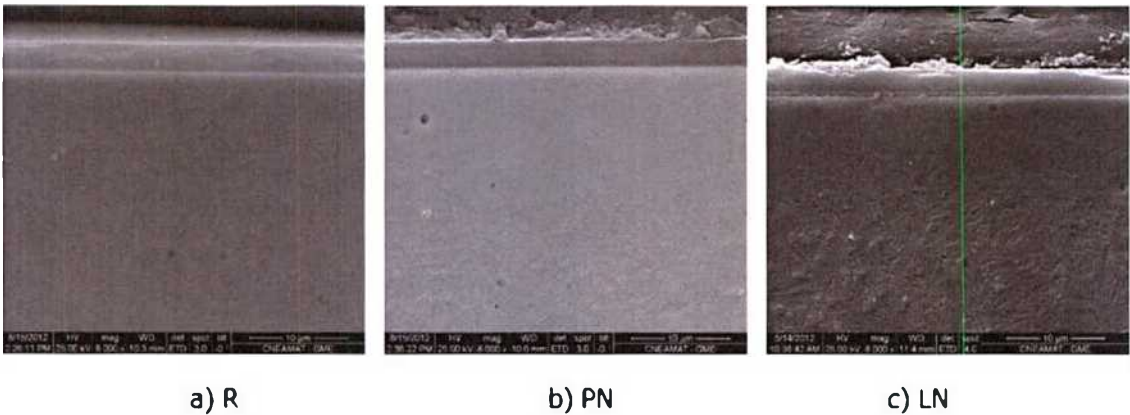


Figura 5.39. Fotos SEM del recubrimiento en las diferentes muestras.

La presencia de la capa nitrurada y su espesor no afectaron el crecimiento del film, ya que tuvo el mismo espesor en los tres tipos de muestras (LN, PN y R). El parámetro R_k del recubrimiento sobre las diferentes muestras fue $(0,073 \pm 0,003) \mu\text{m}$ para las muestras R, $(0,080 \pm 0,004)$ para las muestras PN y $(0,097 \pm 0,006) \mu\text{m}$ para las muestras LN. Antes de la deposición del recubrimiento en las muestras nitruradas, R_k fue $(0,077 \pm 0,004)$ para las muestras pulidas y $(0,096 \pm 0,006)$ para las muestras lijadas, mostrando que el recubrimiento “copia” la rugosidad del sustrato.

Con respecto al proceso de nitruración, la capa nitrurada en ambos casos se presentó blanca, no se observaron zonas oscuras (Figura 5.40) que indiquen la presencia de nitruros de cromo y así la reducción de cromo libre y el detrimento de la resistencia a la corrosión [121], [128]. La capa alcanzó 13 μm en la muestra PN y 10 μm en la muestra LN con una interfase no bien definida con el material base de estructura martensítica. El espesor de la capa nitrurada resultó mayor en la muestra PN, lo cual podría indicar que las muestras pulidas permiten una mejor difusión de nitrógeno.

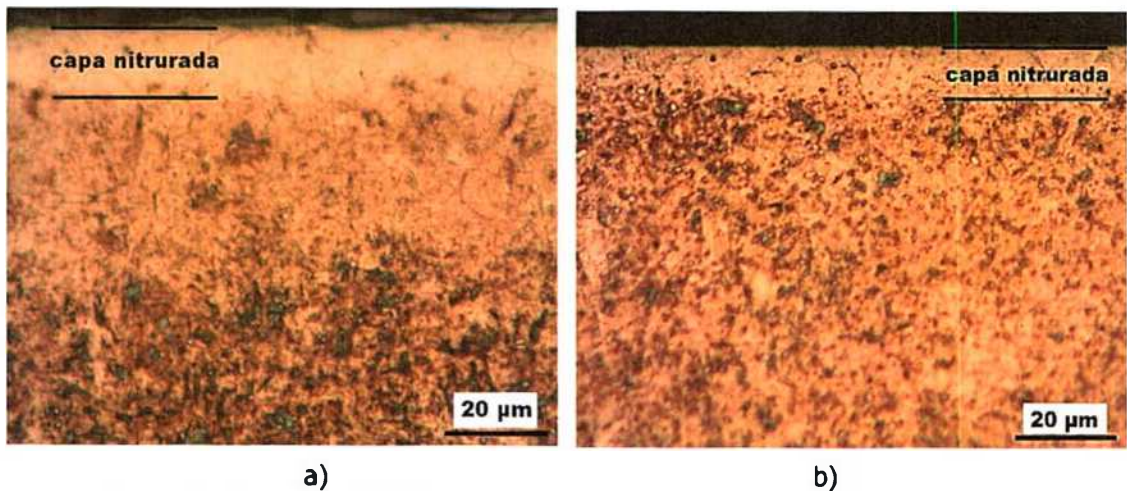


Figura 5.40. Micrografía óptica de la capa nitrurada en la muestra a) PN, b) LN.

Se analizaron las muestras LN, PN y R por difracción de rayos con radiación $K\alpha$ -Co que es más energética que la radiación de Cu y, consecuentemente, presenta una profundidad de penetración mayor para la cual la intensidad se reduce un 63%, alcanzando 4,65 μm como máximo para el pico (211), calculado a partir de los datos de los coeficientes de absorción y la composición del acero [189].

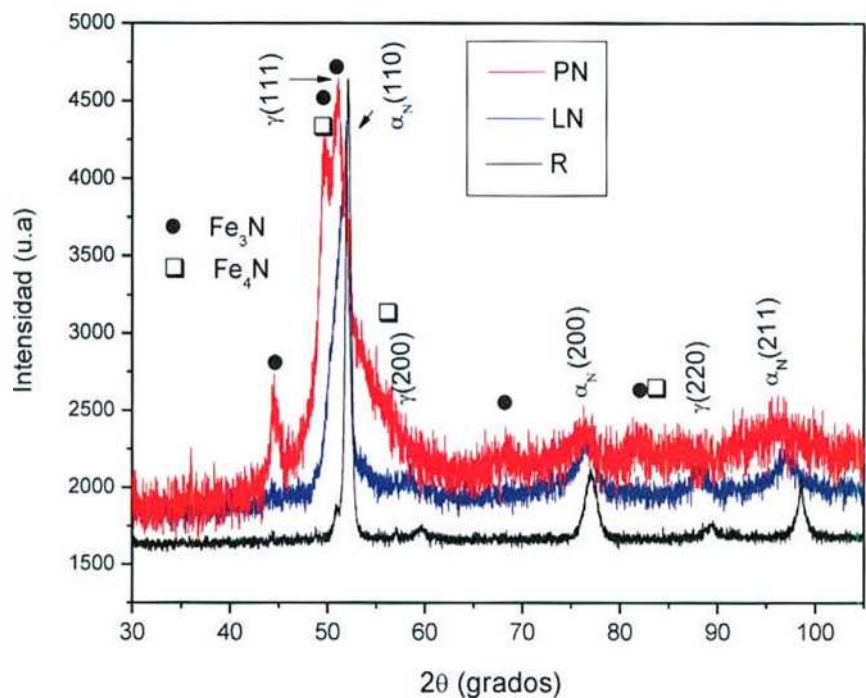


Figura 5.41. Difractogramas de las diferentes muestras, PN, LN y R.

En el difractograma de la muestra R se detectaron sólo los picos de martensita (α -Fe) y de austenita retenida (γ -Fe), debido a que el film es amorfo y transparente a los rayos X (Figura 5.41). En la muestra LN, el patrón de rayos X reveló la presencia de α_N -Fe (martensita expandida) y γ' -Fe (austenita retenida expandida). En la muestra PN además de estos picos, el difractograma presentó nitruros Fe_4N y Fe_3N , pero no fueron detectados nitruros de cromo.

La presencia de nitruros está vinculada a una mayor concentración de nitrógeno, en la muestra PN. Por GDOES se pudo comprobar que la concentración de nitrógeno es mayor en la muestra PN que en la LN (si bien se representa la intensidad de nitrógeno en función del tiempo de sputtering, éste está relacionado con la profundidad, Figura 5.42).

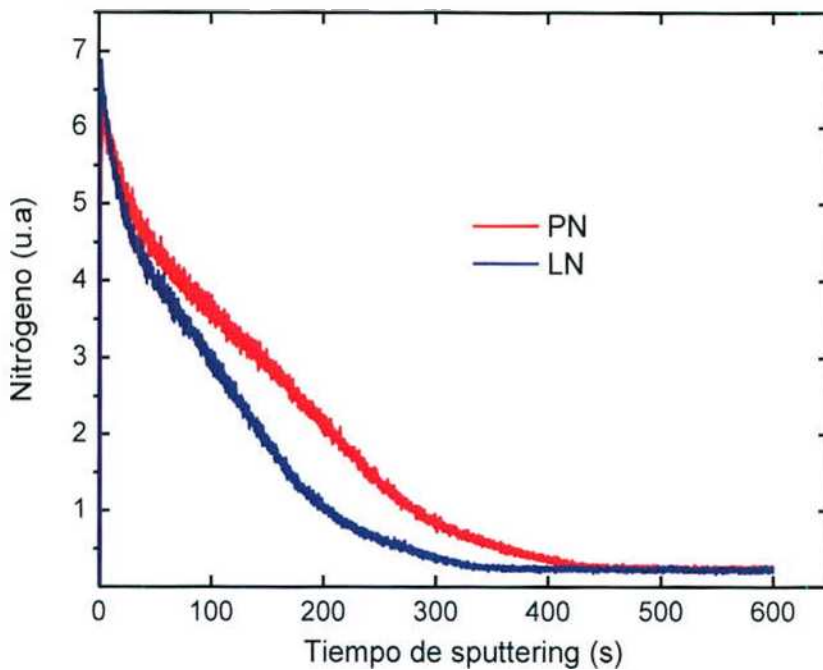


Figura 5.42. Perfiles de concentración de nitrógeno obtenidos por GDOES en las muestras LN y PN.

La presencia de una mayor concentración de nitrógeno en la muestra PN podría indicar que la terminación superficial tuvo influencia en el tratamiento de nitruración, es decir, en ciertas propiedades del material que pueden alterar el proceso de difusión por ejemplo una menor tensión residual [239], [240].

5.2.2.3 Evaluación de las propiedades mecánicas

Dureza

La dureza del recubrimiento alcanzó aproximadamente 2000 HV (20 GPa) determinada por nanoindentación con una carga de 10 mN. Este valor corresponde al recubrimiento, debido a que la profundidad de penetración no excede el 10% de su espesor. La dureza superficial en ambas muestras nitruradas fue de 1150 HV_{0,05}, para este valor de dureza la penetración alcanzó una profundidad de 1,28 μm por lo cual el valor de dureza podría estar influenciado por la dureza del sustrato [231].

En cuanto al perfil de dureza en profundidad medido con 25 g de carga, la dureza disminuyó más gradualmente (Figura 5.43) en la muestra PN que en la muestra LN hasta alcanzar la dureza del sustrato (560 HV), además la muestra PN tuvo una profundidad de penetración mayor que la LN.

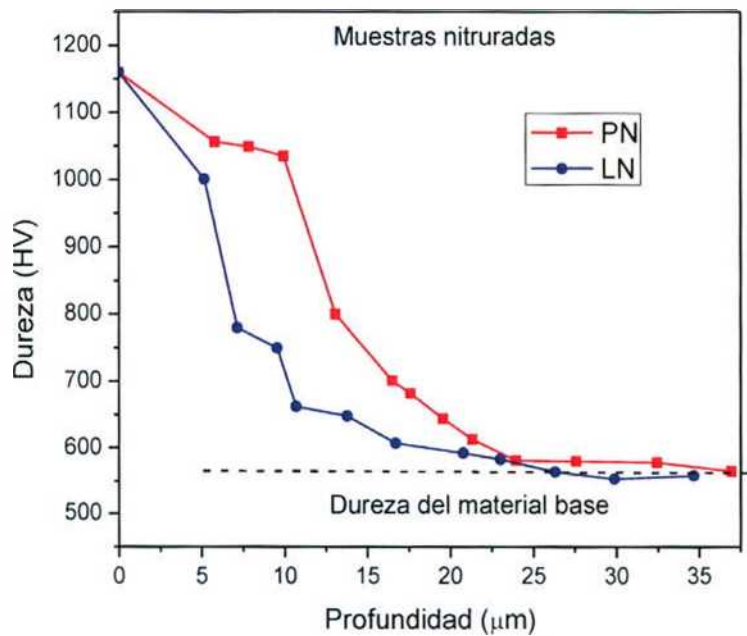


Figura 5.43. Perfil de dureza de las dos muestras nitruradas.

Comportamiento tribológico

En los ensayos de deslizamiento recíproco con una presión hertziana de 2,32 GPa (contraparte de WC, 12 N de carga, 90 minutos), la pérdida por desgaste fue menor en las muestras recubiertas, comparadas con las muestras nitruradas sin recubrir. Como puede ser visto en los perfiles de las huellas, Figura 5.44, la profundidad de la huella se redujo un 66% aproximadamente, si se considera la muestra N con la muestra PN y un 44% aproximadamente si se considera con respecto a la muestra R.

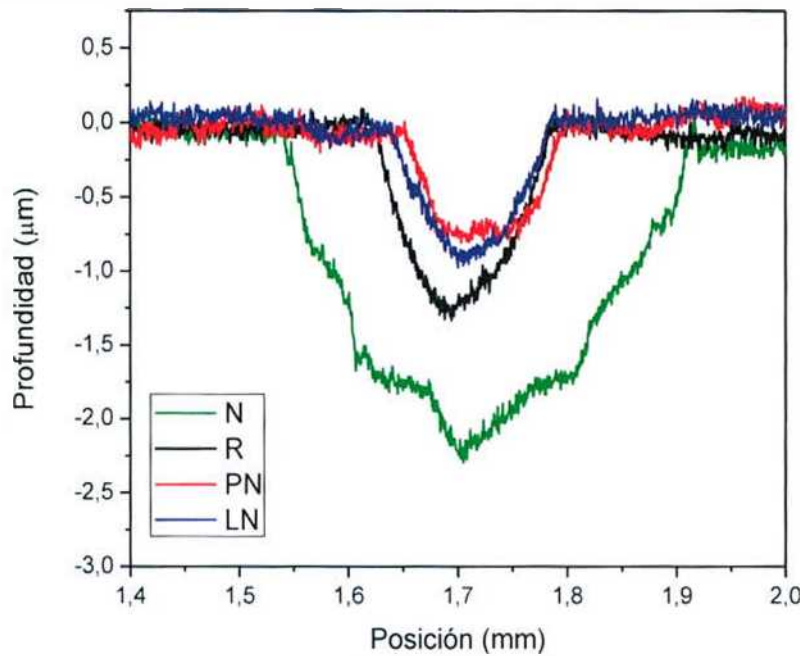


Figura 5.44. Perfil de las huellas del ensayo de deslizamiento recíproco para las diferentes muestras.

Las dos muestras dúplex PN y LN tuvieron mejor comportamiento al desgaste en este ensayo que la muestra R (la profundidad de la huella se redujo un 40% en la muestra PN y un 30% en la muestra LN).

En los ensayos de Pin-on-Disk, con 5 N de carga y presión hertziana de 1,39 GPa (contraparte Alúmina); la huella de desgaste fue casi invisible sobre las tres muestras recubiertas, y así la pérdida de desgaste fue imposible de calcular. El coeficiente de fricción fue registrado durante el ensayo y se muestra en la Figura 5.45. Se puede observar que después de 10 minutos se alcanzó un valor estable para las muestras LN y PN de alrededor de 0,06 y 0,08, respectivamente. La muestra R alcanzó el valor estable del coeficiente de fricción después de 45 minutos de ensayo. Por otro lado, la muestra N tuvo un coeficiente de fricción de aproximadamente 0,7. Por lo tanto, la presencia del recubrimiento DLC (H) produjo una disminución del coeficiente de fricción de alrededor de un orden de magnitud.

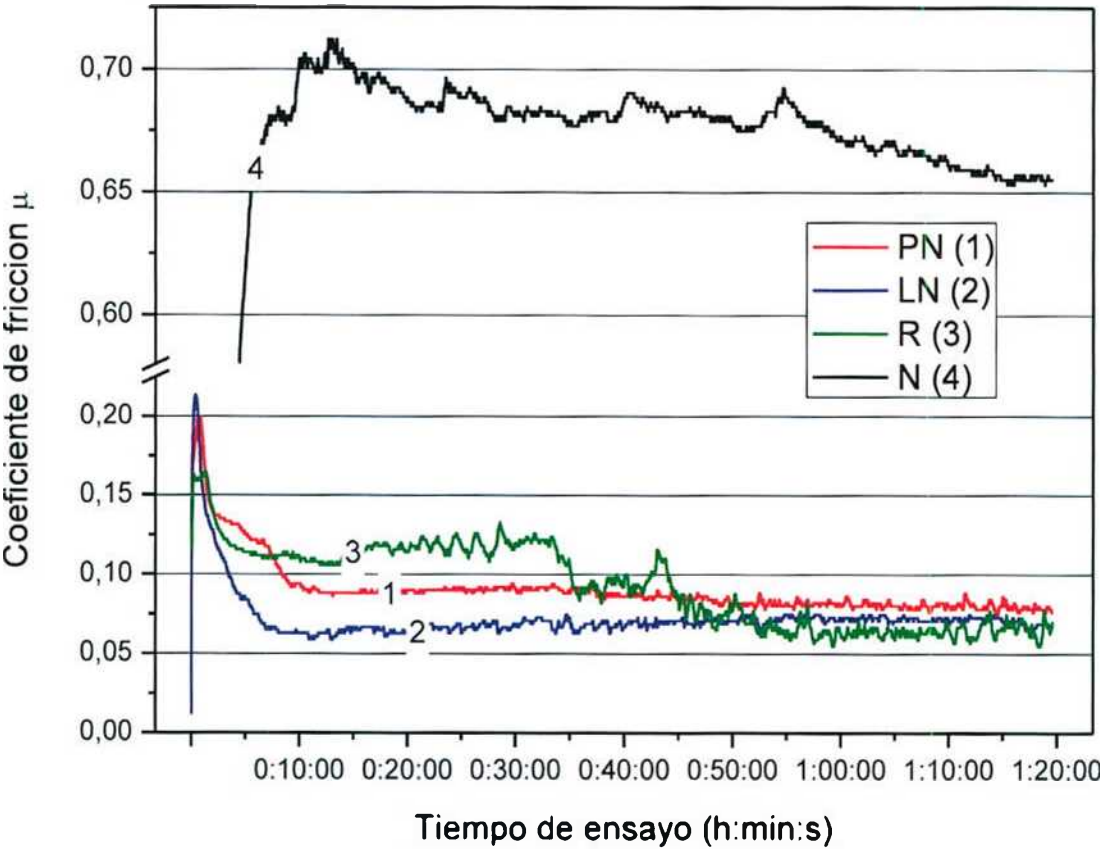


Figura 5.45. Coeficientes de fricción registrados en los ensayos de Pin-on-Disk para las cuatro muestras estudiadas.

5.2.2.4 Evaluación del comportamiento a la corrosión

Los recubrimientos resultaron químicamente inertes al ataque con Marble. En la prueba de CuSO_4 no se produjo la deposición en las muestras recubiertas, en cambio las nitruradas no pasaron esta prueba, dado que se produjo la deposición de cobre antes de un minuto, lo cual indica la presencia de hierro libre y por consiguiente una falla del óxido pasivante.

En el ensayo de niebla salina, en las muestras recubiertas no se detectaron ni pits ni corrosión general (Figura 5.46). En las muestras sólo nitruradas se produjo corrosión general en un 25% del área expuesta en la muestra pulida, pero una región muy

próxima al borde, la zona central resultó limpia. La muestra nitrurada lijada hasta granulometría 1000 (N1000) sufrió corrosión general en un 50% de la superficie expuesta al ambiente salino. Las muestras nitruradas no lograron mejorar la resistencia a la corrosión general del acero sólo templado y revenido como se reportó en el punto 5.2.1.3.

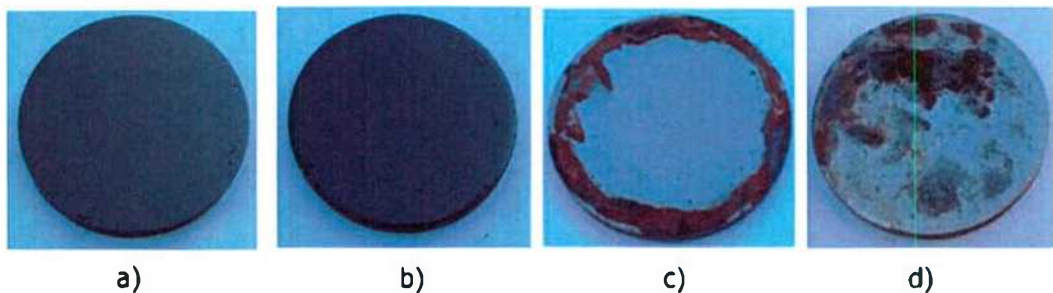


Figura 5.46. Fotos de las muestras después del ensayo de niebla salina: a) LN, b) R, c) N pulida y d) N1000.

5.2.2.5 Adhesión

La calidad de adhesión del film DLC en la muestra PN resultó mejor que en las muestras R y LN (Figura 5.47). En la muestra PN, la adhesión fue aceptable de acuerdo a la norma VDI 3198, aunque se pueden observar fisuras radiales alrededor de la indentación y pequeñas regiones donde el film se desprendió (Figura 5.47 a).

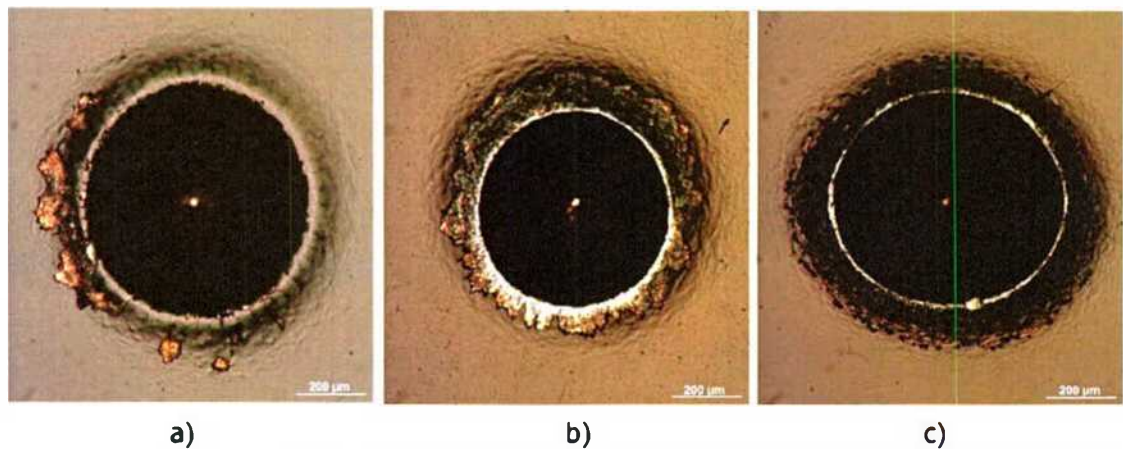


Figura 5.47. Micrografía óptica de la huella de indentación Rockwell C sobre las muestras a) PN, b) LN, c) R.

Las muestras LN y R presentaron una adhesión no aceptable (Figura 5.47 b y c) según lo indicado por la norma. En ambas se produjo una región de delaminación del recubrimiento alrededor de la indentación como puede observarse en la Figura 5.47 y en las imágenes SEM de la Figura 5.48.

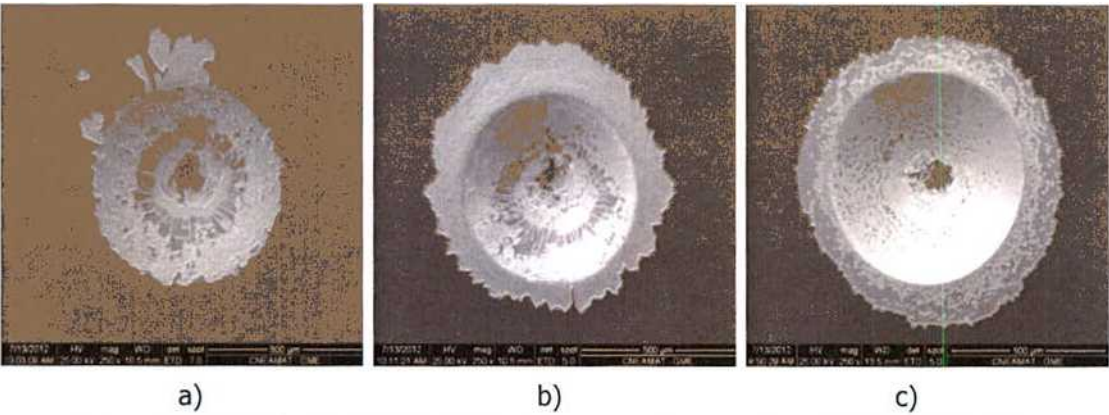


Figura 5.48. Fotos SEM de las indentaciones en las muestras a) PN, b) LN, c) R.

En el Scratch Test con una carga de 35 N, el film en ambas muestras LN y PN mostró mejor adhesión que en la R, tal como se observa en la Figura 5.49. En la muestra recubierta, el modo de falla podría ser descripto como espalación (spallation recovery). Este modo de falla está asociado con la recuperación elástica que ocurre detrás del indentador a medida que se desplaza sobre la superficie del recubrimiento, y depende de la deformación plástica del sustrato y las fisuras que atraviesen el recubrimiento. Después que el indentador pasa, la región rayada se descarga y la deformación elástica en el sistema sustrato-recubrimiento se relaja. Sin embargo, debido a la deformación plástica en el sustrato, que justamente resulta en la formación de la huella de scratch, no es posible relajar completamente la deformación elástica del sustrato y quedan tensiones residuales. Si las fisuras atraviesan el espesor del recubrimiento, las tensiones residuales pueden ser relajadas, entonces las tensiones de recuperación son convertidas en esfuerzos de corte en la interfase o cerca de estas fisuras o grietas. Luego, la propagación de estas grietas interfaciales puede llevar al desprendimiento del film a cualquier lado de la huella de scratch, lo que recibe el nombre de espalación. Este modo de falla es muy común para recubrimientos DLC sobre acero, donde la alta tenacidad del recubrimiento tiene también efecto en el modo de falla del recubrimiento sobre un sustrato más blando. La fractura no se produce por flexión del recubrimiento dentro de la huella, más bien la falla interfacial es la que conduce al desprendimiento de astillas que permanecen incrustadas al recubrimiento o fuera de la huella [211], [212].

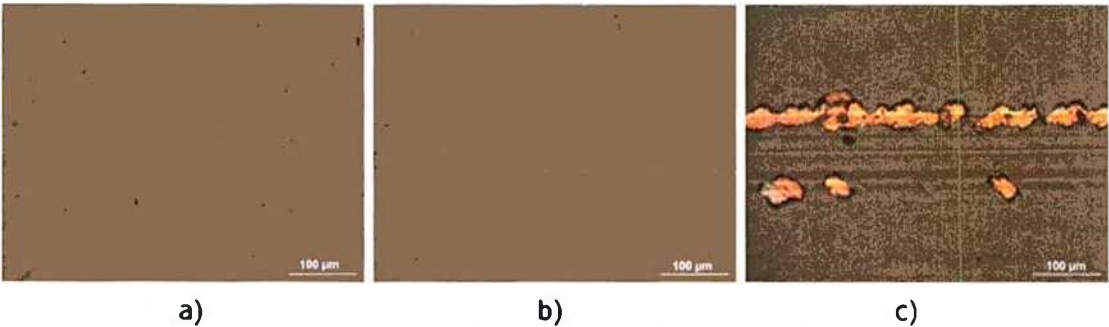


Figura 5.49 Micrografías ópticas de las huellas de Scratch Test con 35 N de carga sobre las muestras a) PN, b) LN, c) R.

5.2.2.6 Discusión de los resultados

Considerando el proceso de nitruración, el pulido favoreció la difusión de nitrógeno, pues tanto el espesor de capa como la profundidad de penetración resultó mayor en la

muestra pulida que en la lijada. Esto podría deberse a que la muestra pulida tiene menores tensiones compresivas, lo cual favorece la difusión. Además, la presencia de una mayor densidad de defectos como dislocaciones y micro deformaciones favorece que haya caminos rápidos para la difusión.

Con respecto al comportamiento al desgaste, las muestras dúplex presentaron mejor performance que las muestras sólo recubiertas. Esto ocurre porque la capa nitrurada mejora la capacidad de carga del recubrimiento, así como su resistencia al desgaste. Entre las muestras PN y LN hubo una diferencia sólo del 10% en la pérdida por desgaste. Esto podría ser explicado por el hecho de que en la región cercana a la superficie, el perfil de dureza y las capas nitruradas son similares en ambas muestras y la profundidad de las huellas no excedió esa región.

Con respecto al coeficiente de fricción, éste podría estar relacionado no sólo a las diferencias en la rugosidad de la superficie inicial sino también a otros factores tales como: la diferencia entre la dureza del film y la del sustrato, la modificación de la rugosidad de la superficie durante el ensayo, debido a la deformación de las asperezas y la formación del tercer cuerpo. En este caso tres tribosistemas diferentes fueron estudiados, que consisten de la misma contraparte y tres sustratos diferentes: un sustrato blando y pulido (muestras R) con la contraparte, un sustrato duro y rugoso con la contraparte (muestras LN) y un sustrato duro y pulido con la contraparte (muestras PN). El principal fenómeno involucrado en el proceso de fricción es la formación del tercer cuerpo que contribuye a disminuir el coeficiente de fricción. El tercer cuerpo fue más evidente, apareció más rápidamente, en las superficies rugosas que en las superficies pulidas debido a la presencia de las asperezas. Esto explica porque el valor estable del coeficiente de fricción se alcanzó primero en la muestra LN (sustrato duro y rugoso). Otro fenómeno a considerar es que en el sustrato blando, la formación del tercer cuerpo es retardada debido a que se produce también deformación plástica. En este caso el valor estable del coeficiente de fricción se alcanzó posteriormente en comparación con los sustratos más duros. En otras palabras, la formación del tercer cuerpo es más lenta en los materiales blandos que en los duros (considerando el mismo material). Para tiempos más largos del ensayo, el coeficiente de fricción alcanza en todos los casos casi el mismo valor [71].

En relación a la adhesión, la muestra PN presentó una adhesión aceptable y podría deberse a que la capa nitrurada actúa como una capa de transición gradual entre el sustrato blando y el film duro y reduce las tensiones. La razón para la mala adhesión en la muestra LN (casi igual a la de la muestra R en el ensayo de indentación) podría estar relacionada a la presencia de óxidos superficiales y contaminantes que no pudieron ser removidos sin pulido como fue reportado por otros autores [155]. Además con el pulido se logra una minimización de la energía interfacial en las superficies convexas que favorece la nucleación, el crecimiento y consecuentemente la adhesión del recubrimiento [155].

También puede ser señalado que en un proceso controlado por difusión, la presencia de protuberancias o irregularidades puede afectar la nucleación y el crecimiento lateral, porque en las protuberancias el recubrimiento resulta más grueso que en las depresiones. Los resultados están en concordancia con informes realizados por otros investigadores donde indican que una alta rugosidad superficial compromete el crecimiento del film y afecta su resistencia a la corrosión, adhesión y comportamiento al desgaste [65], [241]–[243].

En cuanto a la corrosión los recubrimientos presentaron buena resistencia a la corrosión en el ambiente de niebla salina.

De los resultados anteriormente presentados puede concluirse que, el recubrimiento DLC mejora la resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción disminuye un orden de magnitud, con respecto a las muestras nitruradas. Además, cuando el acero martensítico AISI 420 es previamente nitrurado, en el sistema dúplex, la resistencia al desgaste mejora aún más. La capa nitrurada probó ser una buena interfase que aumentó la dureza del sustrato y proporcionó una intercapa adecuada, sin embargo, la calidad de adhesión resultó aceptable sólo en la muestra nitrurada pulida.

Fue probado que en el sistema dúplex, el pulido previo al proceso de nitruración es recomendable. El proceso de pulido produce una zona rica en defectos y micro-deformaciones que aumentan no sólo la profundidad de penetración de nitrógeno sino que también mejoran la adhesión y la resistencia mecánica del recubrimiento.

5.2.3 Discusión de los resultados sobre AISI 420

Los recubrimientos DLC estudiados en este grupo son diferentes y, consecuentemente, difíciles de comparar, pero pueden ser útiles en distintas aplicaciones. Los recubrimientos tipo soft, a:C-H-Si, son gruesos y tienen bajo módulo elástico, presentando buen comportamiento tribológico en las condiciones ensayadas, independientemente de las condiciones del sustrato. En cambio, en los recubrimientos tipo "hard", si bien son más duros y resistentes, el tratamiento previo tuvo influencia, tanto en la adhesión como el comportamiento mecánico.

En ambos tipos de recubrimiento la nitruración (a pesar de tratarse de capas con características diferentes) mejoró la adhesión, proporcionando una interfase de transición gradual entre el recubrimiento DLC y el sustrato, que redujo las tensiones internas [177], [179], [182].

Ambos tipos de recubrimientos evidenciaron una buena resistencia a la corrosión en ambiente salino, mejor que el acero inoxidable AISI 420 templado y revenido.

En lo que respecta a la combinación de procesos en la deposición del recubrimiento de a:C-H-Si, la capa de óxido en las condiciones en que se formó no aportó ninguna mejora al estar constituida por magnetita y hematita lo que la vuelve frágil y poco "adherente".

También los recubrimientos soft suelen ser de mayor espesor que los "hard", aumentando las tensiones internas. Por esta razón, es necesario el agregado de silicio, que produce una reducción de la dureza cuando el hidrógeno está presente. Desde el punto de vista mecánico tampoco podría ser adecuado un recubrimiento del tipo a:C-H-Si muy delgado, debido a que al tener bajo módulo elástico las presiones hertzianas resultan bajas pero los radios de contacto son mayores, consecuentemente las tensiones de corte se localizan a cierta profundidad respecto de la superficie, por lo cual si el recubrimiento es fino, es el sustrato el que debe soportar las tensiones y en ese caso la nitruración o tratamiento previo tendría mayor influencia [83], [244].

Cabe destacar que, como ha sido reportado en la literatura, en el acero inoxidable martensítico AISI 420, el proceso de nitruración logra endurecerlo pero disminuye su resistencia a la corrosión. Por esta razón, la deposición de un recubrimiento por encima de la capa nitrurada podría ser una buena opción para mejorar el comportamiento a la corrosión de estos aceros, además de incrementar aún más su resistencia al desgaste y dureza superficial.

Con respecto a la influencia de la terminación superficial, estudiada en el segundo grupo de resultados, puede considerarse que el pulido de la superficie antes de la

nitruración y de la deposición del recubrimiento DLC es recomendable. Como ya se expresó, el pulido produce una capa rica en defectos y deformaciones las cuales aumentan no sólo la profundidad de penetración de nitrógeno sino también mejoran la adhesión y la resistencia mecánica del film de DLC.

5.2.4 AISI 316L nitrurado, oxidado y recubierto con DLC soft

Se estudió un recubrimiento DLC soft tipo a:C-H-Si, depositado sobre acero inoxidable austenítico tipo AISI 316L con tres tratamientos previos diferentes.

Se comparó el acero sólo recubierto con a:C-H-Si (muestras denominadas DLC (S)), acero nitrurado y recubierto con a:C-H-Si (muestras denominadas N+DLC (S)), acero nitrurado, oxidado y recubierto con a:C-H-Si (muestras denominadas N+O+DLC (S)). Se evaluó la resistencia al desgaste, a la corrosión y la adhesión en cada uno de los casos

5.2.4.1 Caracterización de la superficie

El recubrimiento se caracterizó por EDS, en la muestra N+O+DLC (S), se detectó la presencia de Si, C y O (Figura 5.50), debido a que el recubrimiento es de tipo a:C-H-Si, y la muestra fue oxidada previamente a la deposición del mismo.

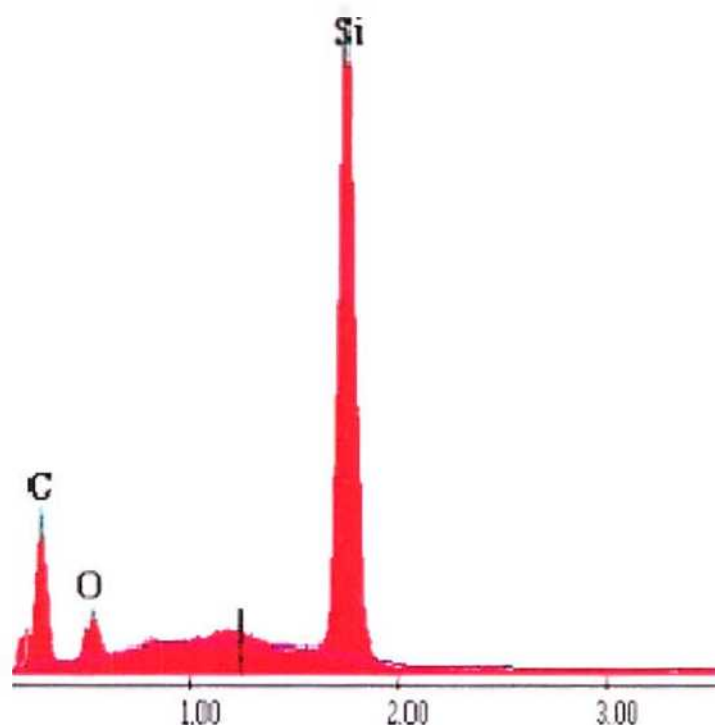


Figura 5.50. Espectro EDS de la muestra N+O+DLC (S).

También se realizó el análisis por espectroscopía Raman y en el espectro se identificaron las bandas G y D características de este tipo de recubrimiento en las posiciones indicadas en la Figura 5.51. La relación de intensidades I_D/I_G fue de 1,08. Teniendo en cuenta este valor, la posición del pico correspondiente a la banda G y el modelo de tres etapas se podría indicar que el recubrimiento es de tipo a:C con una

baja proporción de uniones sp^3 C-C, alrededor del 10% [196], [198]. Además, en estos recubrimientos, teniendo en cuenta el ancho del pico G y la relación I_D/I_G (ecuación 4.4), podría indicarse que el tamaño de los clusters es menor a 2 nm y el recubrimiento resulta mayoritariamente amorfo [196]–[198].

A partir de la pendiente de la línea de ajuste a la base del espectro original, se pudo estimar el contenido de hidrógeno que en este caso alcanzó el 43% [158], [196], [200]. Debido al alto contenido de hidrógeno es posible que el recubrimiento tenga una mayor proporción de uniones sp^3 que la mencionada anteriormente, pero uniones sp^3 C-H como ha sido reportado en este tipo de recubrimientos por otros autores [29]. Con los datos anteriormente mencionados se confirma que los recubrimientos son del tipo a:C-H-Si con alto contenido de hidrógeno.

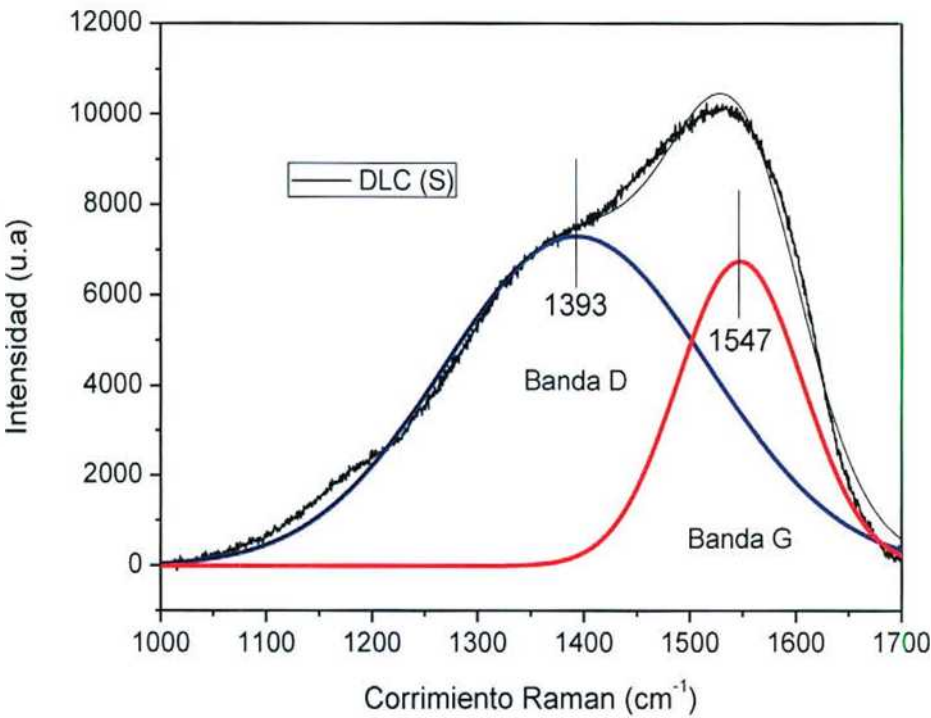


Figura 5.51. Espectro Raman de la muestra DLC (S).

Se estimó en estos recubrimientos la densidad de defectos, es decir, la cantidad de defectos por unidad de área. Esto se realizó por conteo de los mismos en diferentes regiones de las muestras observando con el microscopio óptico con dos aumentos: 50x y 100x. La densidad de defectos fue similar en las muestras N+DLC (S) y en la DLC (S), donde se obtuvo un valor promedio de 5 poros/mm² observables con una magnificación de 50x que tenían un mínimo de 25 μm de diámetro. Con una magnificación de 100x se observaron poros de un diámetro mínimo de 11 μm (dado que con mayor aumento se visualizan poros más pequeños) y la densidad ascendió a 26 poros/mm² (Figura 5.52).

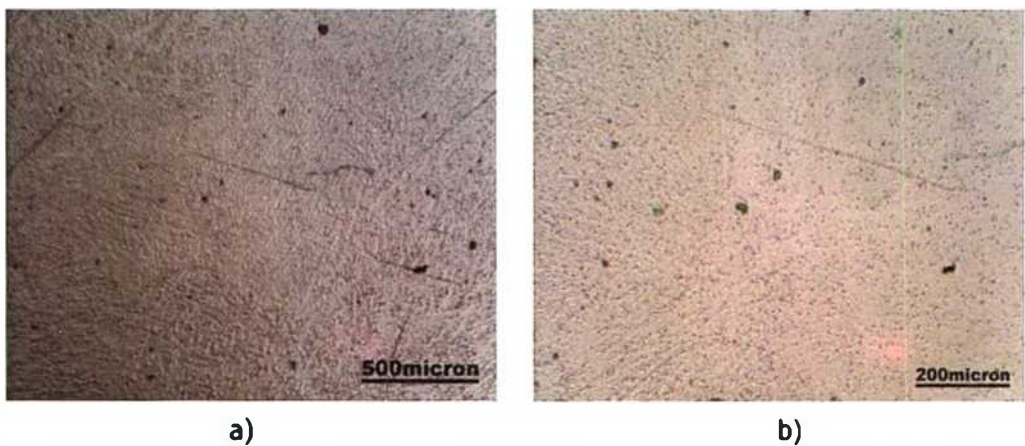


Figura 5.52. Micrografía óptica de la superficie de la muestra N+DLC (S) donde se observa la misma zona con dos diferentes aumentos a) 50x y b) 100x.

También se observó la superficie de las muestras con SEM para diferentes aumentos, donde se muestra que no son poros sino más bien protuberancias (Figura 5.53 b).

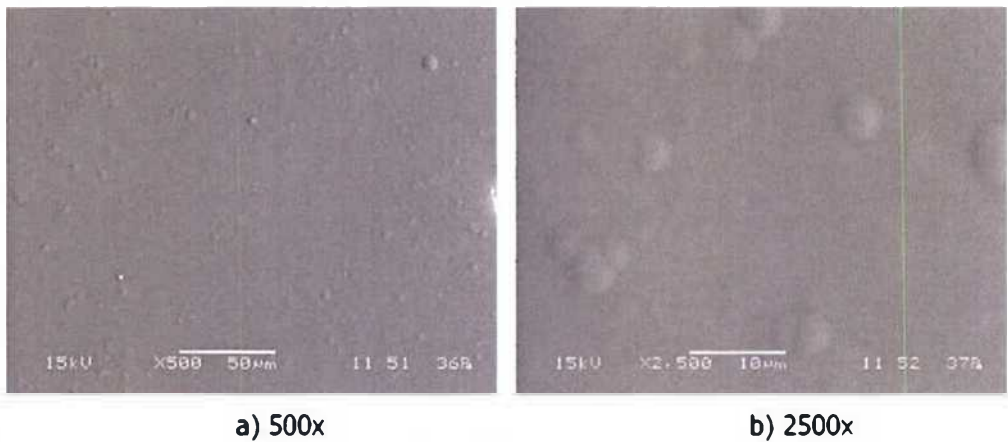


Figura 5.53. Fotos SEM de la superficie de las muestras DLC (S) con distintos aumentos.

En el caso de las muestras N+O+DLC (S) no se pudo determinar por el mismo método la densidad de defectos debido al color que presenta la superficie al observarla con el microscopio óptico, lo cual dificulta el conteo. Al observarla con el SEM se detectó una topografía superficial granulosa, como se muestra en las imágenes SEM de las Figuras 5.54 a y b.

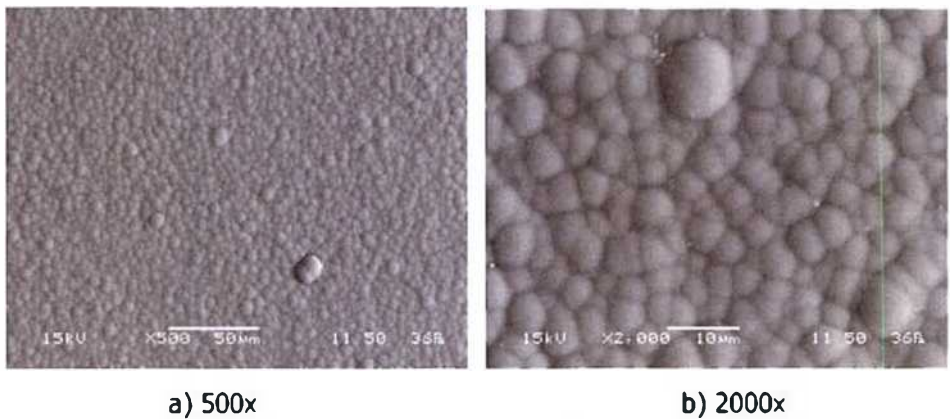


Figura 5.54 Fotos SEM de la superficie de las muestras N+O+DLC (S).

El espesor del recubrimiento fue entre 15 y 20 μm , con una interfase bien definida con el sustrato en las muestras DLC (S) y N+DLC (S) como se muestra en la imagen SEM (Figura 5.55).

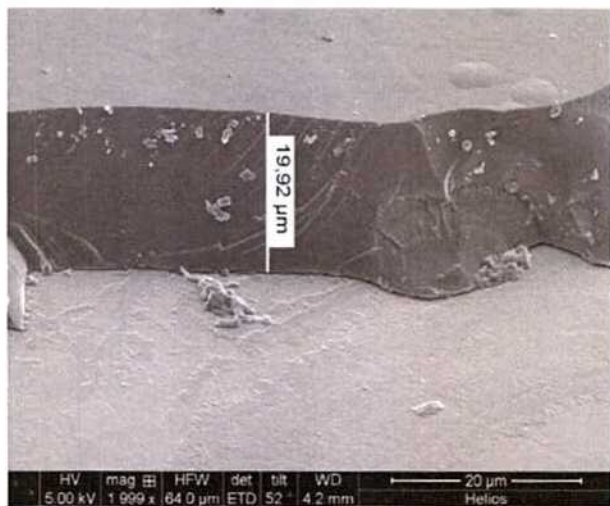


Figura 5.55. Imagen SEM de la muestra DLC (S).

La muestra N+O+DLC (S) presentó una estructura globular en la superficie y una interfase irregular con la capa de óxido (Figura 5.56).

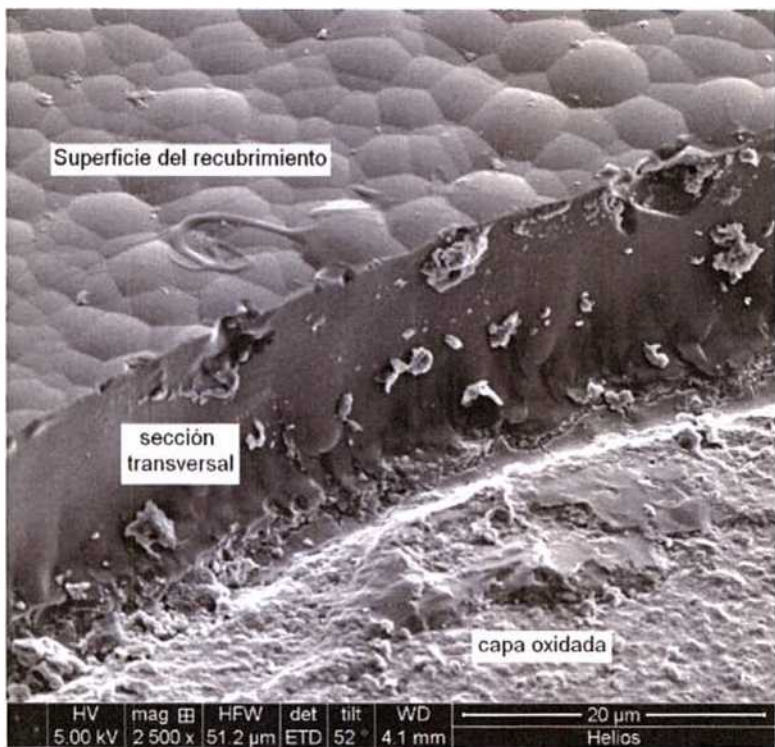


Figura 5.56. Imagen SEM de la muestra N+O+DLC (S).

En la micrografía óptica de la muestra N+O+DLC (S) (Figura 5.57 a) puede distinguirse la capa nitrurada de 40 μm de espesor aproximadamente, que presenta una zona oscura cercana a la superficie de 20-23 μm que corresponde a la región de precipitación de nitruros, seguida por una región de nitrógeno en solución. La precipitación de nitruros de hierro y de cromo se produce cuando el proceso de

nitruación se lleva a cabo a alta temperatura, como ha sido reportado en la literatura [98], [105], [114]. En la Figura 5.57 b, con mayor magnificación se detecta la capa de óxido y el recubrimiento DLC.

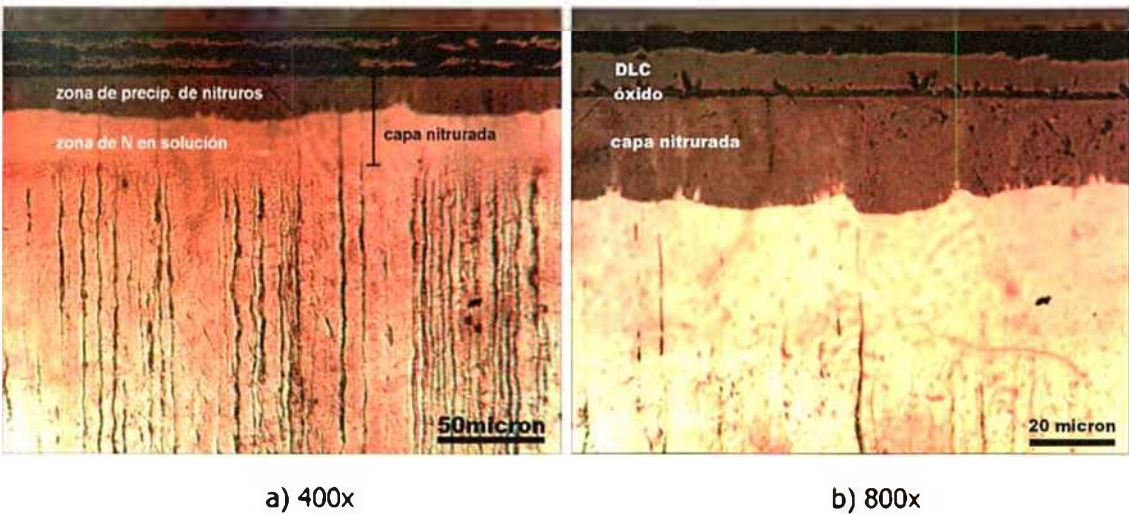


Figura 5.57. Micrografías ópticas de la muestra N+O+DLC (S) con diferente magnificación.

Con el SEM en el modo de electrones retrodifundidos pudo distinguirse la capa de óxido cuyo espesor resultó inferior a 1 μm (Figura 5.58).

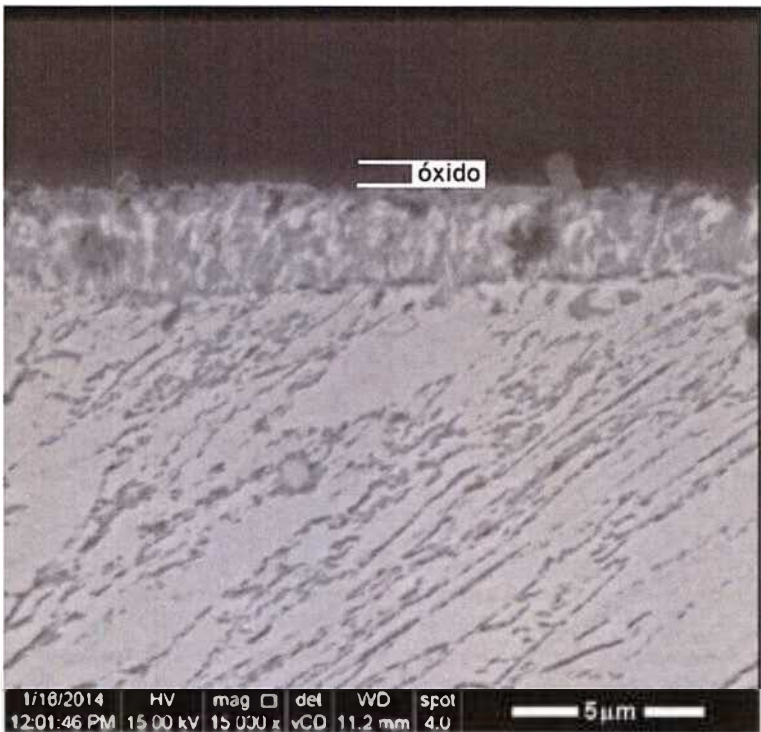


Figura 5.58. Foto SEM de la muestra N+O+DLC (S).

Las muestras se analizaron por difracción de rayos X con radiación $K\alpha\text{-Cu}$, cuya profundidad de penetración alcanza como máximo 1,36 μm para el pico (220), cuando la intensidad decae el 63% teniendo en cuenta los coeficientes de absorción y la composición del acero [189].

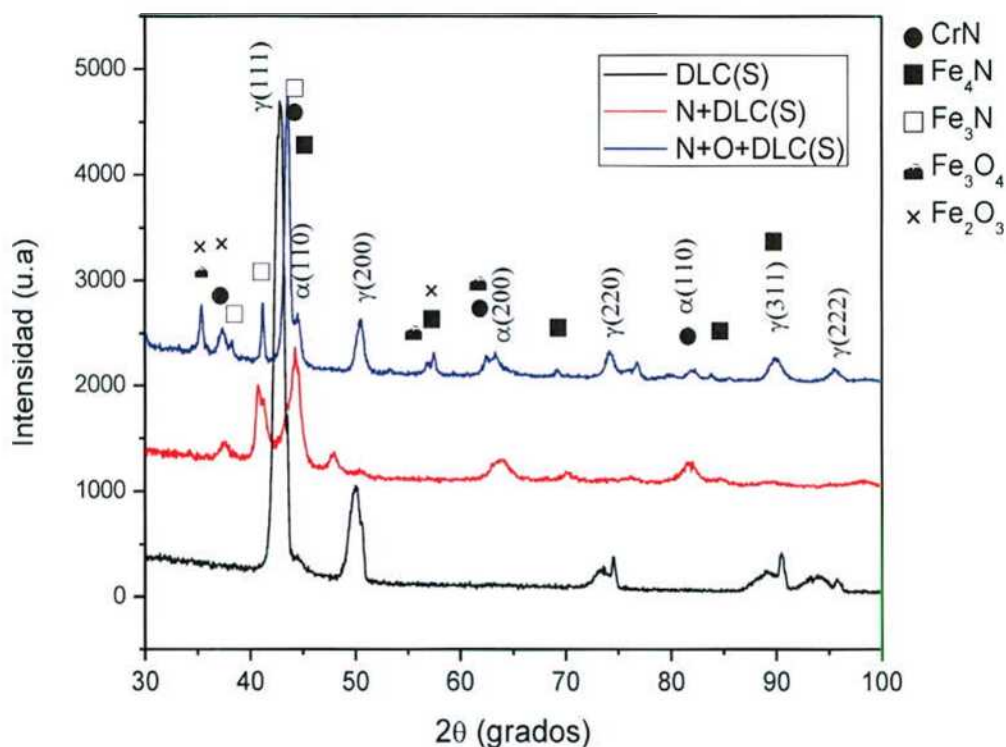


Figura 5.59. Difractogramas de las diferentes muestras.

En la muestra DLC (S) se detectaron los picos de austenita del acero debido a que el recubrimiento es amorfo y transparente a los rayos X (Figura 5.59). En la muestra N+DLC (S), se pudieron detectar los picos de los nitruros de hierro y de cromo (Fe_3N , Fe_4N , CrN) y se detectaron los picos de martensita. En la muestra N+O+DLC (S), además, se pudieron detectar los picos de hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4). En esta última, los picos correspondientes a los nitruros resultaron de menor intensidad que en la muestra N+DLC (S), esto puede deberse a que la zona de precipitación de nitruros fue de menor espesor que en la muestra N+DLC (S). Además, se detectaron los picos de la austenita del acero y de la martensita.

Como la nitruración se llevó a cabo a alta temperatura y con alto porcentaje de nitrógeno en la mezcla gaseosa, el nitrógeno no quedó en solución supersaturada formando la austenita expandida, sino que precipitaron nitruros. Además, es posible que se haya producido la transformación de γ_{N} hacia $\alpha + \text{CrN}$, por ello es que se detectaron los picos de martensita [16], [105], [113].

5.2.4.2 Evaluación de las propiedades mecánicas

Dureza

La dureza del recubrimiento medida mediante nanoindentación con una punta Berkovich y carga de 9 mN fue de $(12 \pm 0,5)$ GPa, (1220 HV). Este valor de dureza pertenece al recubrimiento, debido a que la profundidad de penetración de la impronta no superó el 10% de su espesor [231]. También se determinó el módulo de Young del recubrimiento que fue de (73 ± 3) GPa. La dureza de la capa nitrurada medida mediante microindentación resultó de (911 ± 34) $\text{HV}_{0,050}$, con una profundidad de penetración de 1,44 μm por lo cual el valor de dureza no está influenciado por el sustrato. La dureza del acero sin tratamiento es de (250 ± 10) HV.

Comportamiento tribológico

Para evaluar el comportamiento tribológico de estos recubrimientos se realizaron ensayos de Pin-on-Disk utilizando una bolilla de alúmina como contraparte, una carga de 5 N y una presión hertziana de 0,78 GPa. El coeficiente de fricción (valor estable) resultó más bajo en la muestra DLC (S) que en las otras muestras como puede observarse en la Tabla 5.7, aunque para las tres muestras los valores del coeficiente de fricción estuvieron en el rango de los reportados por otros autores para este tipo de recubrimientos [28], [29]. Este comportamiento a la fricción podría estar vinculado a la rugosidad, la cual resultó más baja en la muestra DLC (S), debido a que con la disminución de la rugosidad las presiones de contacto resultan más bajas y consecuentemente el coeficiente de fricción podría disminuir [245].

Tabla 5.7. Datos de rugosidad y coeficiente de fricción de las diferentes muestras.

Muestras	Ra (μm)	μ
N+O+DLC (S)	0,309 ± 0,011	0,19
N+DLC (S)	0,139 ± 0,023	0,12
DLC (S)	0,042 ± 0,008	0,07

En estos ensayos el desgaste no fue medible debido a que fueron ensayos de corta duración y la huella resultó indetectable.

Para evaluar la resistencia al desgaste se realizaron ensayos de deslizamiento recíproco con una presión hertziana 0,88 GPa durante 90 minutos y con una bolilla de carburo de tungsteno como contraparte.

Como puede observarse en la Figura 5.60 donde se presentan los perfiles correspondientes a las distintas muestras, la profundidad de las huellas alcanzó como máximo 1,6 μm (aproximadamente el 10% del espesor del recubrimiento) para todas las muestras recubiertas, valor que es aproximadamente 6 veces menor que el del acero sin ningún tratamiento.

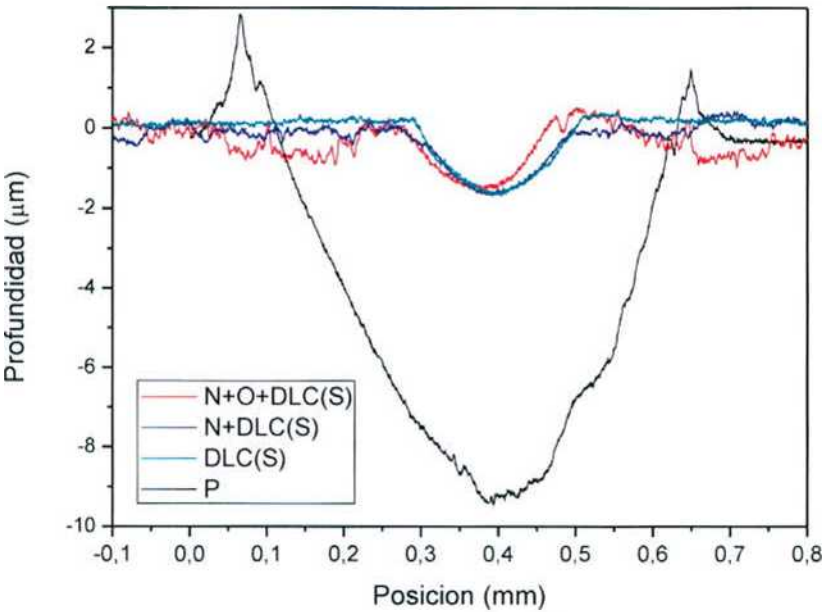


Figura 5.60. Perfiles de las huellas de deslizamiento recíproco.

En los perfiles de las huellas de las muestras tratadas no se observaron crestas a los costados de la huella, lo cual indicaría que hubo sólo remoción de material. En cambio, en la muestra patrón además de pérdida de material hubo deformación plástica, debido a que existen protuberancias a cada lado de la huella [232], [246].

Con respecto a la morfología del daño, en las muestras recubiertas pueden observarse surcos muy suaves paralelos a la dirección de deslizamiento, y algunas partículas de desgaste sobre la huella, Figura 5.61.

En el caso de la muestra patrón el daño resultó más severo, la huella más ancha como se había mostrado en los perfiles, con mayor deformación y líneas paralelas al deslizamiento, Figura 5.61 b).

Las huellas de las muestras recubiertas se observaron con SEM y no se distinguen los surcos sino sólo una suavización de la rugosidad a lo largo de la huella incluso con una magnificación de 1200x, con algunas partículas de desgaste en los bordes, como muestra la Figura 5.62.

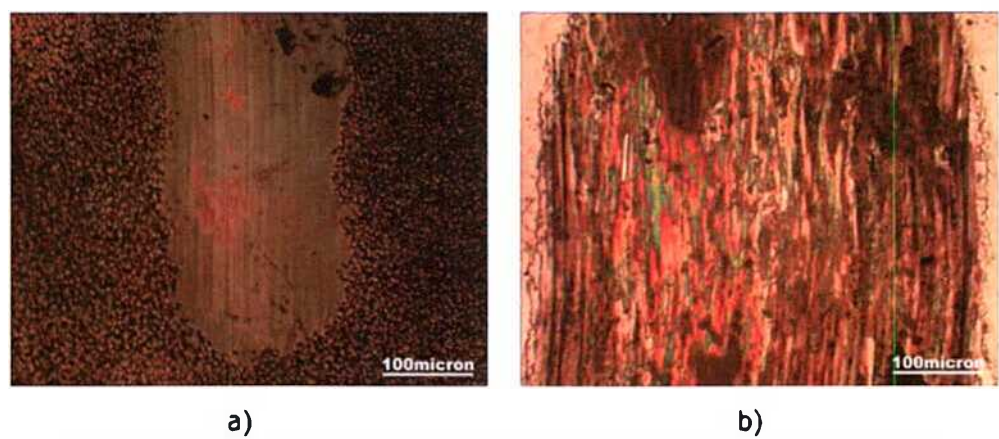


Figura 5.61. Micrografía óptica de las huellas, a) N+O+DLC (S), b) patrón.

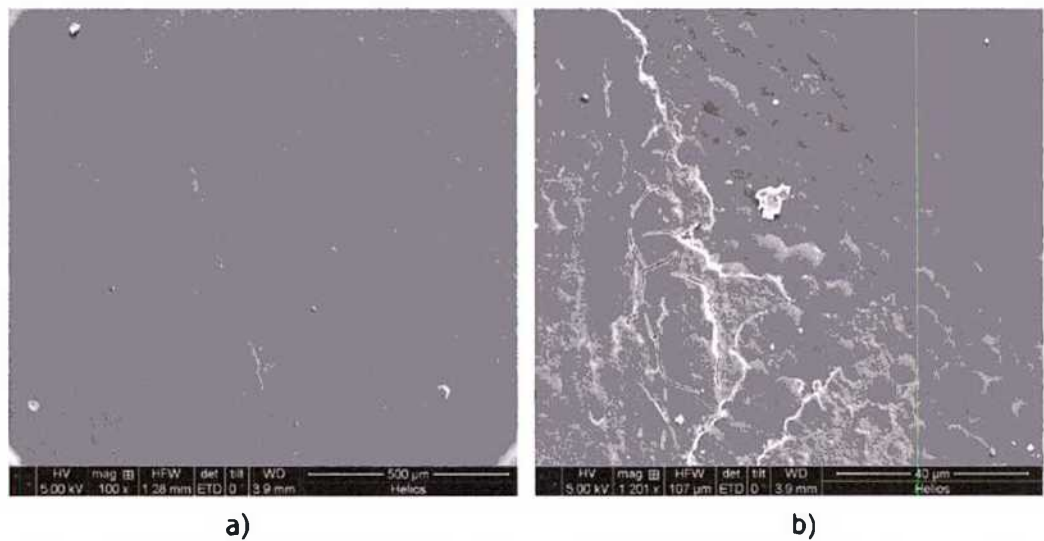


Figura 5.62. Fotos SEM de la huella de la muestra N+O+DLC (S) a) huella completa, b) región próxima al borde.

5.2.4.3 Comportamiento a la corrosión

En el ensayo de niebla salina los tres tipos de muestras presentaron regiones de corrosión general como puede observarse en las Figura 5.63. La morfología del ataque fue diferente en la muestra DLC (S) que en la N+DLC (S) y N+O+DLC (S). En la muestra DLC (S) mostrada en la Fig. 5.63 c se observa que el recubrimiento se desprendió totalmente en las zonas corroídas, en cambio en las muestras N+DLC (S) y N+O+DLC (S), el desprendimiento fue parcial, Figs. 5.63 a y b respectivamente.

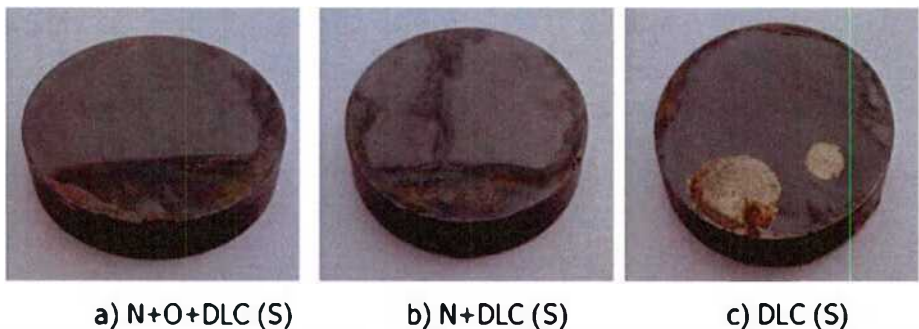


Figura 5.63. Superficie de las muestras recubiertas después del ensayo de niebla salina.

5.2.4.4 Adhesión

La adhesión fue evaluada por el ensayo de Indentación Rockwell C (VDI 3198) con una carga de 150 kg. Las muestras N+O+DLC (S) y N+DLC (S) presentaron una adhesión aceptable, en la primera se observó una pequeña región desprendida alrededor de la indentación y en la segunda no hubo desprendimiento (Figura 5.64). En la muestra DLC (S) la zona de desprendimiento fue mayor y se observan pequeñas fisuras radiales.

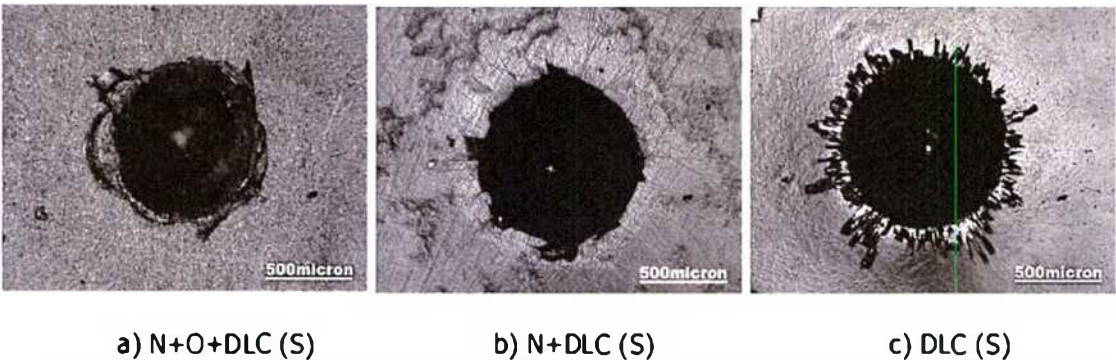


Figura 5.64. Micrografías ópticas de las muestras después de la Indentación Rockwell C.

Las indentaciones también se observaron con el SEM, pudiendo distinguirse en la muestra N+O+DLC (S) de la Figura 5.65 a una pequeña región de desprendimiento, en la muestra N+DLC (S) sólo algunas fisuras radiales y en la muestra DLC (S) una zona de desprendimiento mayor alrededor de la indentación, Figuras 5.65 b y c.

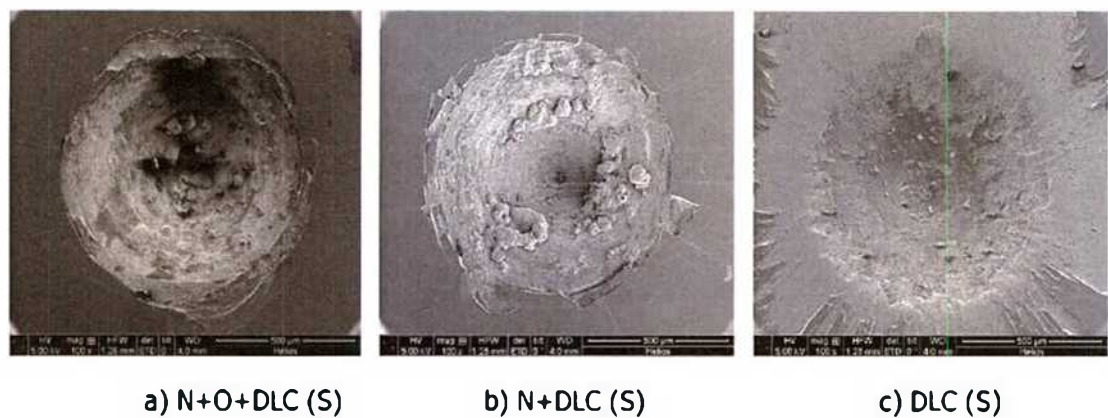


Figura 5.65. Fotos SEM de las muestras después de la Indentación Rockwell C.

También se realizaron Scratch Tests con carga constante de 35 N, con una punta de carburo de tungsteno. La N+DLC (S) tuvo mejor adhesión que las otras muestras, presentando sólo una pequeña región de desprendimiento en los bordes de la huella. En las otras dos, la adhesión resultó no aceptable.

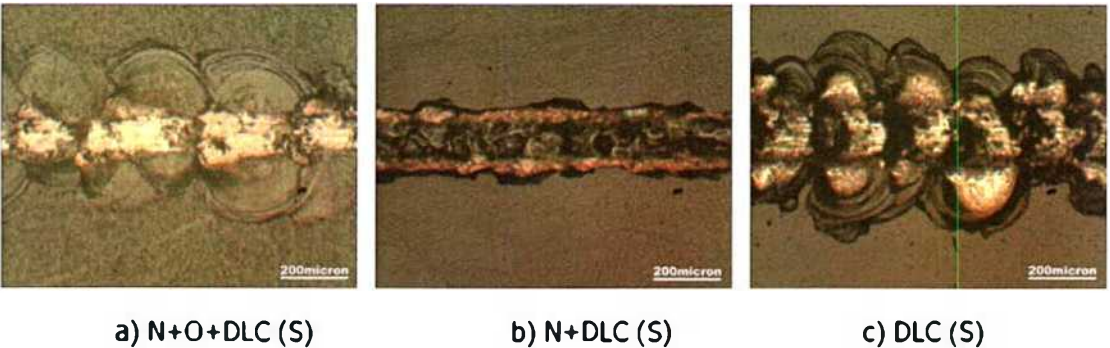


Figura 5.66. Micrografías ópticas de las huellas de Scratch Test para las diferentes muestras.

En las muestras N+O+DLC (S) y DLC (S) mostradas en las Figuras 5.66 a y c, puede considerarse que el recubrimiento falló por pandeo (buckling failure) como resultado de las tensiones compresivas generadas por el avance del indentador. La energía elástica de deformación acumulada en el material produce una falla adhesiva del recubrimiento frente al indentador, y luego una falla cohesiva en el recubrimiento en la dirección perpendicular a la dirección de movimiento del mismo, que propaga en el límite entre las regiones adheridas y no adheridas del recubrimiento en forma de arco. Cada fractura produce una liberación de energía de deformación elástica acumulada en el material, como resultado del avance del indentador. Al continuar avanzando el indentador, se produce una nueva acumulación de energía elástica hasta que se produce una nueva falla. A su vez el recubrimiento separado del sustrato frente al indentador es apisonado (astillado) por el mismo y experimenta múltiples fracturas, quedando en parte en la huella del scratch [67], [212], [247].

5.2.4.5 Discusión de los resultados

Este film con alto contenido de hidrógeno, alta relación I_D/I_G , y baja dureza, en comparación con otros recubrimientos tipo diamante que alcanzan entre 20 y 25 GPa, presentó un buen comportamiento frente al desgaste, independientemente del

pretratamiento. Con respecto a la adhesión, los ensayos de indentación mostraron que con tratamiento previo de nitruración u oxidación, más nitruración, presentaron una adhesión aceptable. Esto podría deberse a que en este tipo de ensayo se produce una deformación debajo de la región de contacto con el indentador que la capa nitrurada dura y resistente pudo soportar mejor que el acero sin tratamiento [236].

En el Scratch Test, el mejor comportamiento lo presentó la muestra nitrurada, puede deberse a que la capa nitrurada permite reducir tensiones y otorga un perfil de transición gradual de dureza. Si bien se considera que la capa de compuestos dura y frágil afecta la adhesión, en el caso del DLC hay algunos autores que han determinado que la presencia de nitruros de cromo podría mejorar la adhesión, debido a la unión que se produce entre el carbono y cromo formando carburos de cromo antes de la nucleación y crecimiento del film [153]. La capa oxidada no produjo mejora en la adhesión debido a que no se logró una capa única de magnetita, sino una capa bifásica de magnetita y hematita, lo cual la hace frágil, porosa y rugosa [248], [249].

Puede concluirse de los resultados, que el recubrimiento DLC permite mejorar las propiedades mecánicas del acero independientemente del tratamiento previo a la deposición del recubrimiento, además presenta bajo coeficiente de fricción. Sin embargo, sólo con el tratamiento de nitruración previo a la deposición del recubrimiento, se produce una adhesión aceptable. Con respecto al comportamiento a la corrosión, su resistencia está estrechamente vinculada a la presencia de defectos, éstos son sitios propicios para el inicio del proceso corrosivo, como para la penetración del medio corrosivo hacia el interior del material y el comienzo de corrosión por rendijas.

5.2.5 AISI 316L nitrurado y recubierto con DLC soft

En este grupo de muestras se compararon los recubrimientos DLC soft tipo a:C-H-Si depositados sobre acero inoxidable austenítico nitrurado a baja temperatura (muestras denominadas N (BT)+DLC (S)) y sin nitrurar (muestras denominadas DLC (S)). En este caso, la condición de nitruración fue diferente a la presentada en el conjunto de resultados anteriores, ya que se llevó a cabo a menor temperatura y menor porcentaje de nitrógeno, según se detalló en la parte experimental, Tabla 4.4, condición 2.

5.2.5.1 Caracterización de la superficie

El recubrimiento se analizó por EDS y en la muestra DLC (S) se detectó C y Si, ambos elementos corresponden al film de a:C-H-Si (Figura 5.67).

También se analizaron los recubrimientos por espectroscopía Raman, los espectros presentaron un fondo elevado, lo cual indica que son muy hidrogenados. Como se mencionó anteriormente para calcular el porcentaje de hidrógeno se ajusta una recta al fondo del espectro, en este caso el ajuste lineal no resulta bueno y consecuentemente el método no es adecuado. Si se usara este método, el porcentaje de hidrógeno daría aproximadamente un 50,2%, pero estrictamente, por lo anteriormente mencionado, lo único que se podría indicar es que el contenido de hidrógeno es mayor que el 45% valor aproximadamente hasta el cual el método es válido [185], [198].

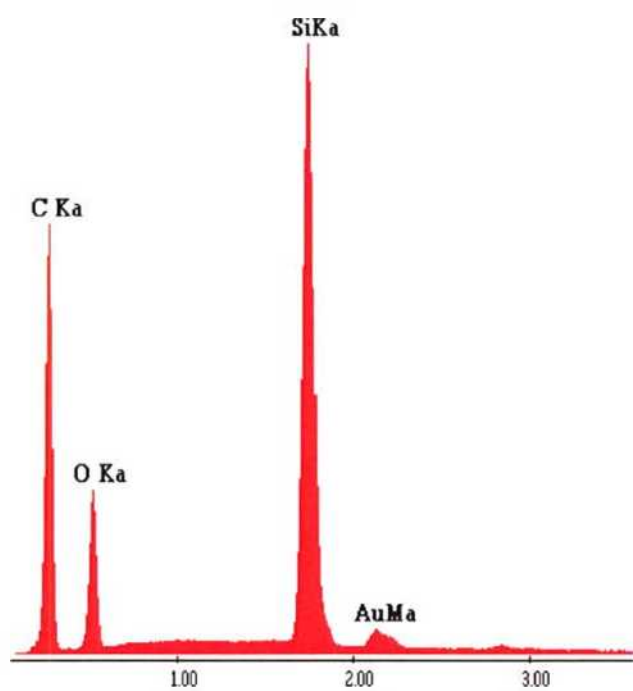


Figura 5.67. Espectro EDS de la muestra DLC (S).

Los espectros se ajustaron con dos gaussianas correspondientes a las bandas D y G en las posiciones indicadas en la Figura 5.68, en la cual sólo se presentan las gaussianas de ajuste debido a que, cómo se mencionó anteriormente, el fondo resultó muy alto, entonces no es posible representar en un mismo gráfico el espectro original y las gaussianas de ajuste correspondientes a las bandas D y G. La relación de intensidades I_D/I_G fue de 1,26, lo cual indica que tiene una baja proporción de uniones sp^3 C-C según el modelo de tres etapas propuesto por Ferrari et al. [196], [198]. Además, teniendo en cuenta la relación I_D/I_G y el ancho de la banda G, puede considerarse que este recubrimiento tiene un tamaño de cluster menor a 2 nm, y que es mayoritariamente amorfo.

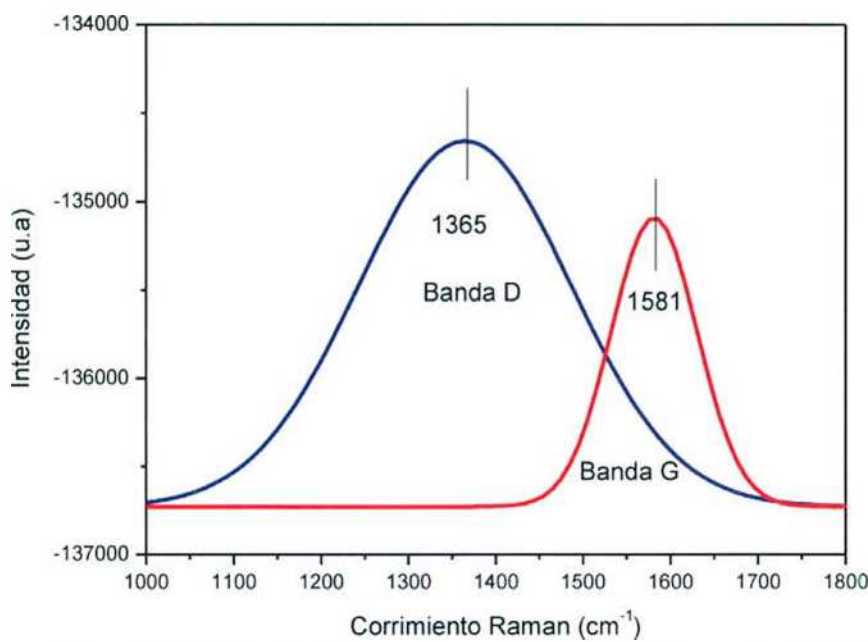


Figura 5.68. Espectro Raman deconvolucionado de la muestra DLC (S).

Con todas las características anteriormente mencionadas se confirma que es un recubrimiento tipo a:C-H-Si con alto contenido de hidrógeno.

En estos recubrimientos también se estimó la densidad de defectos para ambos tipos de muestras. En la Figura 5.69 se presentan los valores obtenidos, donde cada uno de los puntos representa un promedio de tres regiones de una muestra con la magnificación indicada.

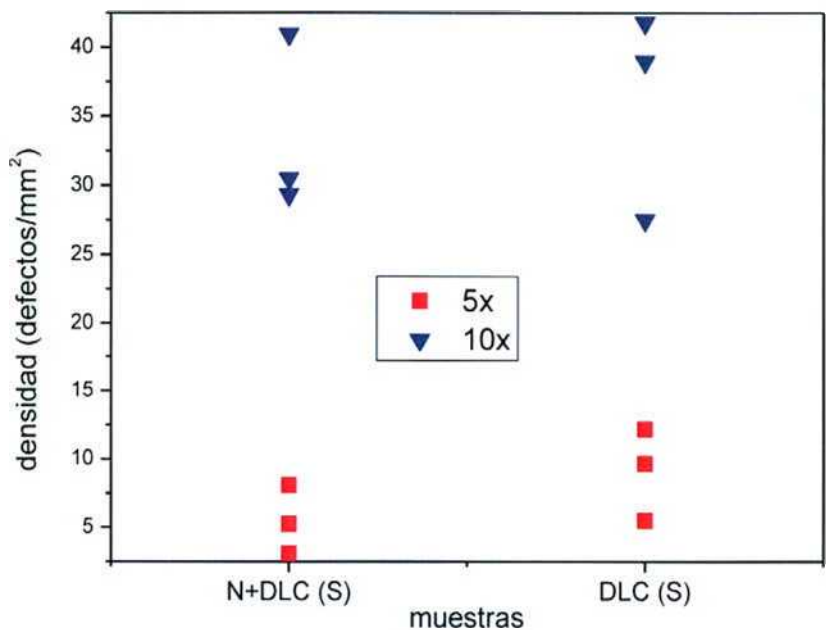
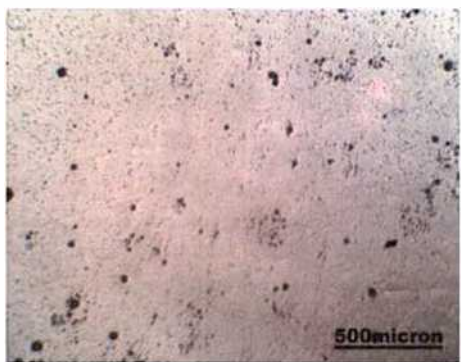
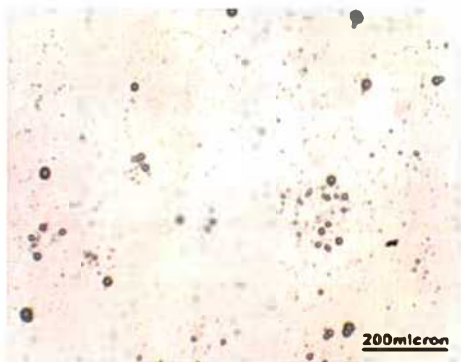


Figura 5.69. Densidad de defectos en la superficie de las muestras DLC (S).

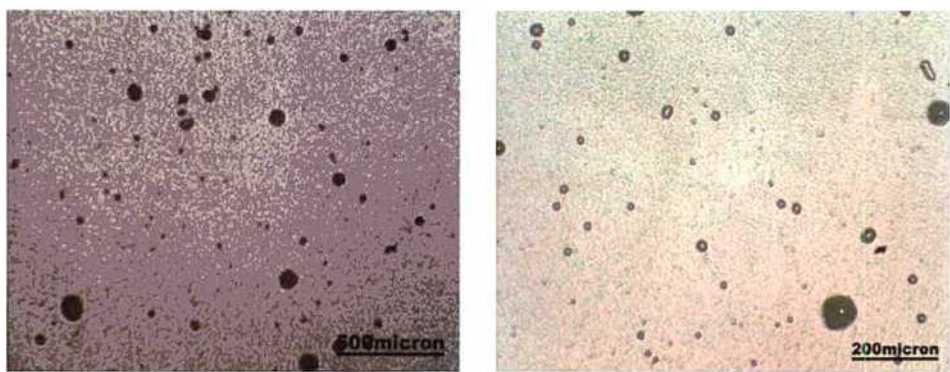
Como puede observarse en la Figura 5.70, la densidad de defectos es mayor en las muestras DLC (S) que en las muestras N (BT)+DLC (S). En la muestra N (BT)+DLC (S) con 50x el diámetro promedio fue de 21 μm (con algunos defectos de mayor diámetro como se observa en la Figura 5.70) y en la muestra DLC (S) fue de 19 μm . Para 50x en la muestra N (BT)+DLC (S) el diámetro de los defectos alcanzó a 70 μm (promedio de los de mayor tamaño) y en la muestra DLC (S) alcanzaron 50 μm de diámetro, es decir, los defectos fueron de menor tamaño pero su densidad fue mayor.



a) muestra DLC (S)



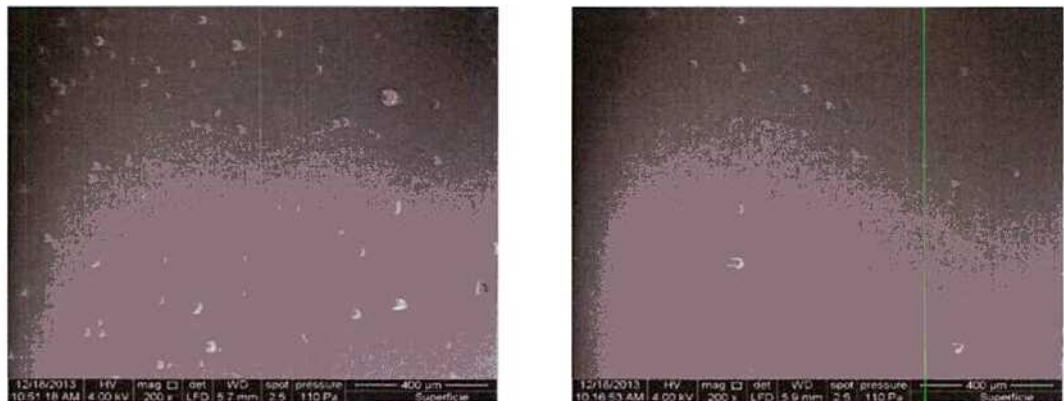
b) misma muestra a mayor aumento



c) muestra N (BT)+DLC (S) d) misma muestra a mayor aumento

Figura 5.70. Micrografías ópticas de las muestras recubiertas donde se muestra la misma zona con dos aumentos diferentes, a) y c) 50x; b) y d) 100x.

También se observó la superficie de ambos tipos de muestra con el SEM (Figura 5.71), donde puede verse que muchos de los defectos son protuberancias, pero no se pudo analizar la estructura transversal dado que podrían tener la forma de un volcán.



a) DLC (S) b) N (BT)+DLC (S)

Figura 5.71. Fotos SEM de la superficie de las muestras.

Los recubrimientos de a:C-H-Si fueron de 25-30 μm de espesor, y presentaron una interfase regular con el sustrato, como puede observarse en la Figura 5.72, correspondiente a la muestra N (BT)+DLC (S).

En la muestra N (BT)+DLC (S) se observó la capa nitrurada con microscopio óptico (Figura 5.73), resultando blanca al atacarla con el reactivo de Marble y con un espesor de 11-12 μm , que corresponde a una solución supersaturada de nitrógeno llamada austenita expandida o fase S, sin regiones oscuras características de la precipitación de nitruros de cromo, y con una interfase bien definida con el sustrato. Este tipo de capa se forma en los aceros inoxidables austeníticos cuando la nitruración se lleva a cabo a baja temperatura, inferior a 420 $^{\circ}\text{C}$, como ha sido reportado por otros autores [15], [16]

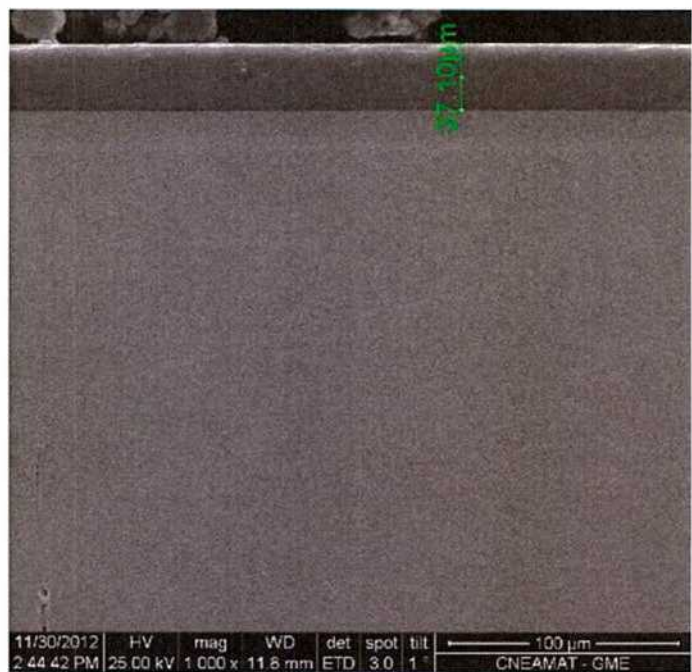


Figura 5.72. Foto SEM de muestra N(BT)+DLC(S).



Figura 5.73. Micrografía óptica de la muestra N (BT)+DLC (S).

Se caracterizaron las muestras por difracción de rayos X con radiación $K\alpha$ -Cu. En la muestra DLC (S) se detectaron los picos de austenita del acero debido a que el recubrimiento es amorfo y transparente a los rayos X, como ya se mencionó. En la muestra N (BT)+DLC (S) se detectaron los picos de la austenita expandida γ_N o fase S (Figura 5.74). Los picos de γ_N aparecen a ángulos 2θ más bajos indicando expansión de la red. Esta expansión no fue isotrópica, alcanzó su valor máximo para la familia de planos (200) de 9,91% con un parámetro de red de 3,88 Å [16], [218]. El parámetro de red de la muestra patrón fue de 3,53 Å, y se calculó a partir de la posición de los picos en la muestra DLC (S), teniendo en cuenta la ley de Bragg y ajustando los puntos con una recta. No se detectó la presencia de nitruros en la muestra N (BT)+DLC (S).

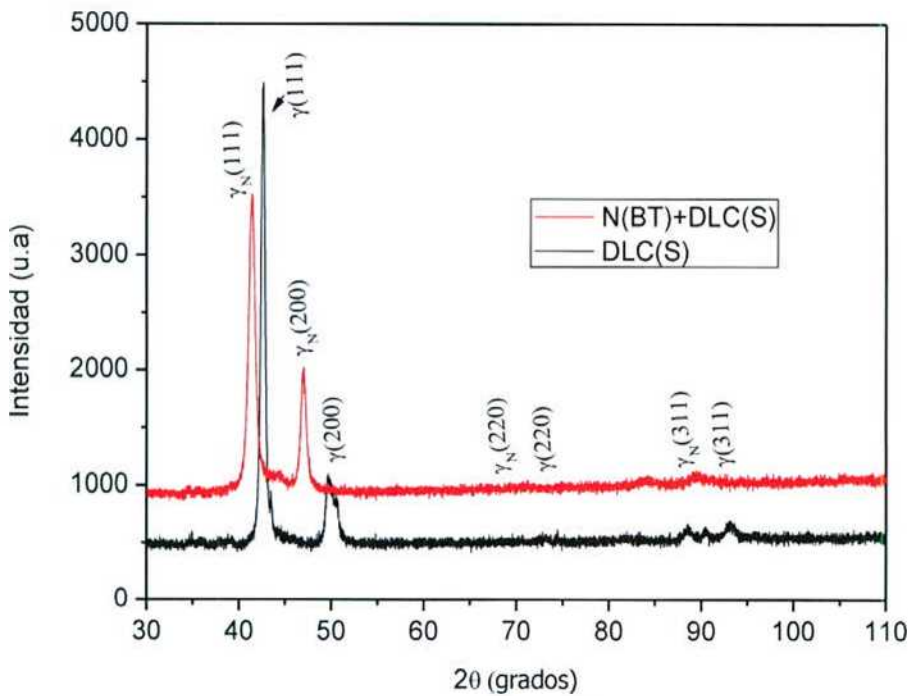


Figura 5.74. Difractogramas de las muestras tratadas.

5.2.5.2 Evaluación de las propiedades mecánicas

Dureza

La dureza del recubrimiento fue de $(6 \pm 0,4)$ GPa medida mediante nanoindentación con punta tipo Berkovich y 9 mN de carga, que corresponde a 610 HV. Este valor de dureza pertenece al recubrimiento, debido a que la profundidad de la impronta no supera el 10% de su espesor [231]. También se determinó el módulo de Young del recubrimiento que resultó de (36 ± 2) GPa. Dado que el recubrimiento es de baja dureza y bajo módulo elástico se trata de un recubrimiento tipo soft [29], [30]. La dureza de la capa nitrurada fue de (686 ± 40) HV_{0,05} medida con indentador Vickers y una carga de 50 g, la cual corresponde a una profundidad de penetración de 1,66 μm , valor supera el 10% del espesor de la capa y, por consiguiente, la dureza medida está influenciada por el sustrato. También se midió con 25 g de carga y se obtuvo una dureza promedio de (800 ± 40) HV_{0,025}. Esta dureza corresponde a la capa nitrurada dado que la profundidad de penetración fue de 1,09 μm , menor al 10% de su espesor. La dureza del acero sin tratamiento fue de (250 ± 30) HV_{0,05}.

Comportamiento al desgaste

Para evaluar el comportamiento tribológico de los recubrimientos se realizaron ensayos de Pin-on-Disk utilizando una bolilla de alúmina como contraparte, una carga de 5 N y una presión hertziana de 0,59 GPa. El valor estable del coeficiente de fricción fue 0,05 para la muestra DLC (S), este valor es más de un orden de magnitud menor si se compara con la muestra sólo nitrurada, Figura 5.75.

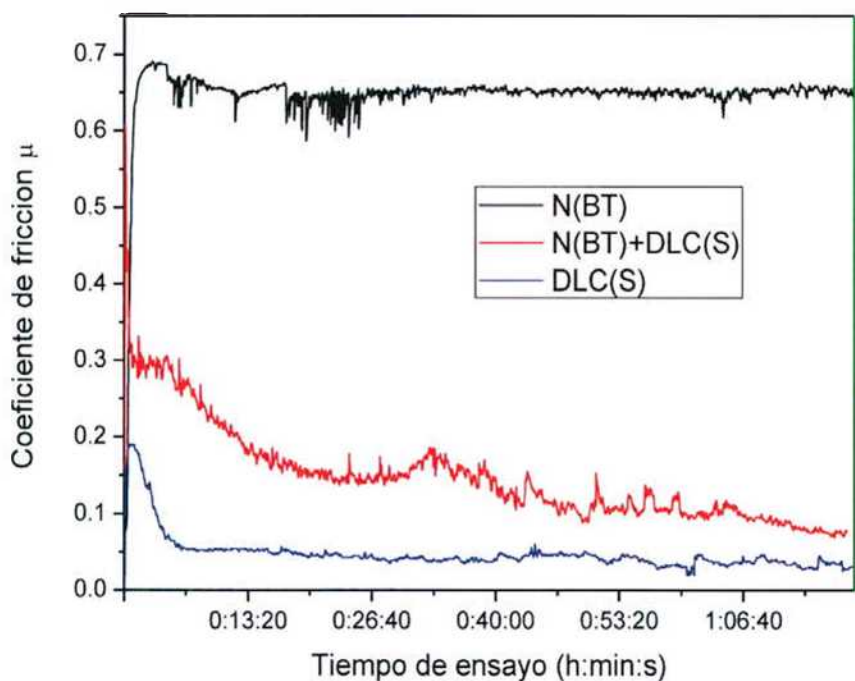


Figura 5.75. Coeficientes de fricción registrados en los ensayos de Pin-on-Disk para las muestras recubiertas comparados con la sólo nitrurada.

Este bajo coeficiente de fricción ha sido reportado en la literatura para este tipo de recubrimientos [28], [29]. En estos ensayos no pudo medirse el volumen desgastado en las muestras recubiertas debido a que la huella no fue detectable por el rugosímetro mecánico. Además, se observaron con el SEM y como puede verse en la Figura 5.76 a y b, el tipo de daño es el mismo en la muestra DLC (S) que en la muestra N (BT)+DLC (S), en ambos casos existen regiones donde parte del recubrimiento se desprendió.

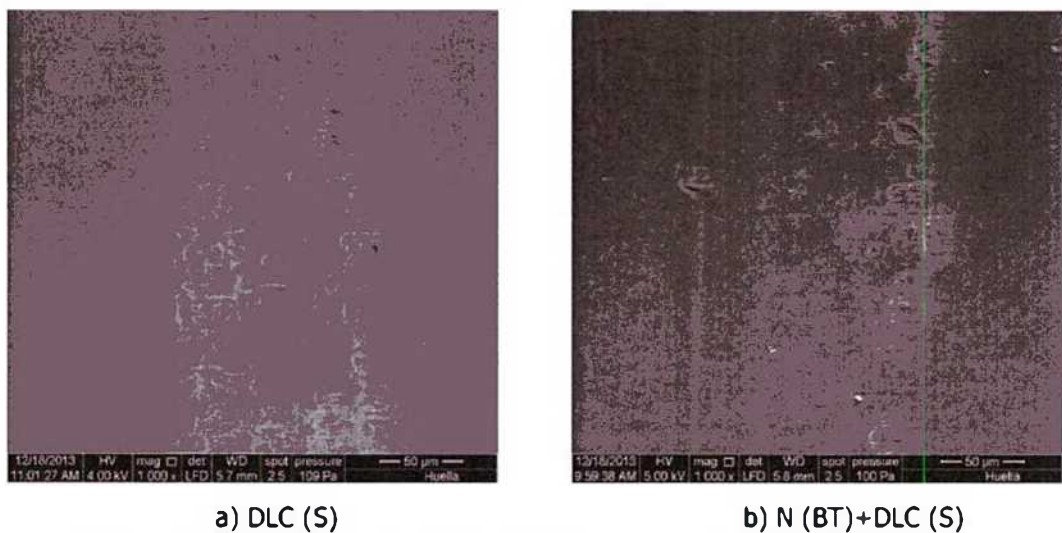


Figura 5.76. Fotos SEM de las huellas de Pin-on-Disk para ambas muestras.

Para evaluar el comportamiento al desgaste se llevaron a cabo ensayos de Pin-on-Disk con una contraparte de AISI 52100 de 1,5 mm de diámetro, 12 N de carga y una presión hertziana de 1,68 GPa. La muestra N (BT)+DLC (S) tuvo una pérdida de volumen más de seis veces menor que la muestra DLC (S). La profundidad de la huella en la muestra N (BT)+DLC (S) fue cuatro veces menor que en la muestra DLC (S) (Figura 5.77 y Tabla 5.8).

También se evaluó la pérdida de volumen en la bolilla como un casquete esférico, midiendo el área de contacto a partir de la observación con el microscopio óptico de la zona ensayada de la bolilla. Como puede observarse en la Tabla 5.8 la pérdida de volumen en la bolilla resultó más de cuatro veces mayor que la pérdida de volumen en el recubrimiento en la muestra N (BT)+DLC (S). En la muestra DLC (S) la diferencia de pérdida de volumen entre la bolilla y la muestra fue aproximadamente del 25%.

El desgaste de la contraparte podría estar vinculado a la rugosidad superficial y la presión de contacto, la cual está determinada por la dureza del sustrato como ha sido reportado por otros autores [246], [250], [251]. Además, es posible que las partículas de desgaste generadas durante el ensayo, queden atrapadas en el contacto produciendo una mayor tasa de desgaste en la bolilla debido a que la presión de contacto cambia durante el ensayo, al modificarse el área de contacto [251].

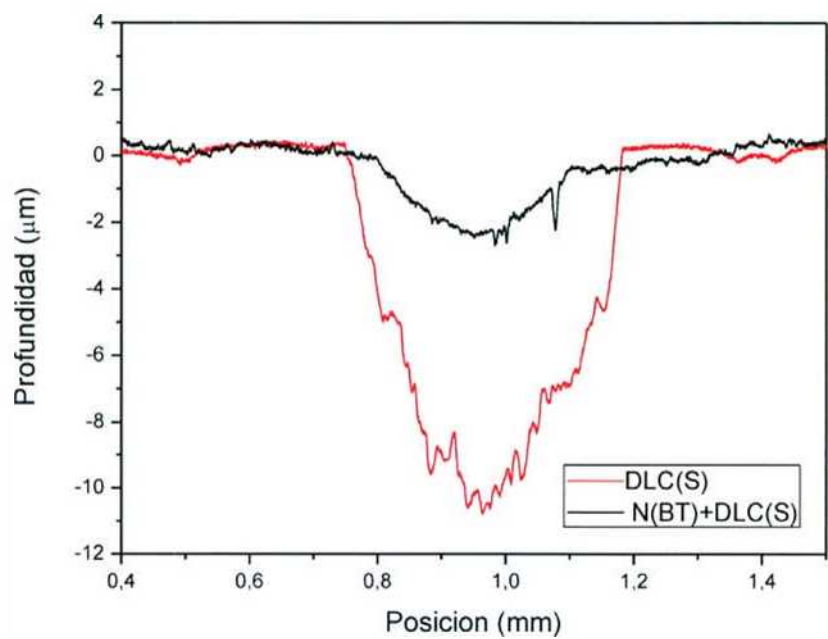


Figura 5.77. Perfiles de las huellas del ensayo de Pin-on-Disk.

Tabla 5.8. Resultados del ensayo de Pin-on-Disk de las muestras recubiertas con DLC (S).

Muestras	Ra (μm)	Coefic. de fricción	Prof. (μm)	Volumen desgastado ×10 ⁻³ (mm ³)	Volumen desgastado de la bolilla ×10 ⁻³ (mm ³)
N (BT)+DLC (S)	0,149 ± 0,018	0,182	2,2	18,5	82,8
DLC (S)	0,118 ± 0,015	0,259	9,1	124,1	101,5

También se midió el coeficiente de fricción y se puede observar que la muestra N (BT)+DLC (S) tuvo menor coeficiente de fricción que la muestra DLC (S) (Figura 5.78), aunque en ambos casos, los valores están en el rango de los coeficientes de fricción que han sido reportado para este tipo de recubrimientos por otros autores [28], [29].

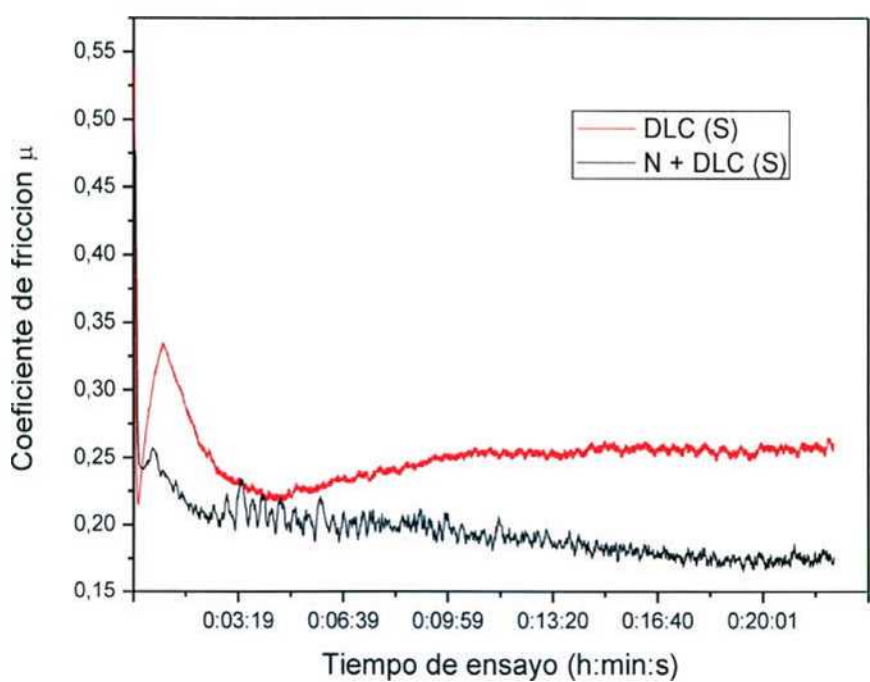


Figura 5.78. Coeficientes de fricción registrados en las pruebas de Pin-on-Disk para las dos muestras.

Con respecto a la morfología de la huella (Figura 5.79) puede observarse que el daño fue menor en la muestra N (BT)+DLC (S) que en la muestra DLC (S), en ambas se observan surcos en la dirección de deslizamiento de la bolilla y partículas de desgaste (partículas de tercer cuerpo) en la huella [251], [252]. En la muestra N (BT)+DLC (S) se puede observar una región pulida a los costados de la huella [251].

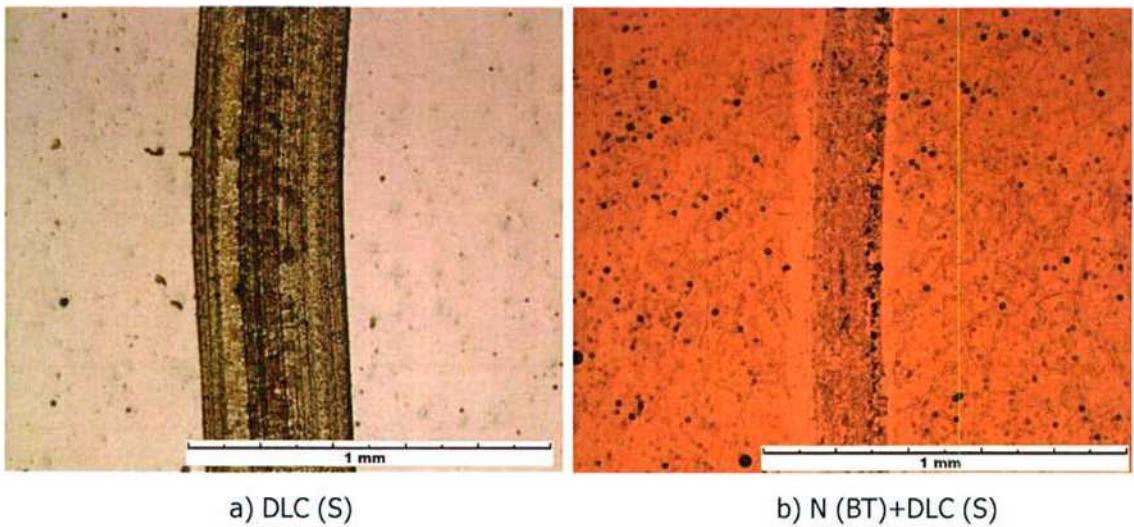


Figura 5.79. Micrografías ópticas de la huella de Pin-on-Disk de las muestras.

Desgaste abrasivo

También se evaluó el comportamiento al desgaste abrasivo con ensayos según norma ASTM G95 con 4,5 kg de carga y 8 minutos de duración, no se detectó pérdida de masa en ninguna de las dos muestras o estuvo dentro del error de medición y las huellas resultaron casi indetectables como puede observarse en las Figuras 5.80 a y b.

También se observaron las huellas con SEM (Figura 5.81) y se detectaron surcos muy suaves en la dirección del movimiento de las partículas de arena que fueron utilizadas como abrasivo, en ambas muestras.

El comportamiento al desgaste abrasivo está vinculado no sólo a la dureza del recubrimiento sino al módulo elástico o resistencia a la deformación. El cociente entre dureza y módulo de Young (H/E) da una indicación de la resistencia a la deformación plástica, es el llamado índice de plasticidad, el cual es ampliamente citado como medida en la determinación del límite del comportamiento elástico en una superficie de contacto. En este caso la relación H/E da 0,16 el cual está dentro de los valores indicados para recubrimientos a-C:H, aunque vale aclarar que este recubrimiento tiene dureza y módulo elástico menores que los reportados por otros autores [29], [253]. Además, estos recubrimientos debido a las propiedades anteriormente mencionadas, tienen habilidades para recuperar parte de la deformación que se produce durante estos ensayos por rayados dúctiles [29].

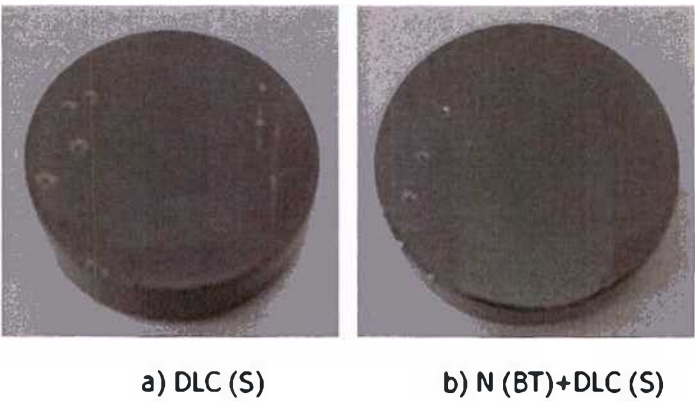


Figura 5.80. Fotos de las huellas de desgaste abrasivo.

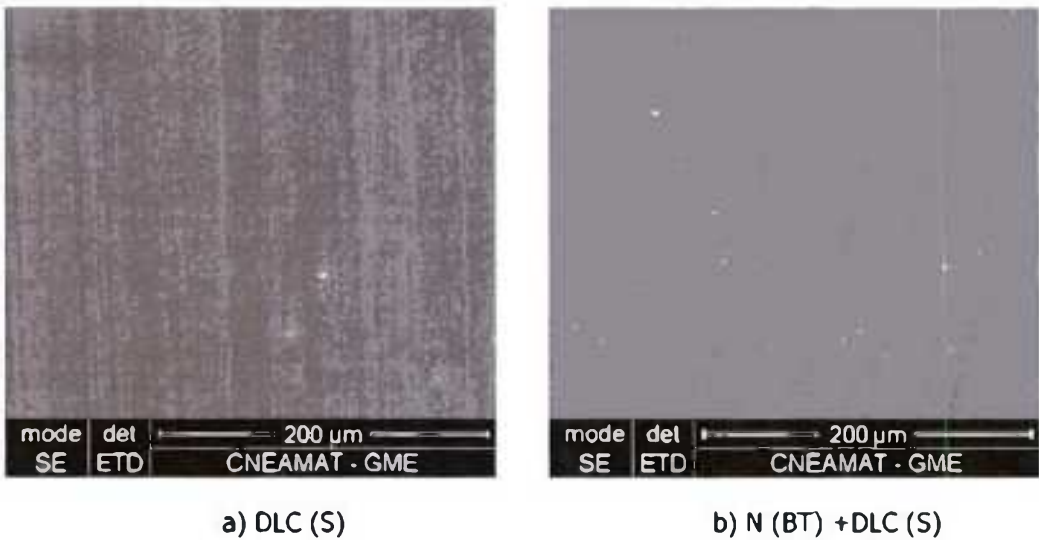


Figura 5.81. Fotos SEM de las huellas de desgaste abrasivo.

Cabe destacar que este comportamiento implica un mejoramiento notable con respecto a la muestra sólo nitrurada, la cual disminuye la pérdida de masa con respecto a la muestra patrón en un 50% aproximadamente, como ha sido reportado en trabajos previos del Grupo de Ingeniería de Superficies (FRCU-UTN) [254].

5.2.5.3 Comportamiento a la corrosión

El comportamiento a la corrosión de los recubrimientos fue evaluado por medio de un ataque con el reactivo de Marble durante 1 minuto y se mostró químicamente inerte, no presentó ataque. También se realizó el ensayo de la gota de CuSO_4 y después de 6 minutos no depositó.

Con respecto a la corrosión en niebla salina, la muestra N (BT)+DLC (S) no presentó ni corrosión general ni localizada (Figura 5.82 a). En cambio, la muestra DLC (S) presentó corrosión general, lo que produjo el desprendimiento total del recubrimiento.

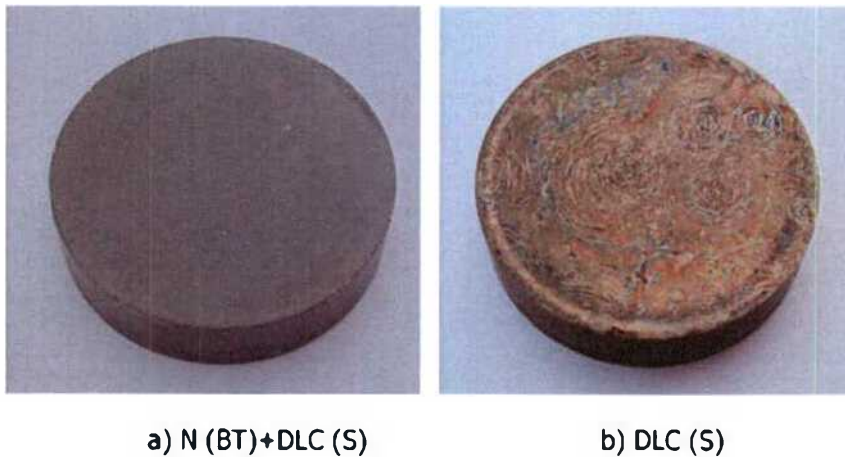


Figura 5.82. Fotos de la superficie de las muestras después del ensayo de niebla salina.

Como se mencionó en el punto 5.2.5.1, la muestra DLC (S) presenta una densidad de defectos mayor que la muestra N (BT)+DLC (S), lo que podría explicar el comportamiento a la corrosión, dado que los defectos actúan como sitios propicios para el inicio de la corrosión y la penetración del medio corrosivo hacia el interior del acero.

Se realizaron ensayos electroquímicos en los cuales no hubo un comportamiento regular o repetitivo en diferentes zonas de una misma muestra. Existieron puntos donde se superó el alcance de tensión del equipo y no se detectó corriente, y otras zonas donde hubo un aumento en la densidad de corriente, aunque se mantuvo en un nivel muy bajo, como se muestra en la Figura 5.83.

Este aumento de densidad de corriente pudo deberse a la presencia de defectos en el recubrimiento en la zona en contacto con la solución. Los valores de densidad de corriente fueron del mismo orden que los reportados en la literatura para recubrimientos DLC, el potencial de corrosión fue un poco más alto pero la diferencia de potencial que soportó el recubrimiento hasta producirse un aumento en la densidad de corriente fue mayor que lo indicado por otros autores [178], [255]–[259].

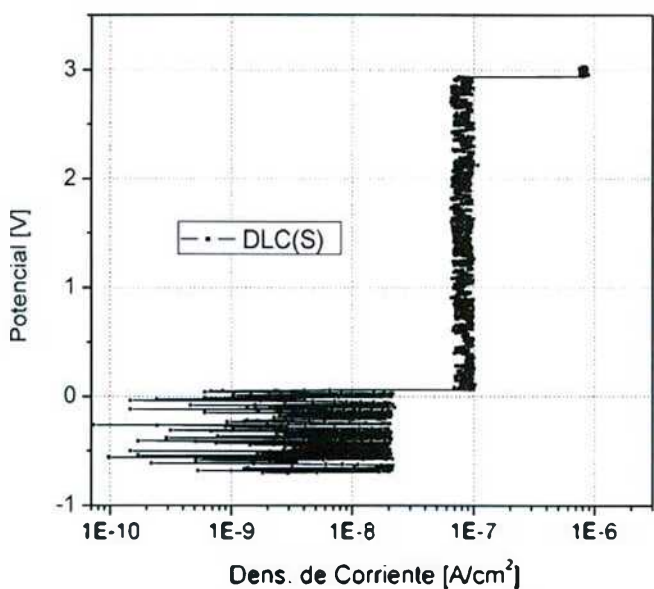


Figura 5.83. Curvas de ensayos electroquímicos para la muestra DLC (S).

Vale aclarar que este comportamiento resulta mejor que el del acero patrón o el acero nitrurado, como se muestra en la Figura 5.84. Si bien el potencial de corrosión de la muestra recubierta es más negativo que en las demás muestras, la densidad de corriente es más de un orden de magnitud menor, y el potencial de ruptura y la diferencia de potencial que soporta sin que se produzca un aumento en la densidad de corriente es más de cuatro veces mayor.

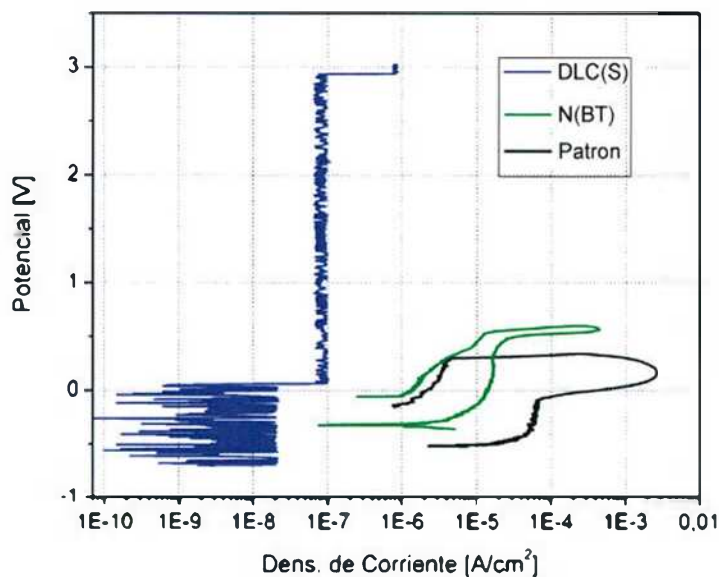


Figura 5.84. Curvas de ensayos electroquímicos para las distintas muestras.

El comportamiento a la corrosión de este tipo de recubrimientos está influenciado por distintos factores y requiere un estudio específico. La resistencia a la corrosión está vinculada a la densidad de defectos (la porosidad) y ésta depende de las condiciones de deposición, del tipo de uniones y características que presente el recubrimiento, del espesor, del contenido de hidrógeno y de silicio [258], [260], [261].

Algunos autores han reportado que la incorporación de Si en los recubrimientos de carbono amorfo hidrogenado mejora las propiedades anticorrosivas (de barrera) y aumenta la resistencia a la transferencia de carga. Las bajas tensiones internas de los recubrimientos DLC (S) que contienen Si y el aumento de la cantidad de uniones sp^3 influyen en la alta performance anticorrosiva de estos recubrimientos. Se ha reportado que cuando aumenta el contenido de Si se forma una capa de óxido sobre el recubrimiento que es aislante y que lo protege del medio corrosivo [260], [262], [263].

Otros investigadores han señalado que cuando el contenido de Si aumenta, los recubrimientos de carbono amorfo hidrogenado se vuelven menos compactos, la densidad de defectos (huecos o "voids") aumenta por la sustitución de las uniones C-C, por las uniones más débiles de Si-C, en la formación de la red amorfa del film, haciéndose independiente del contenido de Si para valores mayores al 50% [264].

Con respecto a los resultados anteriormente presentados, hace falta realizar estudios más detallados y diseñar o ajustar el método electroquímico para evaluar el comportamiento a la corrosión de este recubrimiento en forma adecuada, considerando que en ausencia de defectos se comporta como aislante.

5.2.5.4 Adhesión

Se evaluó la adhesión por el método de Scratch Test con carga variable de 5 N/mm, con punta de diamante, un recorrido de 10 mm y con una carga inicial de 1 N. La muestra N (BT)+DLC (S) tuvo mejor adhesión, la carga crítica alcanzó 27,25 N (Figura 5.85 b) y la muestra DLC (S) sólo 16,3 N.



a) DLC (S)



b) N (BT)+DLC (S)

Figura 5.85. Micrografías ópticas de las huellas de Scratch Test.

Las muestras N (BT)+DLC (S) presentaron mayor carga crítica que la muestra DLC (S), esto podría estar vinculado con la dureza del sustrato que es uno de los factores extrínsecos de este ensayo. Cuanto mayor es la dureza del sustrato, mayor es su capacidad de portar el recubrimiento y, en consecuencia, mayor es la carga necesaria para producir una deformación del sistema sustrato-recubrimiento que lleve a la falla del mismo [67].

El espesor del recubrimiento es otro de los factores que influye en la carga crítica, como se observa en la Figura 5.86, incluyendo valores del primer grupo (muestras estudiadas en el punto 5.2.4.3 pero evaluadas por scratch test con carga variable) y otras mediciones que se han realizado en este tipo de recubrimientos.

Como puede observarse, la carga crítica aumenta con el espesor como se ha sido reportado también por otros autores, pero en recubrimientos de menor espesor. Para

recubrimientos de espesor superior a 12 μm , algunos autores han obtenido que la carga crítica se hace constante o independiente del espesor. Otros han registrado que para recubrimientos de hasta 25 μm , la carga crítica aumenta con el espesor, pero que dependiendo del recubrimiento cuando aumenta el espesor, las tensiones internas compresivas resultan más altas, lo cual hace que el aumento de la carga crítica no sea tan notable [67], [265], [266]. En este caso, vale aclarar que hay una tendencia de la carga crítica a aumentar con el espesor independientemente de la dureza y las propiedades (módulo elástico y dureza) diferentes que tienen los recubrimientos presentados en los dos grupos de resultados.

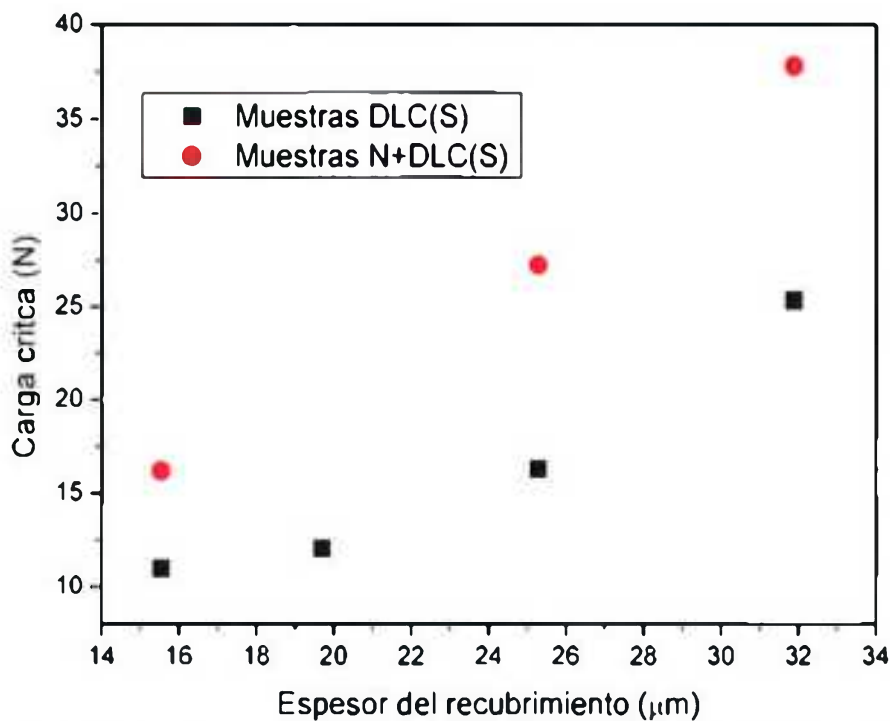


Figura 5.86. Relación entre espesor de recubrimiento y la carga crítica para los diferentes recubrimientos.

5.2.5.5 **Discusión de los resultados**

El recubrimiento resultó con alto contenido de hidrógeno, baja dureza y bajo módulo elástico. En cuanto a la resistencia mecánica, la diferencia de comportamiento entre la muestra N (BT)+DLC (S) y DLC (S) fue notable en los ensayos de Pin-on-Disk con alta carga. La capa nitrurada mejoró la capacidad de soporte de carga del sistema y la resistencia a la deformación, debido al aumento de dureza y rigidez del sustrato con relación a la muestra sin nitrurar [250], [251].

De acuerdo a la teoría hertziana, la distribución de la tensión de corte (τ) versus la profundidad relativa (z/a), donde z es la distancia a la superficie, varía como se observa en la Figura 5.87, mostrando que el máximo se encuentra a una profundidad muy similar al espesor del recubrimiento, 28 μm . Por lo tanto, las propiedades del sustrato, ya sea la capa nitrurada en la muestra N(BT)+DLC (S), o el acero en la muestra DLC (S), podrían explicar la diferencia de comportamiento del recubrimiento en ambas muestras [267], [268].

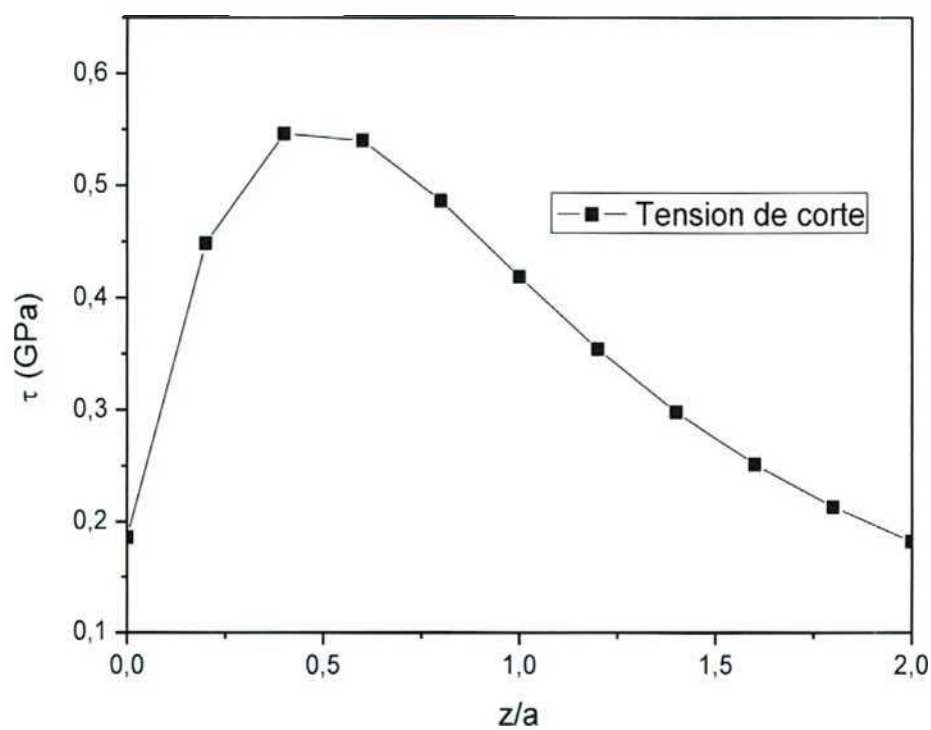


Figura 5.87. Tensión de corte en función de la profundidad (z) con respecto al radio de contacto (a).

Estos recubrimientos presentaron bajo coeficiente de fricción lo cual es característico de los films soft, debido a que disminuye la resistencia al corte, en la componente de fricción debida a la adhesión [29].

En cuanto al desgaste abrasivo no se detectaron diferencias en el comportamiento de ambas muestras, el recubrimiento pudo soportar el ensayo (independientemente del sustrato), es posible que debido a su bajo módulo elástico haya sufrido considerable deformación elástica pero muy poca o casi nada de deformación plástica ya que no se observó una notable deformación permanente en las huellas.

Con respecto a la adhesión, la muestra N (BT)+DLC (S) presentó mejor adhesión en el Scratch Test, lo cual puede ser debido al aumento de la dureza del sustrato y la reducción de tensiones que produce la capa nitrurada.

En cuanto al comportamiento a la corrosión, es posible que el mismo esté vinculado con defectos en la adhesión, que son sitios propicios para el inicio de la corrosión. En la muestra N (BT)+DLC (S) el film no se desprendió y el comportamiento a la corrosión en medio salino fue aceptable.

En base a lo anteriormente mencionado, la nitruración previa a la deposición del recubrimiento mejora, no sólo la adhesión, sino también el comportamiento tribológico y la resistencia a la corrosión.

El sistema dúplex (capa nitrurada + recubrimiento) tuvo mejor comportamiento tribológico, menor coeficiente de fricción, mejor adhesión y resistencia a la corrosión de tipo atmosférica.

5.2.6 Análisis comparativo de los procesos sobre AISI 316L

En ambos grupos de resultados se evaluaron recubrimientos DLC (S) de tipo a:C-H-Si “gruesos”, de un espesor de alrededor de 20 a 30 μm , con alto contenido de hidrógeno y alta relación de I_D/I_G . En el primer conjunto de resultados el coeficiente de fricción estuvo vinculado principalmente a la rugosidad, pues durante los ensayos se produjo sólo una suavización de la misma [245].

En los recubrimientos del segundo grupo con dureza y módulo elástico menor que los del primer grupo, el coeficiente de fricción se reduce dado que considerando la teoría de adhesión, la fuerza de fricción F es el producto del área real de contacto (A) y la resistencia al corte de estas uniones (τ), $F = A \cdot \tau$. En este caso τ es pequeño porque el recubrimiento es blando y A se hace pequeña si el sustrato es duro, por lo tanto, el coeficiente de fricción es bajo. La influencia del sustrato de acero endurecido fue más notable en el segundo grupo de resultados con ensayos más severos, la muestra N (BT)+DLC (S) tuvo coeficiente de fricción más bajo. Esto puede explicarse teniendo en cuenta la relación anterior, debido a que el acero nitrurado reduce aún más el área de contacto, con relación al acero sin tratar [29], [84]. Además, en cuanto al desgaste, los recubrimientos soft reducen las tensiones de tracción originadas durante el deslizamiento, que contribuyen a la formación de fisuras por debajo de la superficie y, subsecuentemente, a un desgaste severo [84].

Con respecto a la adhesión, en ambos casos e independientemente de las características, la capa nitrurada mejoró la adhesión, pues permite endurecer el sustrato y reducir tensiones entre el sustrato y el recubrimiento. Además, la carga crítica está influenciada por el espesor del recubrimiento; dado que en este caso los de mayor espesor tuvieron mayor carga crítica, es posible que la presencia de silicio contribuya a reducir las tensiones internas del recubrimiento y soportar altas cargas antes de fallar. El aumento de la carga crítica con el espesor del recubrimiento puede ser atribuido a que un recubrimiento de mayor espesor, requiere una carga mayor para alcanzar el grado de deformación y las tensiones que producen su falla en la adherencia [67], [267].

Con respecto al comportamiento a la corrosión los recubrimientos resultan inertes mientras no se presenten defectos en la adhesión que sean sitios propicios para el inicio de corrosión que lleven al desprendimiento del recubrimiento y posterior ataque generalizado de la superficie expuesta al medio corrosivo.

Los recubrimientos tipo soft del segundo grupo combinan baja dureza, bajo módulo elástico, alto espesor y altas cargas críticas, propiedades que no han sido reportadas en la literatura en un mismo recubrimiento y, sobre sustratos metálicos, tienen algunas características y propiedades similares a los recubrimientos depositados sobre sustratos poliméricos [228], [234].

De los resultados anteriormente presentados puede concluirse que, el recubrimiento presenta buen comportamiento mecánico y bajo coeficiente de fricción, independientemente de su dureza superficial y del tratamiento previo a la deposición del recubrimiento. Sólo en condiciones de ensayo con presiones hertzianas altas, la influencia del sustrato resulta mayor. Está claro que el tratamiento de nitruración previo a la deposición del recubrimiento mejora su adhesión.

5.2.7 Acero Corrax® nitrurado y recubierto con SiO_xN_y

El acero inoxidable endurecible por precipitación Corrax® fue recubierto con oxinitruro de silicio (SiO_xN_y) por PACVD. Se comparó la deposición del film sobre el acero sólo envejecido (muestra denominada recubierta, R) y sobre el acero previamente nitrurado

(muestra denominada dúplex, D), se evaluó el comportamiento al desgaste, a la corrosión y la adhesión en ambos casos.

5.2.7.1 Caracterización de la superficie

Los recubrimientos depositados por PACVD a baja temperatura y baja energía son conocidos por ser amorfos y no estequiométricos, debido a que la movilidad de las especies absorbidas es relativamente baja y hace difícil su migración a sitios más energéticos, donde se pueda producir la nucleación [25].

Los recubrimientos se caracterizaron por EDS y se detectó la señal de silicio, pero también la señal de hierro, debido a que el recubrimiento es delgado, del orden de $1,5\ \mu\text{m}$ (Figura 5.88).

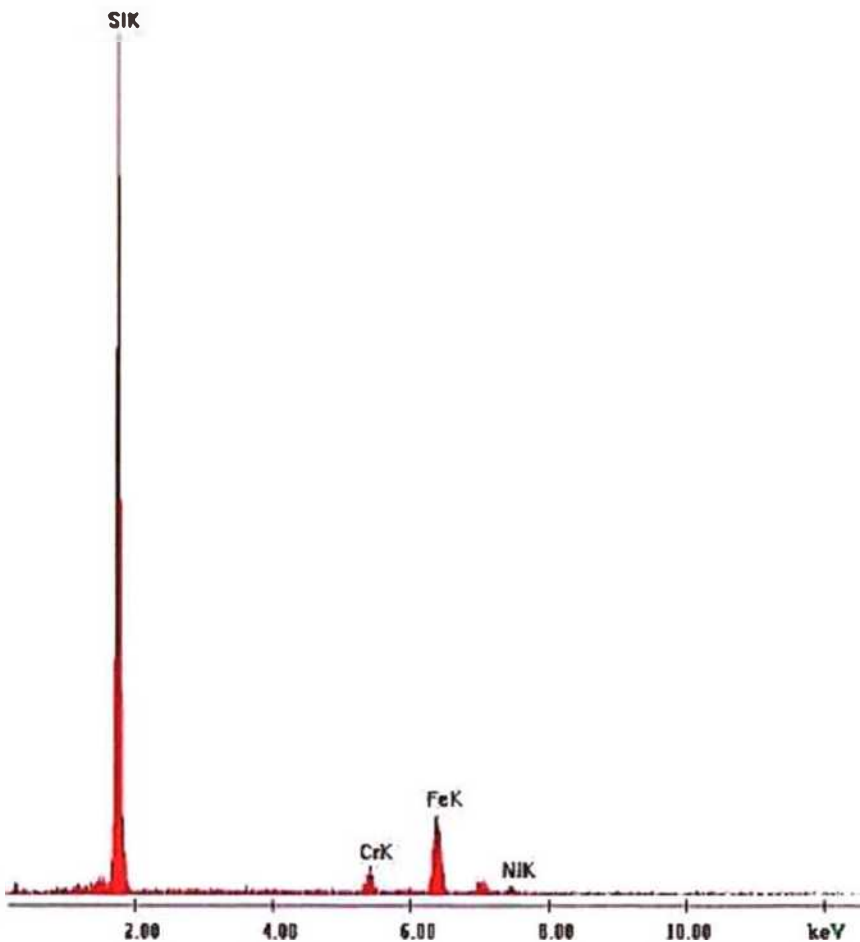


Figura 5.88. Espectro EDS del recubrimiento de oxinitruro de silicio.

Los recubrimientos también se caracterizaron por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). En el espectro se detectaron picos correspondientes a compuestos de silicio, el pico de Si-N está a $840\ \text{cm}^{-1}$, lo cual fue observado por otros autores en films de SiN_x [269]. El pico de óxido de silicio fue encontrado a $900\ \text{cm}^{-1}$, el que podría haber sido formado como producto de la contaminación de la cámara de trabajo con oxígeno (Figura 5.89). Además, se detectó a $2390\ \text{cm}^{-1}$, el pico correspondiente a Si-H. Estos resultados indican que el film es un oxinitruro de silicio hidrogenado amorfo ($\text{a-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$), con una estructura típica formada por uniones aleatorias (random) de Si-O y Si-N [270].

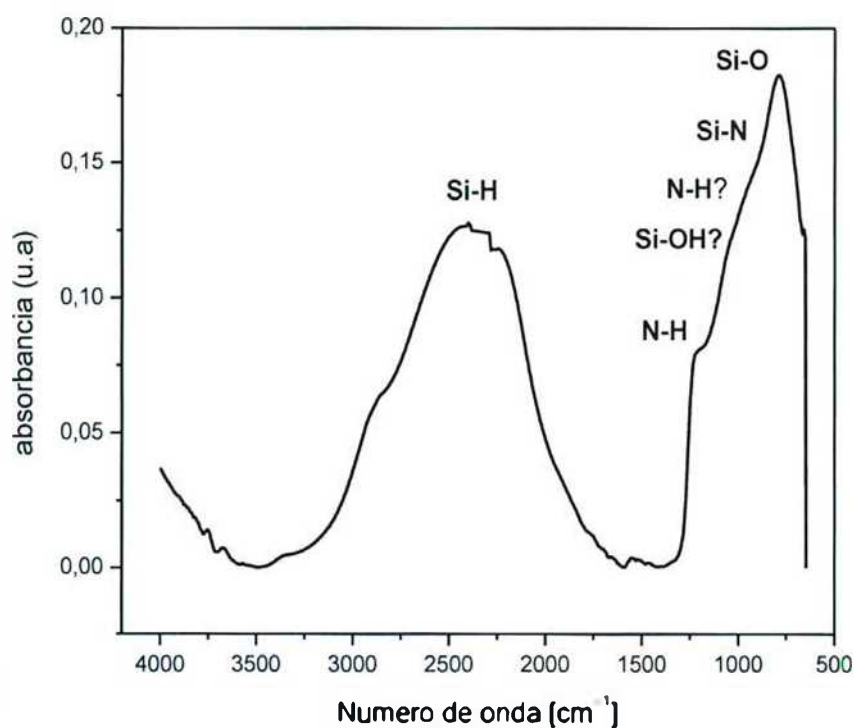


Figura 5.89. Espectro FTIR del recubrimiento.

El recubrimiento, tanto en la muestra sólo recubierta como en la dúplex, alcanzó un espesor de 1,47 μm con una interfase regular con el sustrato como puede observarse en la Figura 5.90.

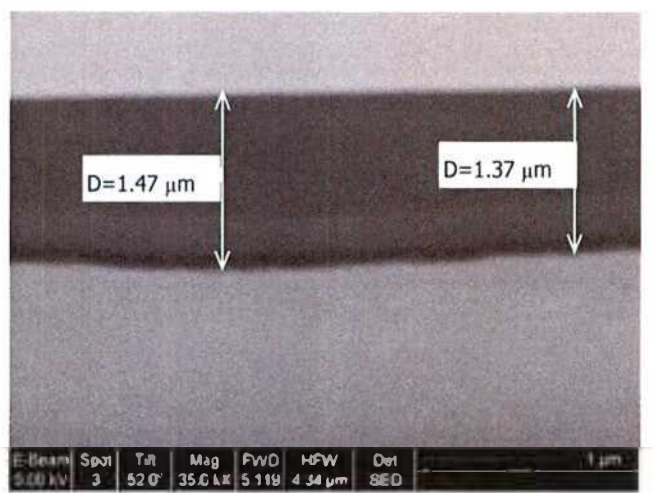


Figura 5.90. Imagen SEM-FIB de la muestra recubierta.

La zona nitrurada se observó con microscopio óptico, donde se distingue una capa blanca de 14 μm de espesor, denominada así por el color que presenta al atacarla con el reactivo de Vilella en el análisis metalográfico, y que corresponde a una solución supersaturada de nitrógeno, seguida por una zona de difusión de nitrógeno en la matriz martensítica (Figura 5.91). Este tipo de capa se forma cuando la nitruración se

lleva a cabo a baja temperatura, bajo porcentaje de nitrógeno y tiempos de tratamiento de 10 horas, como ha sido reportado en la literatura [131], [133].

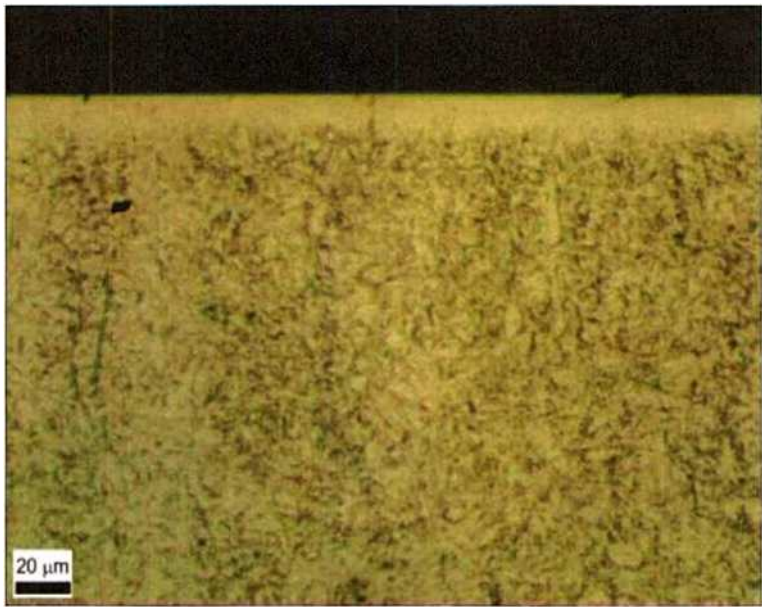


Figura 5.91. Micrografía óptica de la capa nitrurada en el acero Corrax®.

También se analizó la capa nitrurada con SIMS, y se pudo observar una alta concentración de nitrógeno en los primeros micrones, Figura 5.92, que va disminuyendo con la profundidad. Esto confirma que cerca de la superficie se forma una solución supersaturada de nitrógeno y, posteriormente, hay una zona de difusión que corresponde a nitrógeno en solución, pero en menor concentración.

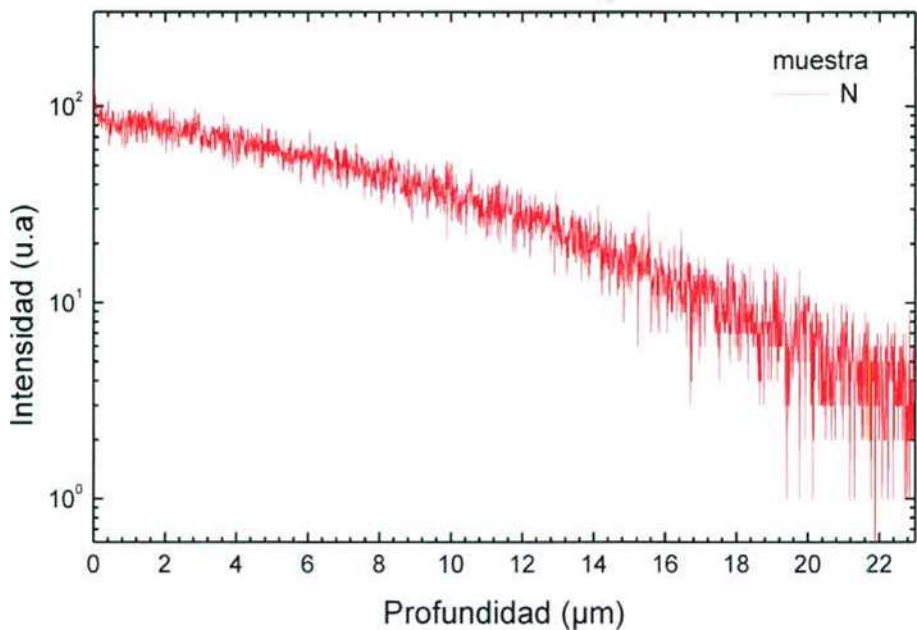


Figura 5.92. Perfil SIMS de la capa nitrurada en el acero Corrax®.

Las muestras se analizaron por difracción de rayos X con radiación de $K\alpha$ -Cu e incidencia normal cuya profundidad de penetración alcanza como máximo 1,5 μm para

el pico (211) teniendo en cuenta los coeficientes de absorción y la composición del acero [189]. En la muestra R, sólo los picos de α (martensita) y de γ (austenita retenida) del acero endurecible por precipitación Corrax[®] sólo envejecido fueron identificados en el difractograma, debido a que el film es amorfo y transparente a los rayos X. En la muestra D se detectaron los picos α_N , que corresponden a la solución sólida supersaturada de nitrógeno de la martensita, llamada martensita expandida, y picos de γ_N de la austenita retenida, que se convirtió en austenita retenida expandida después de la nitruración [20], [123], [131]. Los picos α_N en la muestra D están corridos hacia ángulos 2θ más bajos con respecto a los picos de la martensita α de la muestra sólo envejecida, lo cual indicaría una expansión de la red y además son más anchos lo cual indica la presencia de defectos y tensiones en la red que se generan durante la nitruración [125], [131]. A partir de la posición de los picos en los difractogramas de la Figura 5.93 se pudo calcular la expansión de la red que no resultó isotrópica y alcanzó el 12,57% cuando se utilizó el pico (110) de la martensita. No se detectaron nitruros, lo cual es esperable cuando el tratamiento se realiza a baja temperatura y con bajo porcentaje de nitrógeno [19], [133].

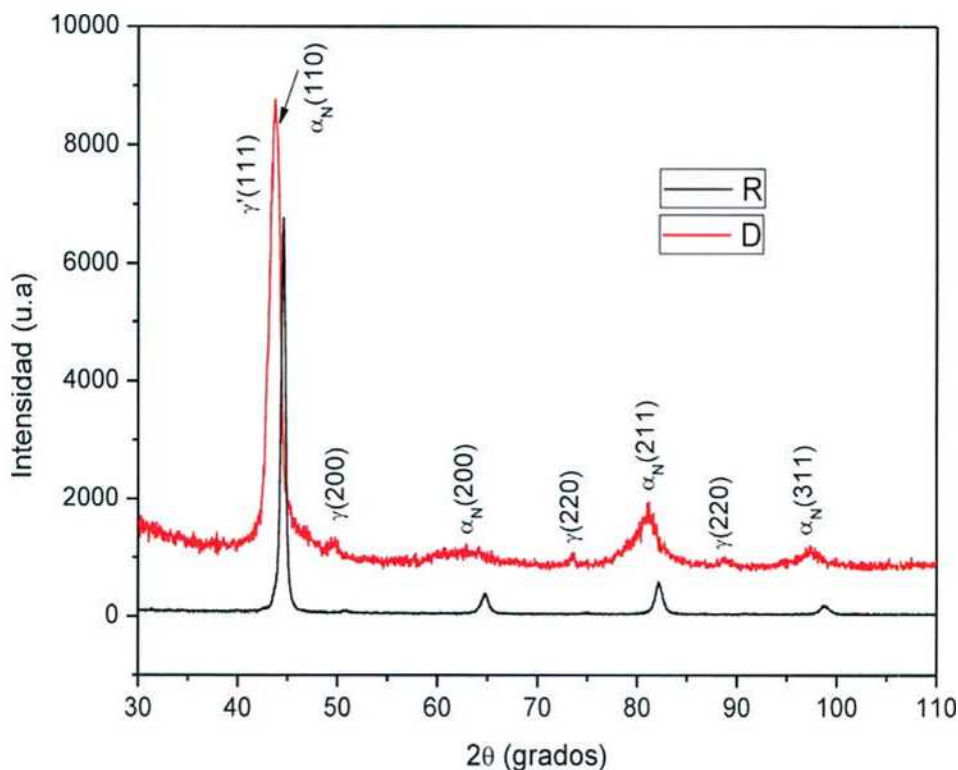


Figura 5.93. Difractogramas de la capa nitrurada y del acero Corrax[®] sólo envejecido.

5.2.7.2 Evaluación de las propiedades mecánicas

Dureza

El acero sólo envejecido tiene una dureza de (580 ± 50) HV_{0,05} y después de nitrurado alcanzó (1240 ± 60) HV_{0,05}. Esta dureza corresponde a la capa nitrurada dado que la profundidad de penetración es de 1,23 μm , valor que es menor al 10% de su espesor. La dureza del recubrimiento se midió mediante nanoindentación con indentador Berkovich y carga 10 mN, arrojando un valor similar para la probeta sólo recubierta (R) y para la dúplex (D) y resultó, después de la conversión a Vickers, (2300 ± 300) HV. Este valor de dureza corresponde al recubrimiento, dado que la profundidad de la

impronta no excede el 10% del espesor del film [231]. También se determinó el módulo elástico de los recubrimientos que fue de 133 GPa.

Comportamiento tribológico

Para evaluar el comportamiento tribológico se realizaron ensayos de deslizamiento recíproco lineal de baja amplitud, con una bolilla de WC y 5 N de carga resultando una presión hertziana de 1,27 GPa. Se detectó que el daño en la muestra sólo recubierta fue mayor que en la dúplex (Figura 5.94 a y b). En la muestra R, el film se quebró y se desprendió parcialmente del sustrato, en cambio en la muestra D puede observarse que hubo deformación y sólo se observa pequeñas zonas desprendidas del film.

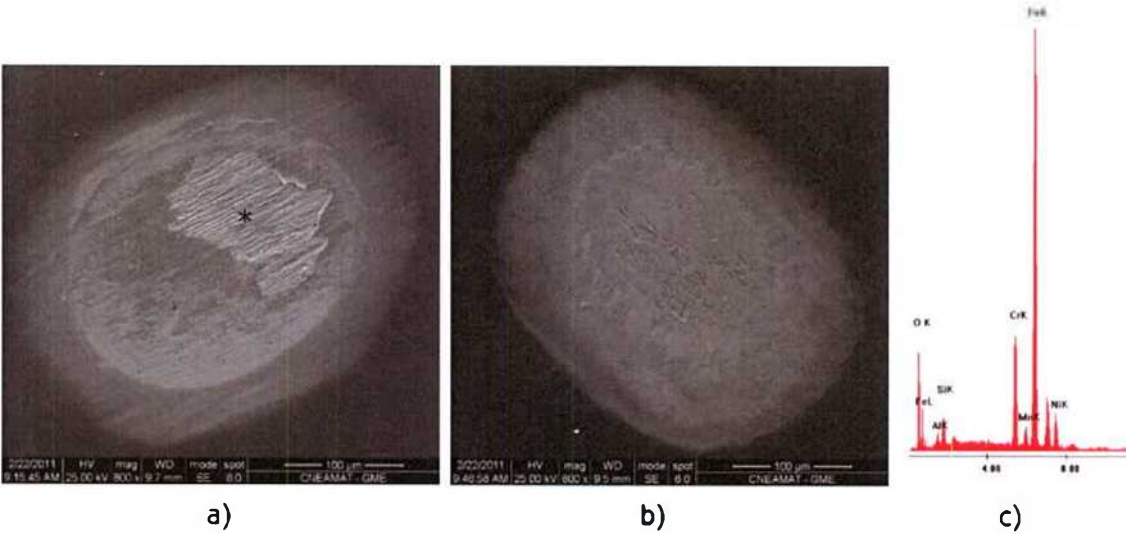


Figura 5.94. Fotos SEM de las huellas, muestra a) R, b) D, c) EDS de la huella.

Es posible que la delaminación o desprendimiento del film esté relacionada con la baja adhesión que presenta el film en la muestra sólo recubierta, aunque también se pudo haber producido desgaste por fatiga, debido a la baja velocidad de deslizamiento durante el ensayo y a las altas presiones normales [83]. Además, se produjo oxidación de los fragmentos desprendidos durante el ensayo que no pudieron escapar de la zona de contacto [83], esto lo indica la presencia de oxígeno en el EDS de la huella (Figura 5.94 c). La profundidad de la huella fue mayor en la muestra R (3,5 μm) que en la D (2,5 μm) y, en ambos casos, mayor que el espesor del recubrimiento (Figura 5.95).

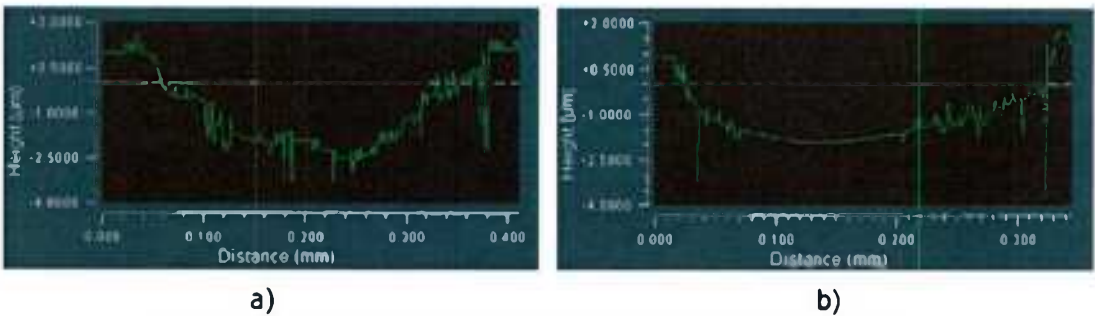


Figura 5.95. Perfil WLI de la huella de la muestra a) R, b) D.

También se realizaron ensayos de deslizamiento lineal con 6 mm de amplitud con una bolilla de alúmina como contraparte y 5 N de carga, resultando una presión hertziana 1,23 GPa. En estos ensayos, la profundidad de la huella alcanzó 38 μm en la muestra

R, resultando cuatro veces más profunda que en la muestra D y sólo 5 μm inferior a la del acero sólo envejecido (muestra P) cuyo perfil fue colocado en la Figura 5.96 sólo con fines comparativos. Como puede observarse la muestra R no produjo una mejora notable en la resistencia al desgaste en comparación con el acero sólo envejecido.

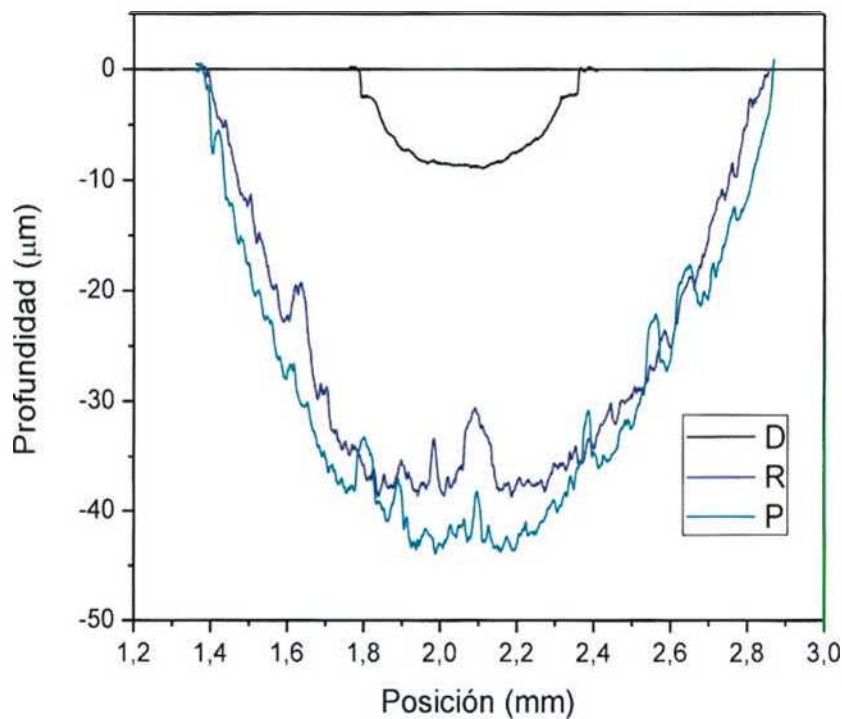


Figura 5.96. Perfiles de las huellas de deslizamiento en las diferentes muestras recubiertas y nitrurada.

En lo que respecta a la morfología del daño, en ambos casos (muestras R y D), se observan surcos en la dirección del deslizamiento característicos del daño por abrasión (Figura 5.97). En la muestra R, la abrasión fue más severa y se observan partículas que se han desprendido durante el ensayo (debris) y no han sido removidas de la superficie, aumentando el daño por desgaste. Esto ha sido observado por otros autores en recubrimientos de silicio [271].

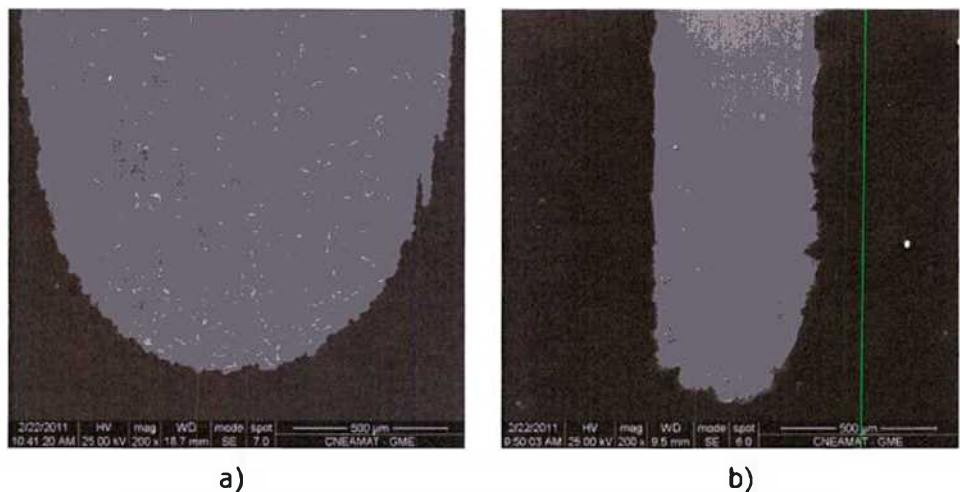


Figura 5.97. Foto SEM de las huellas a) muestra R y b) D.

Es posible que el recubrimiento sea frágil y falle a los pocos minutos de iniciado el ensayo y el proceso de desgaste continúe sobre el material del sustrato.

Comportamiento a la erosión

Se evaluó el comportamiento a la erosión en una mezcla de arena y agua durante 20 horas según se detalló en el capítulo 4, se midió la pérdida de masa y se comparó con la del acero sólo envejecido (muestra patrón, P). La pérdida de masa en la muestra D fue del 50% de la obtenida en la muestra patrón (Figura 5.98), en cambio, la muestra R tuvo una pérdida de masa sólo del 13% menor que la de la muestra P.

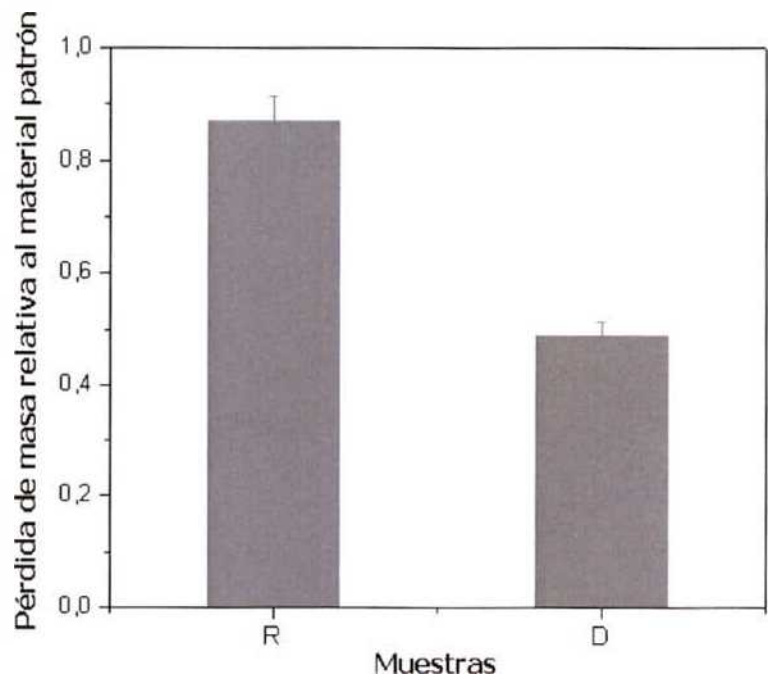


Figura 5.98. Pérdida de masa relativa al patrón.

En la Figura 5.99 se presentan micrografías de la superficie erosionada donde puede observarse que el daño resultó mayor en la muestra R que en la D.

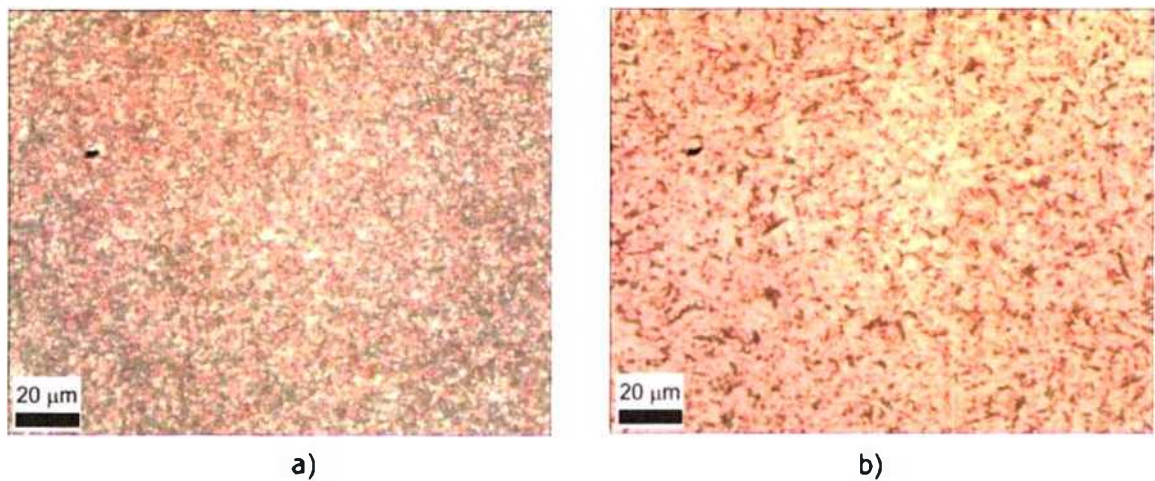


Figura 5.99. Micrografía óptica de la superficie erosionada a) muestra R, b) D.

5.2.7.3 Evaluación del comportamiento a la corrosión

En cuanto al comportamiento a la corrosión se compararon las muestras D y R con la muestra nitrurada y la patrón, debido a que la nitruración suele deteriorar la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable cuando precipitan nitruros de cromo, aunque sea en pequeñas proporciones e incluso indetectables por difracción de rayos X [19], [125].

Se evaluó la resistencia a la corrosión atmosférica por medio del ensayo de niebla salina según norma ASTM B117. En este ensayo, el comportamiento de ambas muestras, D y R, fue aceptable, dado que no presentaron pits ni corrosión generalizada (Figuras 5.100 a y b), al igual que la muestra nitrurada y la patrón (d y c).

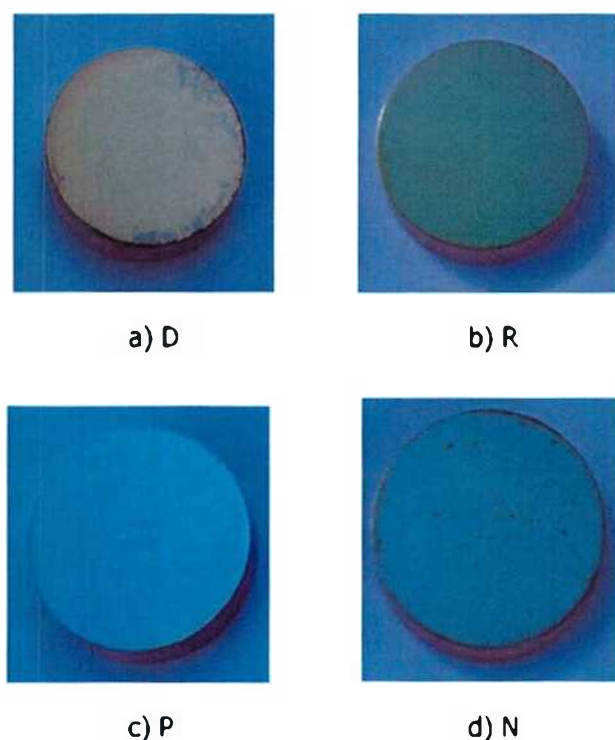


Figura 5.100. Fotos de la superficie de las diferentes muestras después del ensayo de niebla salina.

Como puede observarse, tanto la nitruración como el recubrimiento, preservaron la resistencia a la corrosión del acero sólo envejecido.

También se evaluó la resistencia a la corrosión localizada por medio de ensayos electroquímicos de polarización cíclica en una solución de cloruro de sodio, invirtiendo el sentido de barrido de potencial para una densidad de corriente de $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Comparando las curvas de polarización cíclica de las muestras nitrurada y patrón, puede observarse que la muestra nitrurada tuvo un potencial de ruptura más positivo con respecto a la muestra patrón (Figura 5.101). Este comportamiento indicaría que en este caso la nitruración mejoró la resistencia a la corrosión localizada en un ambiente de cloruros. Esto podría ser debido al efecto beneficioso del nitrógeno en la austenita y la martensita expandida y, de alguna manera, corroboraría la ausencia de CrN, dado que su presencia reduce el cromo libre y altera el comportamiento a la corrosión [19], [125].

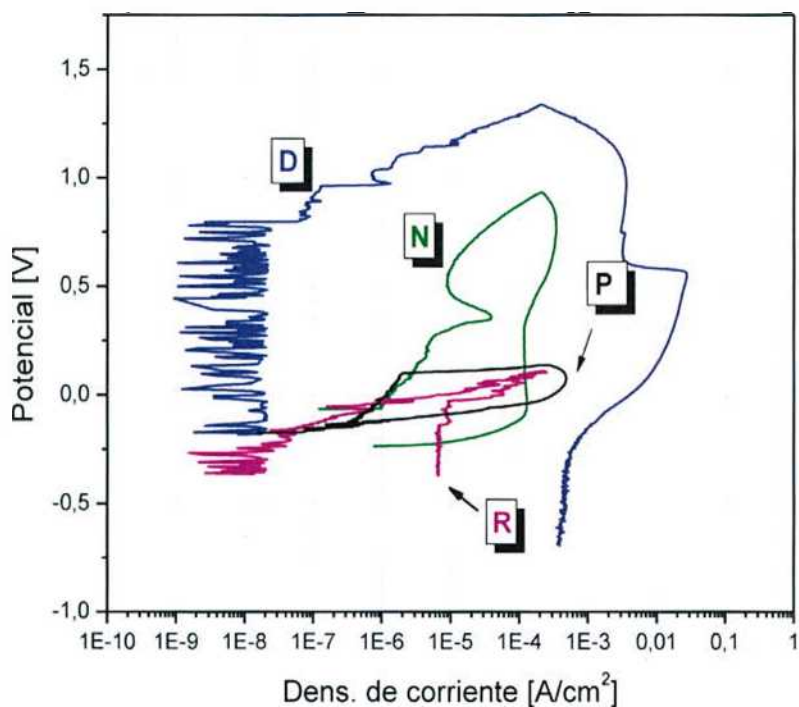


Figura 5.101. Curvas de polarización de las distintas muestras.

Con respecto al comportamiento a la corrosión de las muestras recubiertas, en la Figura 5.101 puede observarse que la muestra R presentó una zona pasiva pequeña, y el film sólo aumentó levemente el potencial de ruptura respecto a la muestra patrón. Este comportamiento podría estar vinculado con defectos en la adhesión que presenta el film cuando se deposita sobre el acero sólo envejecido, dando lugar al fenómeno de corrosión en rendijas. En cambio, la muestra D presentó mejor comportamiento a la corrosión que las demás, alcanzando un potencial de ruptura de aproximadamente 1 V por encima del potencial de corrosión, como ha sido reportado por otros autores en recubrimientos de nitruro de silicio [24].

Con respecto a la morfología del ataque corrosivo, en la Figura 5.102 se presentan las micrografías ópticas de las zonas corroídas para las distintas muestras.

En la muestra nitrurada no se observaron pits sino una cantidad de puntos coloreados en la superficie ensayada y que no pudieron ser detectados por el SEM como se ha registrado por algunos autores en otro tipo de acero inoxidable, pero nitrurado, en condiciones similares de temperatura y porcentaje de gases en la mezcla gaseosa [272]. En la muestra R, los pits resultaron de mayor tamaño que en las otras muestras, y el recubrimiento se desprendió alrededor del pit, Figs. 5.102 a y b respectivamente.

En el caso de la muestra D, en la figura 5.102 c se muestra un pit y a su alrededor se observa que la película está por quebrarse y desprenderse. Se podría indicar que el comportamiento presentado se debe a que la corrosión se inicia en un pequeño defecto donde se forma un pit, entonces al principio la densidad de corriente es muy baja. Con el avance de la corrosión del acero debajo del film, el soporte mecánico del recubrimiento es afectado y entonces colapsa dejando un área mayor de la superficie del acero expuesta (Figura 5.102 d) lo que produce un aumento significativo de la densidad de corriente con la acumulación de productos de corrosión no protectores en el pit o debajo del film, entonces la corriente resulta controlada por transferencia de masa en el ciclo reverso.

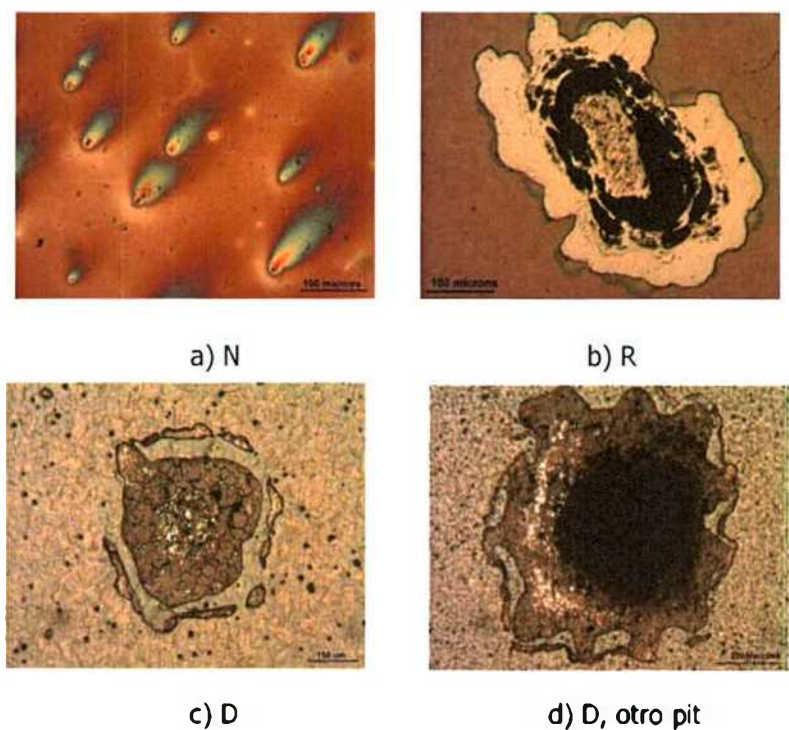
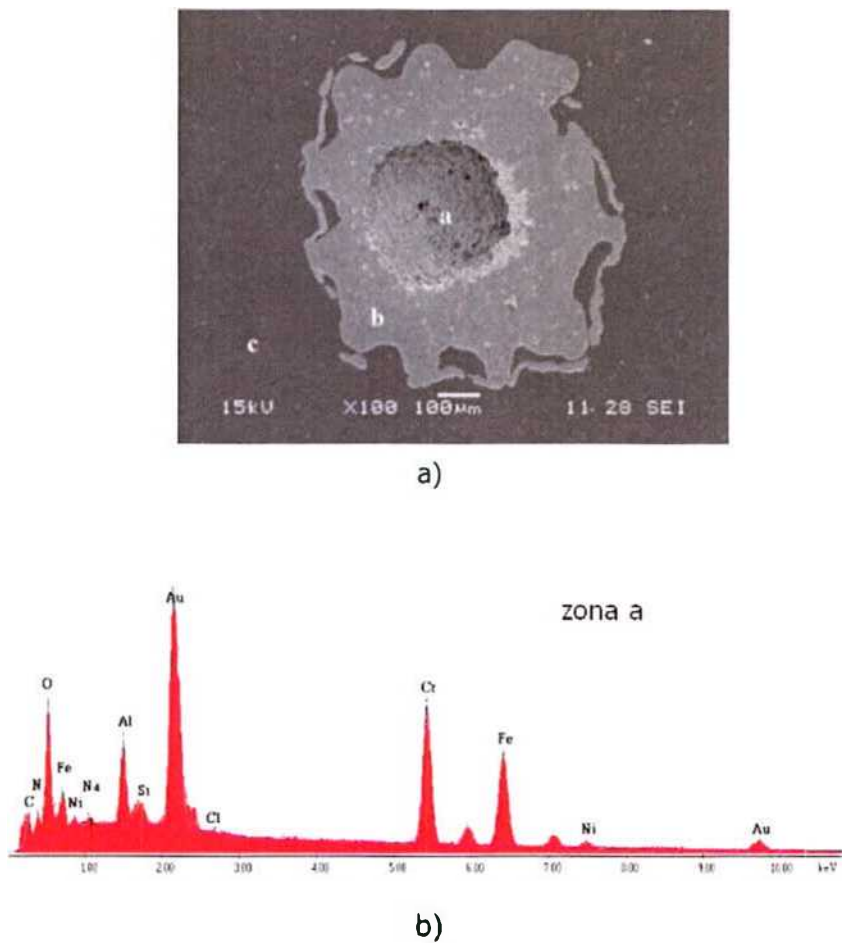


Figura 5.102. Micrografías ópticas de los pits o zonas corroídas para las distintas muestras.

La región corroída fue analizada por SEM y por EDS (Figura 5.103). Como puede observarse en las zonas más claras el recubrimiento se desprendió pues la señal de silicio no fue detectada y en las zonas más oscuras, el recubrimiento está presente.



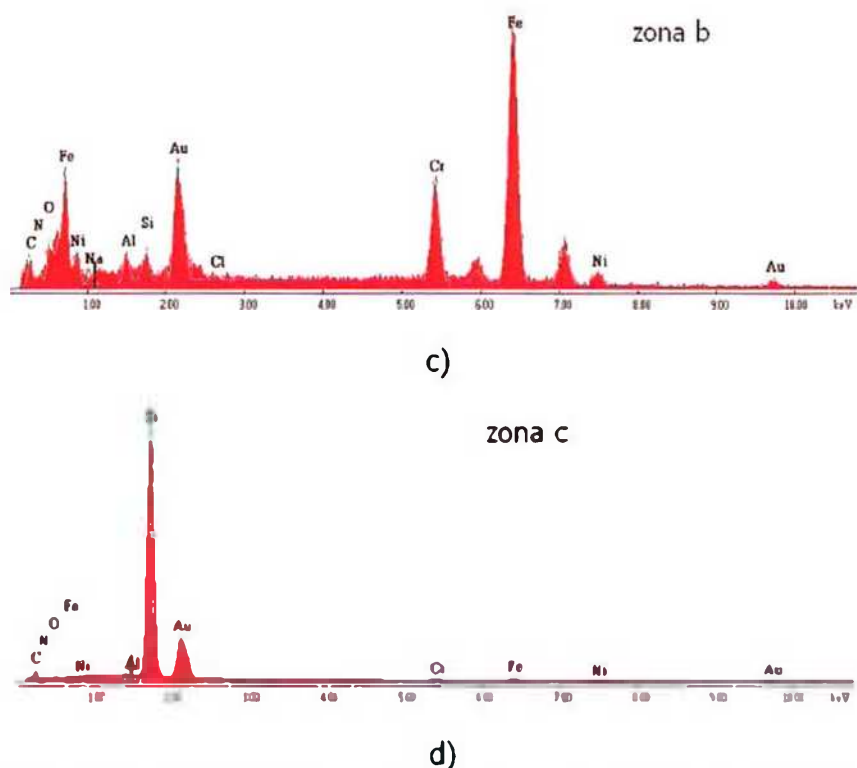


Figura 5.103. a) Foto SEM del pit de corrosión en la muestra D, b), c) y d) EDS de diferentes regiones de la superficie corroída.

5.2.7.4 Adhesión

En las pruebas de adhesión con el método Scratch Test y con 2 kg de carga, en ambas muestras el recubrimiento falló, pero los mecanismos observados fueron diferentes.

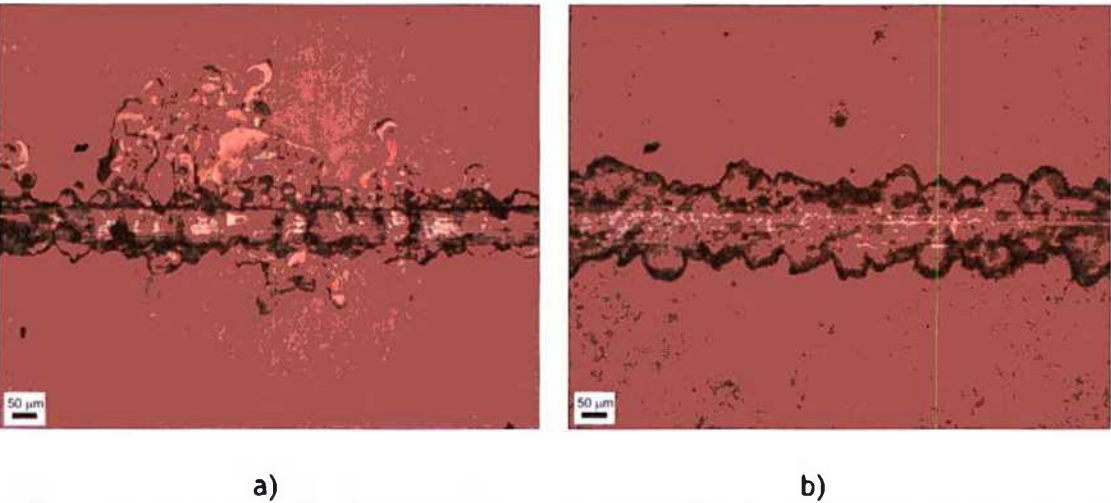


Figura 5.104. Micrografías ópticas de huellas del Scratch Test, a) muestra R, b) muestra D.

En la probeta R se observa delaminación (spallation) y una deformación del material removido que forma bucles (buckling), mientras que en la D se observa solo delaminación y el área afectada es menor que en el caso anterior [212], lo que revelaría una mejor adhesión, según se muestra en las Figuras 5.104 a y b.

Según las pruebas de adhesión por el método de indentación Rockwell C, la muestra sólo recubierta presenta una adhesión que se caracteriza como HF6, según la norma VDI 3198 [213]. Es la última graduación de la escala y se considera que el recubrimiento tiene un comportamiento “no aceptable”, dado que se observa fractura y

delaminación de la película en todo el perímetro de la impronta (Figura 5.105). En cambio, en la muestra dúplex el comportamiento se puede caracterizar como HF3, adhesión "aceptable"; sólo presenta fisuras radiales, y si bien a los 1100 μm del borde se observa una fractura del recubrimiento, la adhesión es mejor pues no hubo delaminación o desprendimiento de la película (Figura 5.105 b).

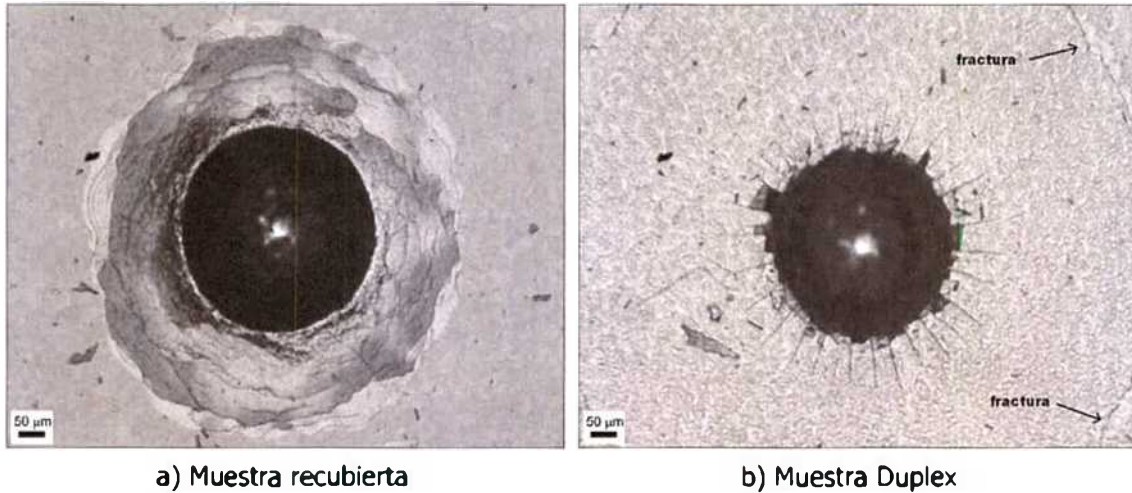


Figura 5.105. Micrografías ópticas de las improntas de Indentación Rockwell C.

5.2.7.5 Discusión de los resultados

En lo que respecta al comportamiento tribológico, el sistema capa nitrurada-recubrimiento duro resultó una buena combinación para soportar los ensayos. La influencia de la capa nitrurada fue mayor, especialmente donde estuvieron presentes los mecanismos de abrasión, como en el ensayo de deslizamiento de 6 mm de amplitud. En las condiciones ensayadas, las máximas tensiones de corte se localizan a una profundidad superior al espesor del recubrimiento (a 20 μm de la superficie según la teoría hertziana), por esa razón, en la muestra D es la capa nitrurada, dura y resistente la que soporta las tensiones y, consecuentemente, la muestra dúplex presenta mejor comportamiento al desgaste [83].

Con respecto a la erosión, éste es un fenómeno complejo que depende de diferentes factores, entre ellos las tensiones residuales. Podría considerarse, coincidiendo con otros autores, que la capa nitrurada genera un gradiente de durezas que reduce las tensiones en la interfase recubrimiento-sustrato, lo que hace que la probeta dúplex tenga más resistencia al daño por desgaste erosivo. Es posible que este comportamiento esté vinculado no sólo a la dureza, sino a la tenacidad a la fractura y a la resistencia a la deformación plástica que presenta, tanto la capa nitrurada como el recubrimiento [171], [273], [274]. En el caso de la muestra R, es factible que el recubrimiento se haya desprendido pocos minutos después del comienzo del ensayo y, en ese caso, el impacto de las partículas erosivas se haya producido sobre el material base.

En cuanto al comportamiento a la corrosión en el ensayo en niebla salina, es decir, en una situación de corrosión tipo atmosférica, el recubrimiento se mostró resistente. En los ensayos electroquímicos el comportamiento es complejo, aunque se requiere un estudio más detallado del mecanismo de corrosión. Puede considerarse que el inicio del proceso de corrosión en las muestras recubiertas está vinculado a la presencia de defectos en el recubrimiento, que son los sitios propicios para el inicio de la misma

[24], [175], [272]. La capa nitrurada resultó una buena intercapa que permitió mejorar la resistencia a la corrosión del sistema [272].

Con respecto a la adhesión, la muestra D presenta mejor adhesión debido a que la nitruración permite reducir las tensiones, endurecer el sustrato y aumentar la resistencia del mismo [212].

Puede concluirse que la deposición de un recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ duro directamente sobre el acero endurecible por precipitación sin nitrurar, no resulta conveniente. Sólo son resistentes al desgaste y a la erosión si son depositados sobre el acero nitrurado. La capa nitrurada aumenta la dureza del sustrato, mejora la adhesión, la resistencia a la deformación plástica, a la erosión y la capacidad de carga. Además, el sistema dúplex presenta buen comportamiento a la corrosión en un ambiente salino y en los ensayos electroquímicos.

5.2.8 Acero Corrax® nitrurado y recubierto con DLC hard

El acero Corrax® envejecido fue recubierto con DLC tipo hard (muestra denominada DLC (H)) y también fue nitrurado y recubierto con DLC (H) (muestra denominada N+DLC (H)), se estudió su comportamiento al desgaste, a la corrosión y la adhesión y se comparó con el acero sólo nitrurado (N) y sólo envejecido (P).

5.2.8.1 Microestructura y dureza

El recubrimiento se caracterizó por EDS, el espectro mostró C y Si como se esperaba (Figura 5.106). El pico de Si corresponde a la intercapa de Si amorfo que se deposita antes del recubrimiento para mejorar la adhesión [275], [276].

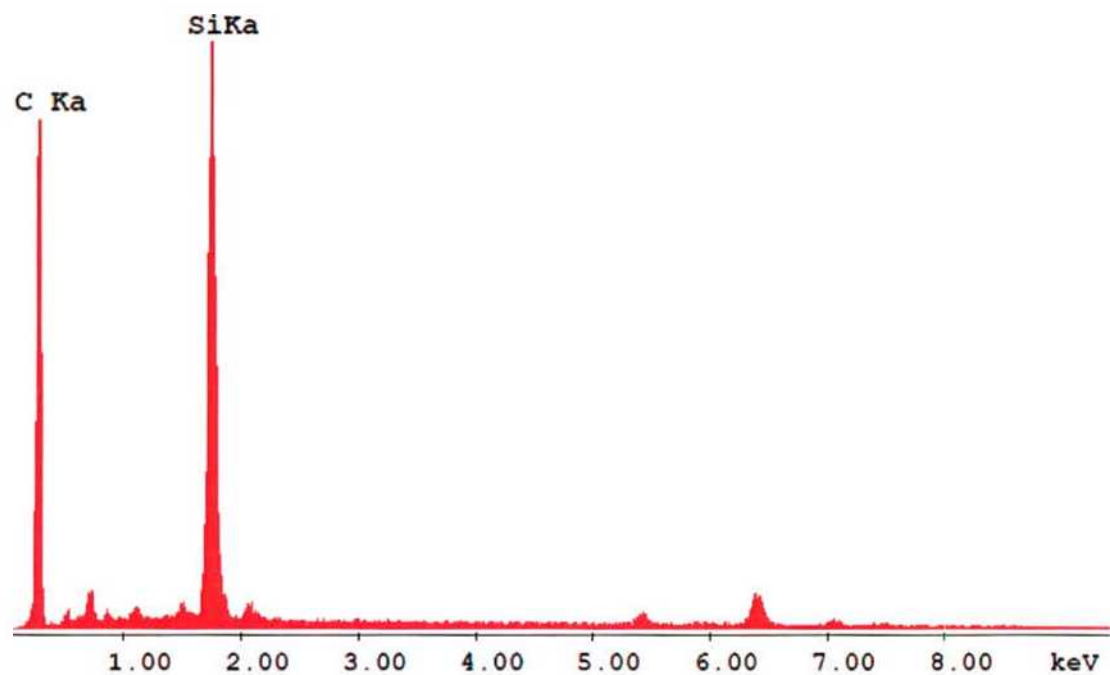


Figura 5.106. Espectro EDS del film DLC (H).

También los recubrimientos se caracterizaron por espectroscopía Raman, y se identificaron las bandas características D y G en las posiciones indicadas en la Figura 5.107. La relación de intensidades I_D/I_G fue de aproximadamente 0,5. De la posición de la banda G, la relación I_D/I_G y teniendo en cuenta el modelo de tres etapas propuesto por Ferrari et al. [196], este recubrimiento puede ser considerado a-C:H, con una proporción de uniones sp^3 C-C de alrededor del 20%. El contenido de hidrogeno, estimado a partir del espectro Raman y utilizando la ecuación 4.4, resultó aproximadamente del 20% [198].

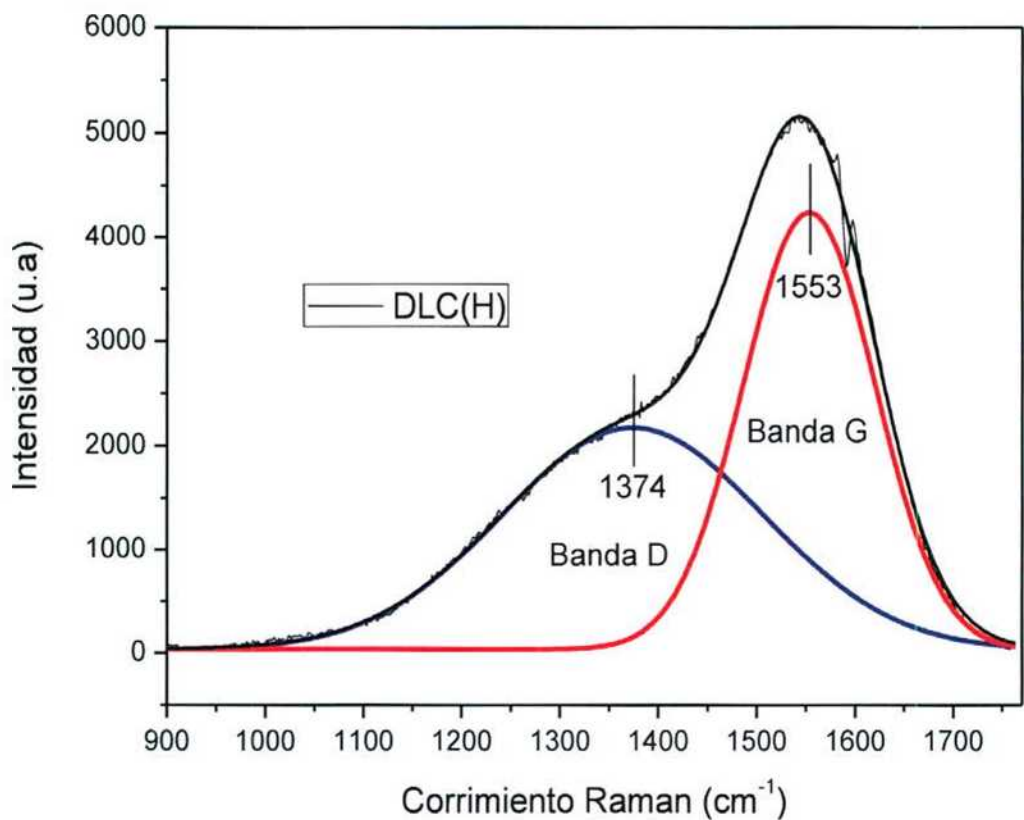


Figura 5.107. Espectro Raman del film DLC (H).

El espesor del film fue de 1,8 μm con una interfase regular con el sustrato, como puede observarse en la imagen SEM-FIB de la Figura 5.108, junto con la intercapa de Silicio. La capa nitrurada resultó aproximadamente de 14 μm de espesor, fue de similares características a la de la Figura 5.91, debido a que la nitruración fue llevada a cabo en las mismas condiciones.

Las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X y al igual que en la Figura 5.93 se detectaron los picos de α_N (martensita expandida) y γ_N (austenita retenida expandida) en la muestra N+DLC (H), y sólo los picos α (martensita) y γ (austenita retenida) en la muestra DLC (H), ya que el recubrimiento también en este caso es amorfo y transparente a los rayos X.

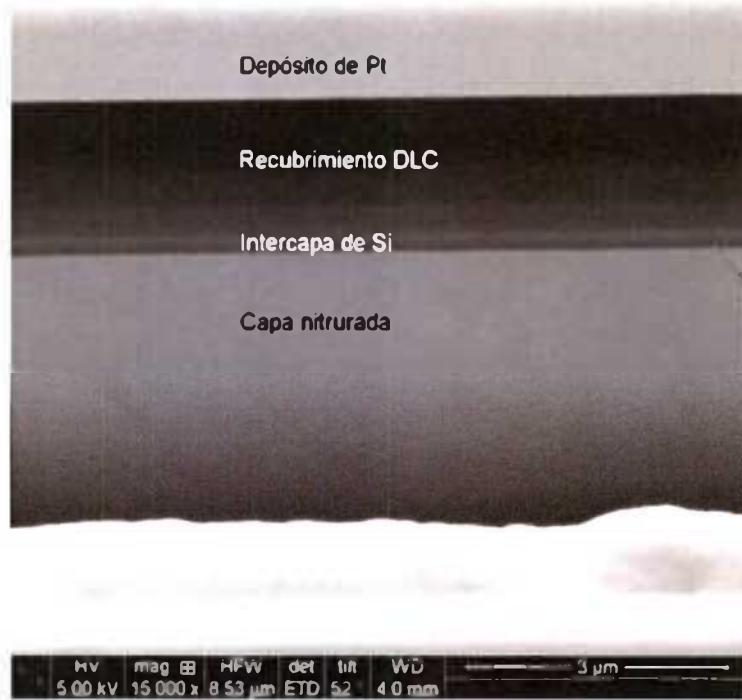


Figura 5.108. Imagen SEM-FIB de la muestra N+DLC (H).

5.2.8.2 Evaluación de las propiedades mecánicas

Dureza

La dureza del film DLC (H) fue aproximadamente de 2000 HV (20 GPa) y el módulo elástico fue de 250 GPa, determinado a través de nanoindentación con 10 mN de carga. El valor de dureza mencionado corresponde al recubrimiento porque la profundidad de la indentación no excedió el 10% del espesor del film [231]. La dureza de la capa nitrurada fue de (1240 ± 60) HV_{0,05} y la del acero Corrax® sólo envejecido fue de (580 ± 50) HV_{0,05} como ya se mencionó.

Comportamiento mecánico

El comportamiento tribológico fue evaluado por ensayos de Pin-on-Disk utilizando dos contrapartes diferentes, acero y alúmina, con 5 N de carga en ambos casos, resultando una presión hertziana de 1,38 GPa y 1,40 GPa, respectivamente. En ambos ensayos, la huella de desgaste fue casi indetectable sobre las muestras recubiertas, como puede verse en la imagen del WLI (Figura 5.109). En el perfil obtenido con el programa Metropro®, a partir de la imagen del WLI, se puede observar que la profundidad de la huella fue de 0,050 µm (en su mayor parte) y la rugosidad fue del mismo orden, alrededor de 0,030 µm, por lo cual la pérdida de volumen por desgaste fue imposible de calcular.

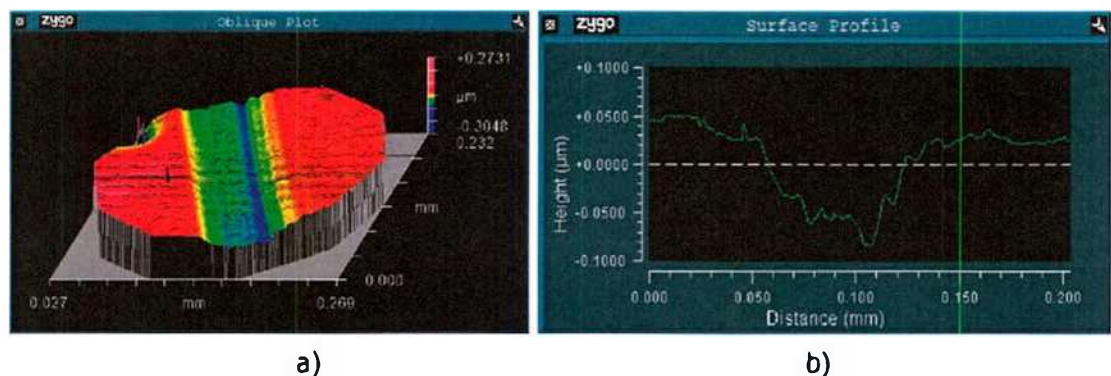


Figura 5.109. a) Imagen 3D WLI de la huella de Pin-on-Disk de la muestra DLC (H),
b) perfil de la huella.

El coeficiente de fricción con las dos contrapartes Al_2O_3 y acero AISI 52100 resultó mucho más bajo en las muestras recubiertas que en las muestras nitruradas o en el acero sólo envejecido.

Los valores estables del coeficiente de fricción fueron alcanzados después de 15 minutos de ensayo y resultaron de aproximadamente 0,03 y 0,04 para las muestras N+DLC (H) y DLC (H), respectivamente, (Figura 5.110) con alúmina como contraparte. Estos valores son más de un orden de magnitud más bajos que el coeficiente de fricción de la muestra P, que fue de 0,8 y de la muestra N, que fue de 0,7 aproximadamente.

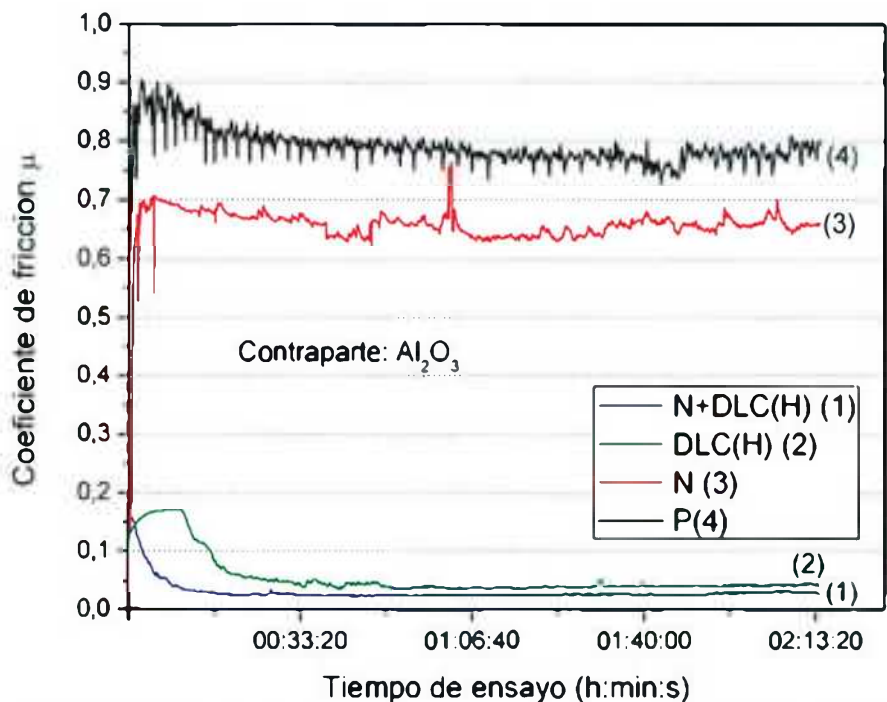


Figura 5.110. Coeficientes de fricción registrados en los ensayos de Pin-on-Disk para las diferentes muestras.

Con el acero como contraparte, los coeficientes de fricción también fueron bajos para las muestras recubiertas, estuvieron en el mismo orden que para alúmina como puede observarse en la Figura 5.111.

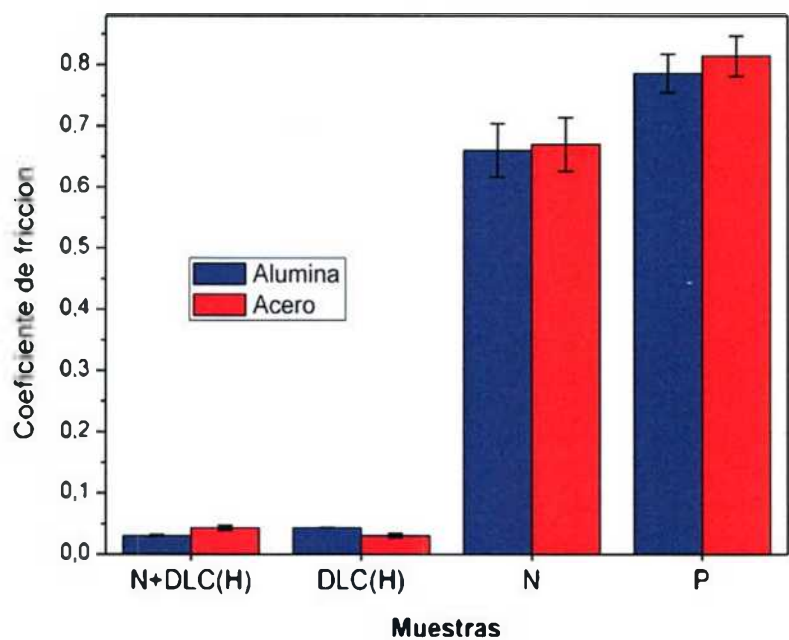


Figura 5.111. Coeficientes de fricción para las diferentes muestras.

En este tipo de recubrimientos el bajo coeficiente de fricción puede ser atribuido a la formación de una capa de transferencia (transfer layer) producida por una transformación inducida por fricción de la capa superior del recubrimiento DLC en un material de baja resistencia de corte, lo cual tiene un efecto lubricante [28], [71]. Para verificar si hubo transferencia de material se realizó un EDS en la región de la bolilla que estuvo en contacto con el recubrimiento y se detectó la presencia de carbono. En el caso de alúmina la presencia de carbono podría indicar que hubo transferencia pero en el acero no se puede aseverar lo mismo (por este método) debido a que el acero contiene carbono. Como puede observarse en la Figura 5.112, el pico correspondiente a carbono es muy bajo pero para que se detecte por esta técnica debe estar presente como mínimo en un 1%. Se realizó el mismo análisis en una zona de la bolilla no utilizada y el carbono no se detectó.

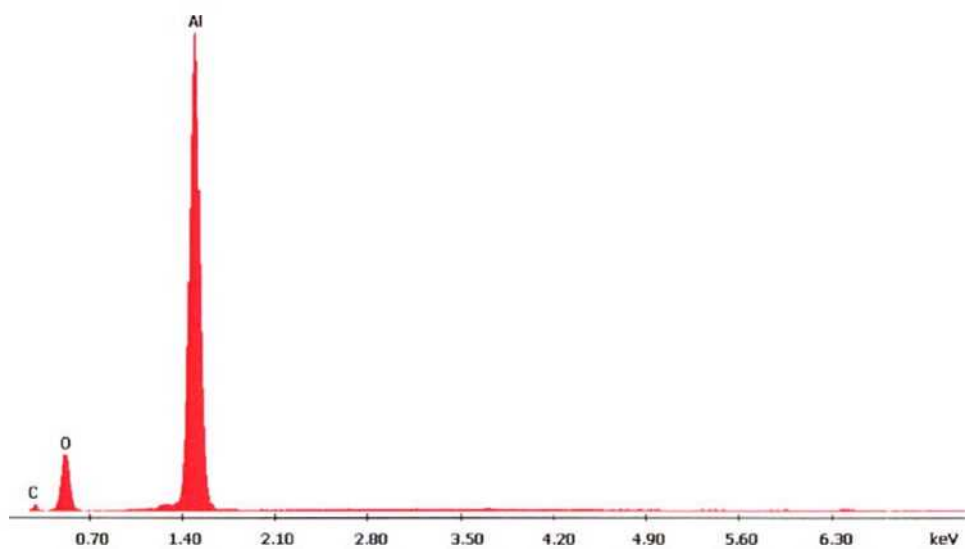


Figura 5.112. Espectro EDS de la bolilla de alúmina.

También se evaluaron las muestras en ensayos de desgaste abrasivo (condiciones indicadas en el punto 4.4.4) y las pérdidas de masa resultaron de $(37,2 \pm 0,2)$ mg en la muestra N, que es el 60% del valor obtenido para la muestra P, que fue de $(59,3 \pm 0,2)$ mg. En las muestras recubiertas, la pérdida de masa fue de $(2,7 \pm 0,2)$ mg para la muestra DLC (H), mientras que para la muestra N+DLC (H) la pérdida de masa no se pudo determinar, porque estuvo dentro del error del instrumento de medición, aproximadamente de 0,2 mg. La combinación de la capa nitrurada y el film DLC en la muestra dúplex tuvo el mejor comportamiento en este ensayo.

En estas pruebas, la remoción de material es causada por surcado o rayado por asperezas, partículas de desgaste o del abrasivo, lo cual causa flujo plástico, corte o fractura frágil. Como el recubrimiento DLC tiene una relación alta entre la dureza y el módulo elástico (H/E), resulta duro pero tolerante a la deformación y es resistente a la abrasión por partículas duras.

Se observaron las huellas de desgaste de las muestras DLC (H) y N+DLC (H) a ojo desnudo y por SEM y se detectaron notables diferencias. En la huella de la muestra DLC (H), se produjo un total desprendimiento del film, mientras que en la muestra N+DLC (H), el desprendimiento del film fue detectado solo en pequeñas regiones (Figura 5.113).

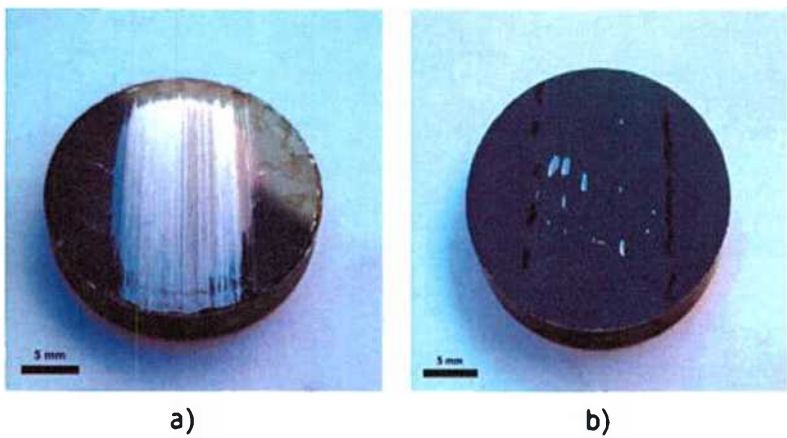


Figura 5.113. Fotos de la superficie de las muestras después de desgaste abrasivo a) muestra DLC (H), b) muestra N+DLC (H).

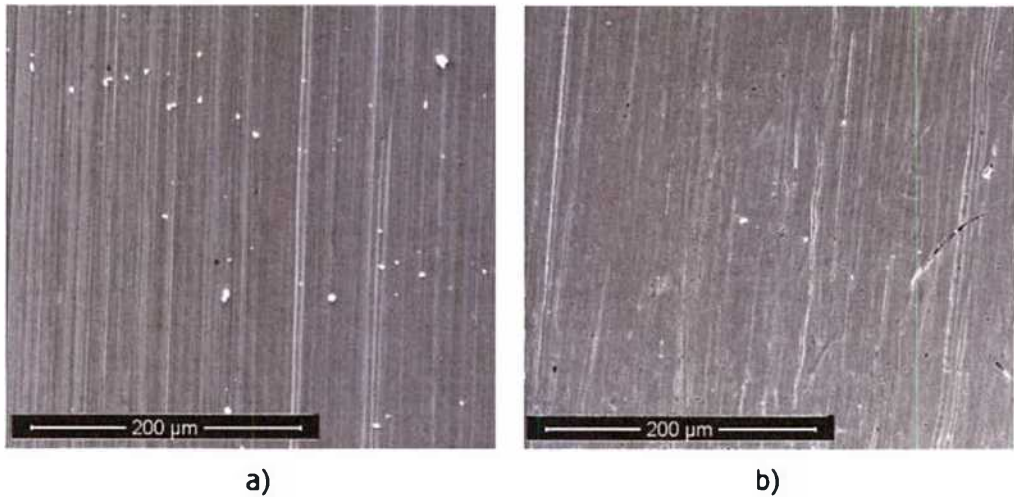


Figura 5.114. Fotos SEM de la huella de desgaste abrasivo a) muestra DLC (H) y b) muestra N+DLC (H).

Con respecto a la morfología de las huellas de desgaste, puede notarse en las imágenes SEM que la abrasión es el principal mecanismo en ambas muestras. Sin embargo, en la muestra DLC (H), los surcos de abrasión son más profundos y partículas o partes del recubrimiento que se desprendieron durante el ensayo pueden observarse (Figura 5.114).

5.2.8.3 Evaluación del comportamiento a la corrosión

En el ensayo de niebla salina las muestras recubiertas no presentaron signos de corrosión general ni localizada, al igual que el acero sólo envejecido, como ya mencionó en el en punto 5.2.7.3. En la muestra nitrurada, N, Figura 5.115, se observaron algunos puntos muy pequeños de corrosión en el borde que pueden ser despreciables.

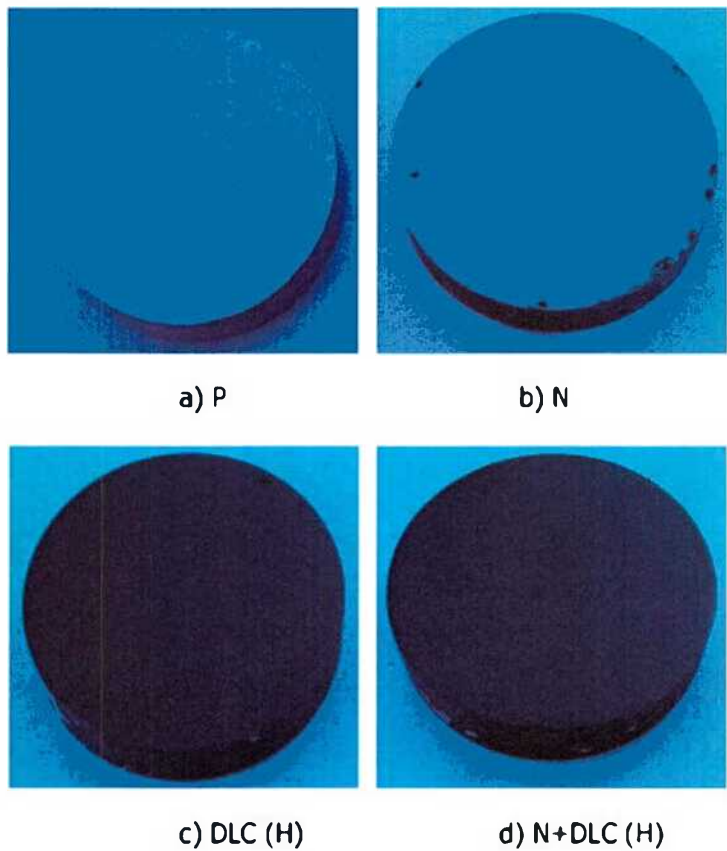


Figura 5.115. Fotos de las muestras después del ensayo de niebla salina.

También se evaluó el comportamiento a la corrosión localizada por medio de ensayos electroquímicos en una solución de NaCl, Figura 5.116, observando que las muestras tratadas tuvieron mejor comportamiento a la corrosión que el acero sólo envejecido. Tanto el potencial de corrosión (valor al cual se inició el barrido de potencial para realizar la curva) como el potencial de ruptura (potencial al cual se detectó un aumento notable de la densidad de corriente) resultó mayor en las muestras tratadas, ya sea nitruradas o recubiertas. El potencial de ruptura en la muestra N+DLC (H) alcanzó un potencial de 1,89 V, mayor que en las demás muestras, con una zona pasiva de 1,6 V. Estos valores de potencial están en el orden de los reportados por otros autores en este tipo de recubrimientos [175], [178], [256].

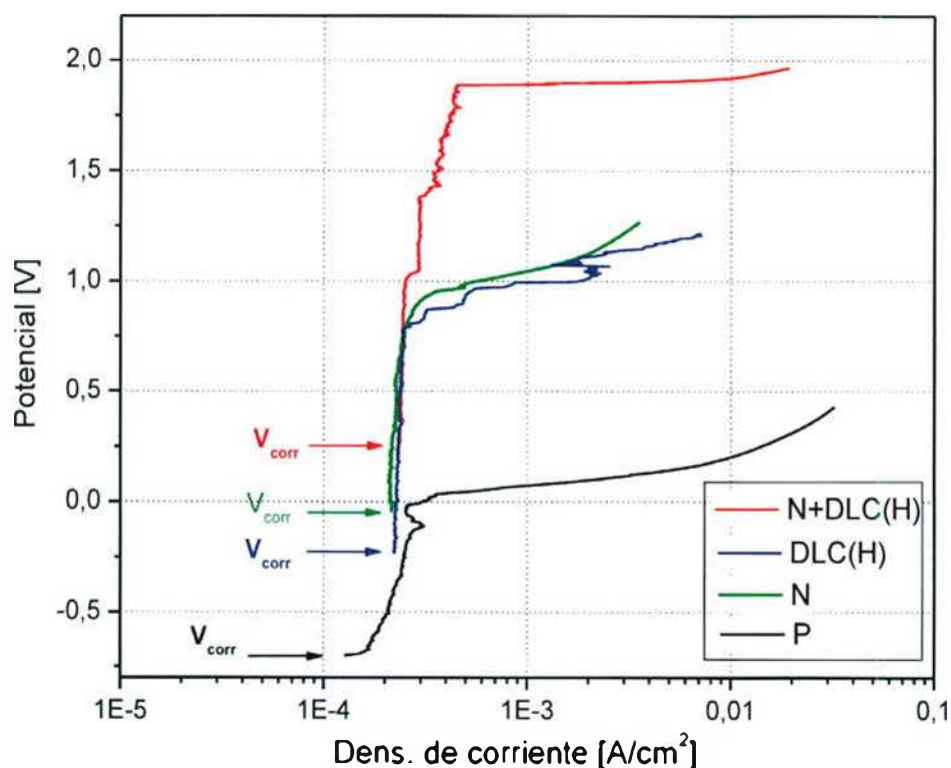


Figura 5.116. Curvas de ensayos electroquímicos para las diferentes muestras.

Las muestras recubierta (DLC (H)) y sólo nitrurada tuvieron un potencial de ruptura de 0,8 V con una región pasiva de 1 V para la muestra DLC (H) y 0,8 V para la muestra N. Con respecto a las muestras recubiertas, ni en N+DLC (H) ni en DLC (H) se detectó una disminución en la densidad de corriente con respecto al acero sólo envejecido, como ha sido reportado por otros autores donde la densidad de corriente fue del orden de nA/cm² en presencia del recubrimiento [255], [257], [260], en este caso lo que se incrementó fue el potencial de ruptura como ya se mencionó. Es posible que estos recubrimientos presenten una menor resistencia a la transferencia de carga que lo indicado en la literatura, lo cual podría estar vinculado con las propiedades y el método de deposición de los recubrimientos (incluyendo condiciones de proceso) [255].

Con respecto a la morfología del ataque, en ambas muestras recubiertas se produjo desprendimiento del recubrimiento en alguna región de las zonas en contacto con la solución. Como puede observarse en la Figura 5.117, correspondiente a la muestra DLC (H), la región donde se dependió el recubrimiento y un pit de corrosión que alcanzó 425 µm de diámetro.

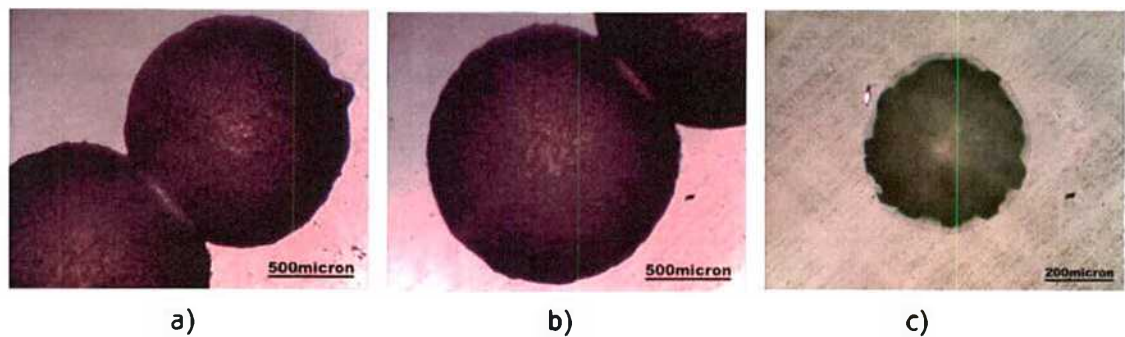


Figura 5.117. Micrografías ópticas de las zonas corroídas, a) y b) regiones de desprendimientos del recubrimiento, c) pit de corrosión.

En la muestra N+DLC (H), la zona de desprendimiento fue mayor como puede observarse en la Figura 5.118 y en la región marcada con el círculo pudo detectarse un pit en la zona donde el recubrimiento se desprendió y otro de menor diámetro en la zona recubierta.

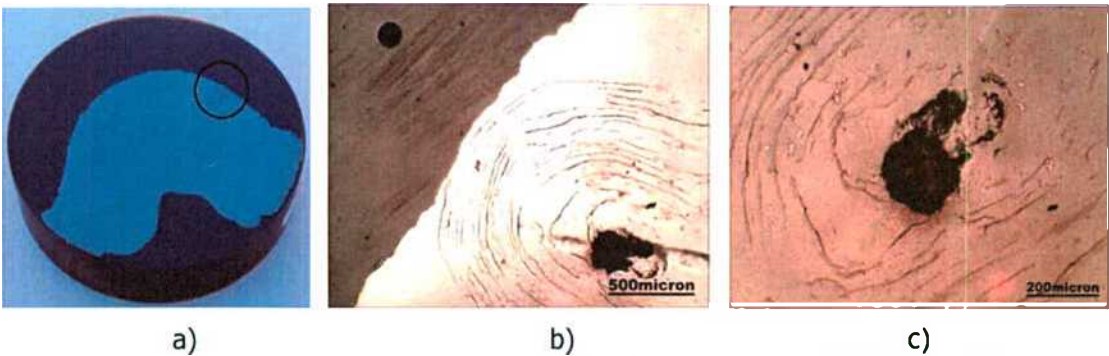


Figura 5.118. a) Foto de la muestra N+DLC (H), b) y c) micrografías ópticas de las zonas corroídas.

La muestra dúplex presentó mejor comportamiento, dado que el potencial de ruptura fue mayor que en la muestra DLC (H), a pesar de la región desprendida. Es posible que el medio corrosivo penetre el recubrimiento, ataque el sustrato y debilite la interfase, en esta situación la capa nitrurada con nitrógeno en solución presentó una mejor resistencia a la corrosión por picado en un ambiente de cloruros [175], [255].

Es probable que la diferencia con respecto a las densidades de corrientes obtenidas en este trabajo, con respecto a las reportadas en la literatura, esté vinculada a que en todas las muestras recubiertas ensayadas en este trabajo se produjo el desprendimiento del recubrimiento en la zona corroída, lo cual modifica el sistema expuesto al medio corrosivo durante el ensayo.

5.2.8.4 Adhesión

En el ensayo de indentación Rockwell C con tres cargas diferentes (600 N, 1000 N y 1500 N), la adhesión en la muestra N+DLC (H) resultó aceptable para 600 N de carga, lo cual puede ser clasificado en adhesión nivel HF 3. Sólo fisuras radiales pueden ser observadas en el recubrimiento alrededor de la indentación, y dos pequeñas regiones del film se desprendieron (Figura 5.119 a).

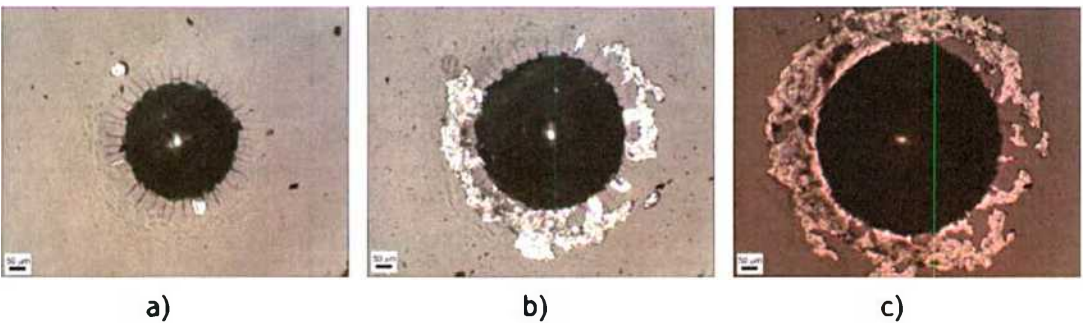


Figura 5.119. Micrografías ópticas de la superficie de la muestra N+DLC (H) después del ensayo de indentación Rockwell C con diferentes cargas: a) 600 N, b) 1000 N, c) 1500 N.

Para cargas más altas, la adhesión fue “no aceptable” en esta muestra, porque parte del recubrimiento se desprendió alrededor de la indentación (Figura 5.119 b y c). En la muestra DLC (H), la adhesión no fue aceptable de acuerdo a la norma VDI 3198 en ninguna de las tres condiciones ensayadas (Figura 5.120). Además, si se comparan las Figuras 5.119 y 5.120 para 1000 N y 1500 N, podría indicarse que en la muestra N+DLC (H) el área desprendida resultó menor que en la muestra DLC (H).

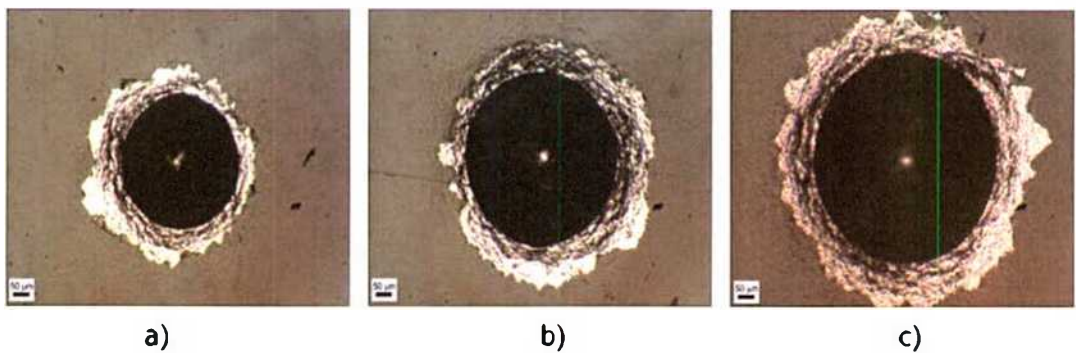


Figura 5.120. Micrografías ópticas de la superficie de la muestra DLC (H) después del ensayo de indentación Rockwell C con diferentes cargas: a) 600 N, b) 1000 N, c) 1500 N.

La adhesión fue también probada por medio del Scratch Test con carga variable, determinando la carga crítica. En la muestra N+DLC (H) fue de 28 N, resultando tres veces más alta que en la muestra DLC (H) donde alcanzó sólo 9 N.

Con respecto al modo de falla podría indicarse que es el mismo en ambas muestras, resultando más severo en la muestra DLC (H), y podría describirse como “chipping”. La delaminación parcial a cierta distancia por delante del indentador, resulta en el pandeo (que se produce debido al campo de tensiones compresivas que preceden al movimiento del indentador) y el astillamiento (chipping) del recubrimiento en forma de arco, aproximadamente semicircular y frente al scratch. Cuando este pandeo está cercano al borde delantero del indentador, las partículas astilladas pueden ser incrustadas en el fondo de la huella, mientras que más allá de los bordes de la huella de scratch, hay regiones libres para desprenderse, resultando en una fisura con astillamiento regular a cada lado de la huella [277].

En ambos ensayos, Scratch Test e indentación, la adhesión del film fue mejor en la muestra N+DLC (H) que en la muestra DLC (H) (Figura 5.121).

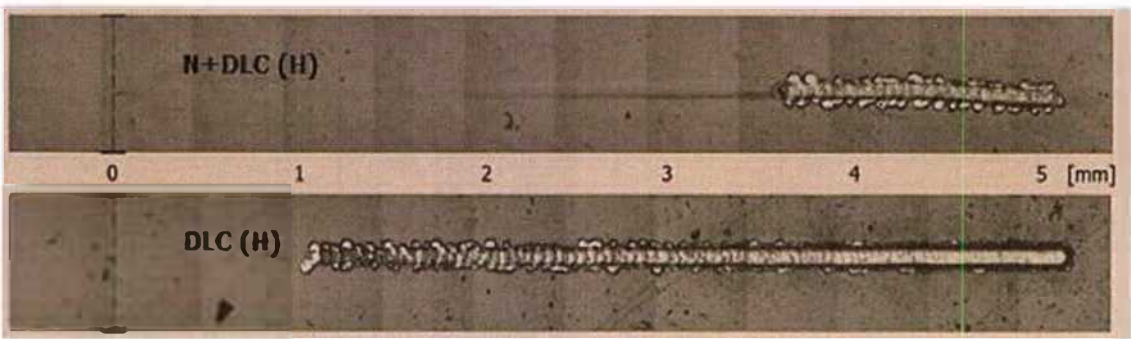


Figura 5.121. Micrografías ópticas de las huellas de scratch de: a) muestra N+DLC (H), b) muestra DLC (H).

Se analizó por LIBS el perfil de composición en la interfase y en la región cercana a ella, teniendo en cuenta al silicio, que es el elemento de la intercapa, y al nitrógeno. Como puede verse en la Figura 5.122 el perfil de Si es diferente cuando la muestra está previamente nitrurada que sin nitrurar.

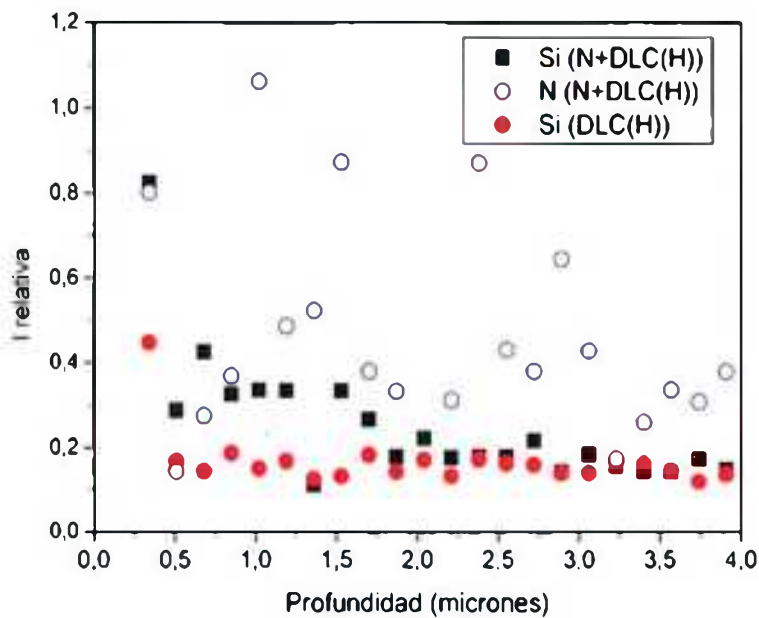


Figura 5.122. Perfiles de N y Si en la muestra N+DLC (H) y DLC (H) obtenidos por LIBS.

Si bien falta ajustar el método de medición y analizar más detalladamente, se podría indicar que el nitrógeno tiene mayor afinidad con el silicio que con el hierro del acero sin nitrurar, lo cual favorece la adhesión y podría explicar los resultados anteriormente presentados.

5.2.8.5 **Discusión de los resultados**

Con respecto al comportamiento tribológico de los recubrimientos, su bajo coeficiente de fricción puede ser atribuido a la formación de una capa de transferencia, como fue ya mencionado. En este caso, el efecto fue revelado no solo con alúmina sino también con el acero AISI 52100 como contraparte [28], [71]. La baja fricción puede estar relacionada también a la profundidad de penetración de la contraparte en las muestras recubiertas. Debido a la alta dureza y al alto módulo de Young y a la baja rugosidad de estos films ($R_a = 30\text{ nm}$), la profundidad de penetración de las bolillas de alúmina y de acero fue muy poco profunda para 5 N de carga y el coeficiente de fricción resultó de 0,03 a 0,04, como ha sido reportado por otros investigadores [28]–[30], [71], [144], [145], [148].

En los ensayos de desgaste abrasivo, tanto las muestras DLC (H) como N+DLC (H) presentaron baja pérdida de masa respecto a las muestras N y P y similares entre sí.

La diferencia con respecto a la morfología del daño observado en las huellas podría estar relacionada con la pobre adhesión del film al sustrato sin nitruración. Además, durante el ensayo se generan altas tensiones sobre las muestras debido a que la carga aplicada es transmitida a las muestras por las partículas de arena sobre la línea de contacto, consecuentemente las máximas tensiones de corte que actúan sobre el sistema son altas y pueden producir fisuras que propagan a través del recubrimiento causando delaminación. Sólo las muestras N+DLC (H), donde la alta relación H/E,

combinada con la alta capacidad de carga de la capa nitrurada, podría ser capaz de soportar el ensayo sin que el recubrimiento falle y se desprenda [71], [151].

Con respecto a la adhesión, en la prueba de indentación Rockwell C, el indentador de diamante penetra en el recubrimiento induciendo una deformación plástica masiva del sustrato y la subsecuente fractura del recubrimiento. Como la capa nitrurada mejora la capacidad de carga de la zona superficial, puede contribuir a prevenir una gran deformación plástica y fractura, resultando en una mejor adhesión [236], [278].

En el Scratch Test, la mejor adhesión del film de DLC en la muestra N+DLC (H) con respecto a la muestra DLC (H) es debido a la capa nitrurada, la cual proporciona una interfase gradual entre el recubrimiento DLC y el sustrato, causando una reducción de tensiones en la interfase y así mejorando la adhesión, como fue reportado por otros autores [180], [279], [280]. No obstante, es posible que el Si de la intercapa reaccione con el nitrógeno de la capa nitrurada produciendo una unión química entre el recubrimiento y el sustrato, y así mejore la adhesión [182].

En relación al comportamiento a la corrosión, en el ensayo de niebla salina las muestras presentaron buena resistencia a la corrosión, similar a la del acero sin tratamiento. El acero Corrax® posee alto contenido de cromo y buena resistencia a la corrosión y, en este caso, el recubrimiento no perjudicó esta característica. En los ensayos electroquímicos el comportamiento de la muestra dúplex fue mejor que el de las demás muestras.

Los recubrimientos DLC finos depositados sobre acero endurecible por precipitación fueron duros, 20 GPa, y tuvieron un contenido de hidrógeno del 20%, y un bajo coeficiente de fricción.

Sólo la combinación de nitruración y recubrimiento DLC en las muestras con el proceso dúplex, resultó con adhesión aceptable y buena resistencia al desgaste abrasivo y por deslizamiento, sin que se produzca desprendimiento del film.

La capa nitrurada aumentó la dureza del sustrato, mejorando la capacidad de carga del sistema y la adhesión del recubrimiento. Se ha mostrado que en los aceros inoxidables endurecibles por precipitación, la nitruración antes de la deposición del DLC (H) es recomendable para mejorar la performance del sistema material. Además, el sistema dúplex también mejora el comportamiento a la corrosión, específicamente aumenta la resistencia a la corrosión localizada.

5.2.9 Análisis comparativo de los procesos aplicados sobre Corrax®

Ambos recubrimientos presentaron dureza elevada del alrededor de 2000 HV y espesores comparables (entre 1,5 y 1,8 μm). Sin embargo, su comportamiento mecánico resultó diferente para ensayos con presiones hertzianas del mismo orden de magnitud. El recubrimiento tipo DLC (H) no presentó desgaste medible, sin embargo, el SiO_xN_y tuvo una pérdida por degaste levemente inferior a la del acero sólo envejecido, cuando fue depositado sin el tratamiento de nitruración previo. Este comportamiento podría estar vinculado a la pobre adhesión que presenta el recubrimiento SiO_xN_y cuando se deposita sobre el acero sin tratar. Es posible que el recubrimiento de SiO_xN_y sea duro pero frágil, por lo cual depositarlo sobre el acero sin ningún tratamiento no resulta conveniente, debido a que a los pocos minutos de iniciado un ensayo se desprende y el desgaste se produce sobre el acero del sustrato.

En ambos recubrimientos, la nitruración puede ser un tratamiento previo ventajoso, debido a que la capa nitrurada es una buena interfase, que logra que el gradiente de

dureza entre el sustrato y el recubrimiento no sea tan brusco, mejora la capacidad de carga y reduce las tensiones. Incluso, en el caso del recubrimiento SiO_xN_y podría considerarse que la nitruración u otro tratamiento previo es necesario para lograr un comportamiento aceptable del sistema recubrimiento-sustrato.

En cuanto a la corrosión, ambos recubrimientos presentaron buen comportamiento a la corrosión atmosférica (ensayo de niebla salina).

De los resultados puede concluirse, también en este caso, que es conveniente depositar el recubrimiento duro sobre el sustrato nitrurado, debido a que no sólo mejora la adhesión, sino también el comportamiento mecánico.

En este capítulo se presentan las conclusiones obtenidas de esta tesis y las líneas de investigación para trabajos futuros.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

CONCLUSIONES

El objetivo general de esta tesis fue generar los conocimientos necesarios para diseñar procesos de modificación de la superficie de componentes fabricados en aceros inoxidables de uso industrial, mediante técnicas asistidas por plasma, que consideren en forma individual o combinada, procesos de difusión termoquímica y recubrimientos tipo CVD. A partir de ello, se buscó determinar el o los tratamientos más adecuados que otorguen óptima resistencia al desgaste y a la corrosión simultáneamente, en los distintos tipos de aceros inoxidables.

Este objetivo fue alcanzado mediante la realización de las actividades descritas en este trabajo y que se resumen a continuación:

- Se llevaron a cabo distintos tratamientos de superficie individuales y combinados sobre tres tipos de aceros inoxidables diferentes de uso industrial: martensítico AISI 420, austenítico AISI 316L y endurecibles por precipitación Corrax® de Uddeholm y Thyroplast PH-X Supra® de ThyssenKrupp. Se realizaron experimentos de nitruración de aceros inoxidables en distintas condiciones de proceso y también se llevaron a cabo procesos de nitruración seguidos por la deposición de dos tipos de recubrimientos duros de oxinitruro de silicio y de carbono amorfo hidrogenado tipo DLC (Diamond Like Carbon) hard y DLC soft, este último con baja dureza y bajo módulo elástico. Además se combinó la nitruración con la oxidación, seguida de la deposición de un recubrimiento DLC. También se realizó la deposición de los distintos tipos de recubrimientos sobre los aceros sin nitrurar para comparar con los sistemas dúplex.
- Se caracterizó la microestructura de las zonas modificadas y de los recubrimientos por diferentes técnicas: microscopía óptica y electrónica, SEM-FIB y TEM, se determinaron las fases presentes en las capas nitruradas y oxidadas por DRX, para estudiar la composición química de las zonas modificadas y de los recubrimientos, tanto en superficie como los perfiles en profundidad, se utilizaron EDS, LIBS, GDOES y SIMS. En el caso de los recubrimientos se utilizó espectroscopía Raman para determinar los distintos tipos de uniones del carbono en los recubrimientos tipo DLC y FTIR para los recubrimientos de oxinitruro de silicio.
- Se evaluó el comportamiento al desgaste en situaciones de deslizamiento, fretting, abrasión y erosión-corrosión para probar las capas nitruradas, los recubrimientos y los sistemas combinados (capa nitrurada + recubrimiento). También se evaluó el comportamiento a la corrosión tipo atmosférica mediante ensayos de niebla salina y a la corrosión localizada mediante ensayos electroquímicos. Se realizaron pruebas de adhesión por dos métodos diferentes, Scratch Test e Indentación Rockwell C.

De los resultados obtenidos de los estudios y ensayos anteriormente mencionados puede concluirse lo siguiente para cada tópico tratado en esta tesis:

Procesos individuales: nitruración iónica de dos aceros inoxidables

- Como resultado de la nitruración del acero inoxidable endurecible por precipitación Thyroplast PH-X Supra® se obtuvo una zona modificada dura y resistente al desgaste y a la corrosión de tipo atmosférica cuando el proceso se llevó a cabo a baja temperatura, alrededor de 390 °C y con bajo porcentaje de nitrógeno en la mezcla gaseosa (20%) para evitar que precipiten nitruros que no sólo afectan el

comportamiento a la corrosión sino al desgaste debido a que resultan duros pero fragilizan la estructura.

- En el caso específico del acero AISI 316L se confirmó que se forma una capa modificada de estructura fcc expandida (austenita expandida) pero estudios más de DRX y TEM mostraron que la deformación no ocurre isotrópicamente y se distorsiona de manera diferente a distintas profundidades (es decir a distintas concentraciones de N) y además, en una dirección preferencial.
- No hay una sola técnica de caracterización que permita describir la estructura y composición de la capa nitrurada, sólo la combinación de técnicas de análisis químico, de microscopía y de RX permitieron extraer conclusiones acerca del efecto de la nitruración iónica en las capas superficiales y cómo estas características determinaron su comportamiento al desgaste y a la corrosión.

Procesos combinados: Nitruración + Recubrimientos

- La deposición de recubrimientos sobre aceros inoxidables sin ningún tratamiento previo no resultó conveniente. El tratamiento de nitruración antes de la deposición del recubrimiento mejoró la adhesión, permitió aumentar la carga crítica en el ensayo de Scratch Test y lograr una adhesión aceptable en la prueba de indentación Rockwell C.
- La combinación de capa nitrurada + recubrimiento permitió disminuir el coeficiente de fricción, mejorar el comportamiento al desgaste y a la corrosión. Se demostró que la capa nitrurada mejora la capacidad de soporte de carga, reduce las tensiones entre el recubrimiento y el sustrato, genera un perfil de transición gradual de dureza y aumenta la resistencia a la deformación.
- La oxidación en las condiciones utilizadas no resultó adecuada como pretratamiento, dado que se formó una capa de óxido constituida por hematita y magnetita que no fue buena para la adhesión.
- Los recubrimientos son en general inertes y se demostró que el comportamiento a la corrosión está vinculado a la adhesión del recubrimiento y a los defectos por los cuales el medio corrosivo puede penetrar y alcanzar el sustrato. En los recubrimientos DLC soft, gruesos, la densidad de defectos resultó mayor que en los hard dado que cuando aumenta el contenido de silicio y de hidrógeno, los recubrimientos son menos compactos por la sustitución de las uniones C-C por las uniones más débiles Si-C.
- La capa nitrurada, previa a la deposición del recubrimiento, con nitrógeno en solución presenta mejor resistencia a la corrosión por picado que el acero sin nitrurar, lo cual permite aumentar la resistencia a la corrosión del sistema.
- Los recubrimientos DLC, tanto soft como hard, presentan bajo coeficiente de fricción debido a la formación de una capa de transferencia de características gráficas, de baja resistencia de corte y que tiene un efecto lubricante.
- Los recubrimientos DLC tipo soft presentan mejor comportamiento al desgaste abrasivo que los hard. Esto se debe a que como tienen baja dureza y bajo módulo elástico son flexibles y absorben energía además tienen la capacidad de autorecuperar parte de la deformación que se produce durante los ensayos de desgaste. En cambio, los recubrimientos DLC hard tienen mejor resistencia al desgaste por deslizamiento, al ser duros y poseer alto módulo elástico, resultan resistentes y la profundidad de penetración de la contraparte es muy baja y consecuentemente su desgaste.

- El pretratamiento de nitruración para los recubrimientos tipo soft y gruesos, sólo tiene influencia notable en ensayos de desgaste por deslizamiento severos, es decir a altas cargas, tiempos de ensayos largos o contrapartes de menor diámetro, lo cual genera una presión hertziana mayor. En el caso de los DLC hard, la nitruración previa es favorable en situaciones de desgaste erosivo o abrasivo, donde se fuerza la rotura del recubrimiento.
- Con respecto a la adhesión en ambos tipos de recubrimientos DLC se logra mejor adhesión cuando el acero está previamente nitrurado, se pueden alcanzar cargas críticas mayores a 20 N, para espesores superiores a 25 μm en los soft y a 2 μm en los hard.
- En el caso de los recubrimientos duros y frágiles como los de oxinitruro de silicio, se concluyó que sólo presentan un comportamiento mecánico aceptable cuando son depositados sobre acero nitrurado de lo contrario se desprenden y el desgaste se produce sobre el acero del sustrato.
- Se ha determinado también que la terminación o estado superficial previo a la nitruración y a la deposición del recubrimiento tiene influencia en el proceso de difusión del nitrógeno y en la adhesión del film al sustrato. El pulido con pasta de diamante de 0,5 μm es recomendable para las piezas que van a ser tratadas; dado que con él la red resulta menos tensionada y se produce una zona rica en defectos y micro-deformaciones.
- Es especialmente importante la caracterización de la interfase, crítica para la resistencia al desgaste y a la corrosión de los recubrimientos. La utilización de diferentes técnicas posibilita estudiar distintos aspectos de los sistemas sustrato-recubrimiento y de este modo se obtiene información que puede complementarse para alcanzar un mejor entendimiento del comportamiento del sistema en estudio.

6.1 Metas Tecnológicas

El trabajo coordinado con la empresa IONAR S.A. fue muy productivo en cuanto a que los problemas y desafíos de la industria local fueron tratados en la tesis, y los conocimientos científicos para la aplicación de recubrimientos DLC y otros recubrimientos duros a aceros inoxidables fueron desarrollados en el ámbito académico pero con una mirada en las aplicaciones a mediano plazo.

Desde el punto de vista tecnológico la mayoría de los experimentos de esta tesis fueron realizados en reactores industriales o semi-industriales de instituciones de I&D lo cual facilita la transferencia de conocimiento tecnológico a escala productiva de bienes y servicios.

Las conclusiones obtenidas permiten identificar determinadas aplicaciones para los sistemas logrados y recomendaciones de uso en determinado tipo de ambiente, a saber: los aceros inoxidables nitrurados a baja temperatura tienen más resistencia al desgaste y pueden usarse en ambientes clorados, por ejemplo en la industria alimenticia; los recubrimientos DLC soft tienen buena resistencia al desgaste abrasivo y erosivo y pueden utilizarse para recubrir el interior de tubos o válvulas en la industria de petróleo y gas; los recubrimientos DLC hard, duros, de bajo coeficiente de fricción y resistentes a la corrosión, pueden usarse en instrumentos de corte o para moldes de inyección de plástico; los recubrimientos de oxinitruro de silicio resultan resistentes al desgaste por deslizamiento y a la corrosión sólo cuando son depositados sobre un sustrato nitrurado y pueden utilizarse en rodamientos y engranajes.

6.2 Trabajo Futuro

A continuación se listan algunos puntos que no pudieron estudiarse con la profundidad requerida y sería deseable seguir investigando. Se proponen los siguientes trabajos futuros:

- Realizar un estudio más detallado de la microestructura de la capa nitrurada en los aceros inoxidables endurecibles por precipitación, analizando cambios a diferentes profundidades y concentraciones de nitrógeno.
- Profundizar el estudio de la interfase capa nitrurada-recubrimiento en los diferentes sistemas estudiados, y su influencia en desgaste y corrosión.
- Evaluar la influencia del estado superficial en la nitruración y en la adhesión de los recubrimientos utilizando lijados con granulometrías más bajas o tratamientos de granallado, que usualmente se aplican en las componentes industriales.
- Diseñar y poner a prueba experimentos para evaluar el comportamiento a la corrosión de los recubrimientos DLC soft y gruesos.
- Evaluar el comportamiento a la corrosión de los recubrimientos DLC hard en soluciones que simulen fluidos del organismo humano durante largo tiempo para analizar su potencial utilización en aceros para implantes.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

REFERENCIAS

- [1] *ASM Handbook Vol. 5: Surface Engineering*. Ohio: ASM International, 1994.
- [2] *ASM Handbook Vol. 1: Properties and selection of Irons, Steels, and High-Performance Alloys*. Ohio: ASM International, 1991.
- [3] A. J. Sedriks, *Corrosion of stainless steel*. Estados Unidos de América: A wiley-interscience publication John Wiley Sons, Inc., 1996, pp. 1–63, 79–104.
- [4] R. G. Bayer, *Wear analysis for engineers*. New York: HNB Publishing, 2002.
- [5] K. T. Rie, E. Menthe, A. Matthews, K. Legg, and J. Chin, "Plasma Surface Engineering of Metals," *Plasma Process. Adv. Mater. MRS Bull.*, vol. 21, no. 8, pp. 46–51, 1996.
- [6] T. Bell and C. X. Li, "Stainless Steel: Low-Temperature Nitriding and Carburizing," *Adv. Mater. Process.*, vol. 160, pp. 49–51, 2002.
- [7] M. Noda and M. Umeno, "Coating of DLC film by pulsed discharge plasma CVD," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 14, pp. 1791–1794, Nov. 2005.
- [8] C. N. Chang and F. S. Chen, "Wear resistance evaluation of plasma nitrocarburized AISI 316L stainless steel," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 82, pp. 281–287, 2003.
- [9] T. Lampe, S. Eisenberg, and E. Rodríguez Cabeo, "Plasma surface engineering in the automotive industry—trends and future perspectives," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 174–175, pp. 1–7, 2003.
- [10] B. Podgornik and S. Hogmark, "Surface modification to improve friction and galling properties of forming tools," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 334–341, 2006.
- [11] J. R. Davis, *Surface engineering for corrosion and wear resistance*. Estados Unidos de América: ASM International, 2001, pp. 1–10, 136–137, 168–182.
- [12] T. Bell, H. Dong, and Y. Sun, "Realising the potential of duplex surface engineering," *Tribol. Int.*, vol. 131, pp. 127–137, 1998.
- [13] T. Bell, K. Mao, and Y. Sun, "Surface engineering design: modelling surface engineering systems for improved tribological performance," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 108–109, pp. 360–368, Oct. 1998.
- [14] J. Walkowicz, J. Smolik, and J. Tacikowski, "Optimization of nitrided case structure in composite layers created by duplex treatment on the basis of PVD coating adhesion measurement," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 116–119, no. 1–3, pp. 370–379, Sep. 1999.
- [15] T. Czerwicz, N. Renevier, and H. Michel, "Low-temperature plasma-assisted nitriding," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 267–277, Sep. 2000.

- [16] H. Dong, "S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys," *Int. Mater. Rev.*, vol. 55, no. 2, pp. 65–98, Mar. 2010.
- [17] C. X. Li and T. Bell, "Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 8, pp. 2036–2049, Aug. 2006.
- [18] D. Manova, S. Mändl, H. Neumann, and B. Rauschenbach, "Wear behaviour of martensitic stainless steel after PIII surface treatment," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, pp. 137–140, Oct. 2005.
- [19] M. Esfandiari and H. Dong, "The corrosion and corrosion–wear behaviour of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 3, pp. 466–478, Dec. 2007.
- [20] R. B. Frandsen, T. Christiansen, and M. A. J. Somers, "Simultaneous surface engineering and bulk hardening of precipitation hardening stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 16–17, pp. 5160–5169, Apr. 2006.
- [21] A. Schulz, H. R. Stock, P. Mayr, J. Staeves, and D. Schmoeckel, "Deposition and Investigation of TiN PVD coatings on cast steel forming tools," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 94–95, pp. 440–450, 1997.
- [22] H. Ichimura, F. Rodríguez, and A. Rodrigo, "The composite film hardness of TiN coatings prepared by cathodic arc evaporation," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 127, pp. 138–143, 2000.
- [23] S. Guruvenket, D. Li, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, and J. Szpunar, "Mechanical and tribological properties of duplex treated TiN, nc-TiN/a-SiNx and nc-TiCN/a-SiCN coatings deposited on 410 low alloy stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 19, pp. 2905–2911, Jun. 2009.
- [24] D. Li, S. Guruvenket, M. Azzi, J. A. Szpunar, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, "Corrosion and tribo-corrosion behavior of a-SiCx:H, a-SiNx:H and a-SiCxNy:H coatings on SS301 substrate," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 9–10, pp. 1616–1622, Jan. 2010.
- [25] K. Choy, "Chemical vapour deposition of coatings," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 2, pp. 57–170, 2003.
- [26] C. Forsich, D. Heim, and T. Mueller, "Influence of the deposition temperature on mechanical and tribological properties of a-C:H:Si coatings on nitrided and postoxidized steel deposited by DC-PACVD," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 5–7, pp. 521–525, Dec. 2008.
- [27] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, May 2002.
- [28] A. Grill, "Diamond-like carbon: state of the art," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 8, pp. 428–434, 1999.

- [29] C. Donnet and A. Erdemir, *Tribology of Diamond -Like Carbon Films. Fundamentals and Applications*. USA: Springer, 2008.
- [30] A. Erdemir and C. Donnet, "Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 18, pp. R311–R327, Sep. 2006.
- [31] W. D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 2*. Barcelona, España: Reverté S.A, 2007, pp. 359–370.
- [32] W. F. Smith, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. Madrid, España: Mc Graw Hill, 1998, pp. 359–370.
- [33] J. Apraiz Barreiro, *Aceros Especiales*, Segunda Ed. Madrid, España: Editorial Dossat, 1961.
- [34] G. Anteri, "Aceros IT/A-77/06." Instituto de Tecnología Prof. Jorge A.Sabato, UNSAM-CNEA, Buenos Aires, 2006.
- [35] G. Anteri, "Aceros." Instituto Sabato UNSAM-CNEA, Buenos Aires, 2000.
- [36] S. H. Avner, *Introducción a la Metalurgia Física*, Segunda Ed. México: Mc. Graw Hill, 1988, pp. 348–383.
- [37] M. P. Groover, *Fundamentos de Manufactura Moderna*. México: Prentice Hall Hispanoamericana S.A, 1997, pp. 109–130.
- [38] D. R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de ios materiales*. México: International Thomson Editores, 1998, pp. 320–349.
- [39] J. Apraiz Barreiro, *Tratamientos térmicos de los aceros*, Séptima Ed. Madrid, España: Editorial Dossat, 1971.
- [40] A. Ziewicz, E. Tasak, M. Witkowska, and K. Ziewicz, "Microstructure and properties of welds of semi-austenitic precipitation hardening stainless steel after Heat Treatment," *Arch. Metall. Mater.*, vol. 58, no. 2, pp. 613–617, 2013.
- [41] S. P. Brühl, "Procesamiento de Materiales por Plasma." Facultad Regional Concepción del Uruguay. UTN, Concepción del Uruguay, 2010.
- [42] J. Feugeas, "Tratamientos superficiales con plasma." Universidad Nacional de Rosario, Rosario, 2000.
- [43] D. Pye, *Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing*. Estados Unidos de América: ASM International, 2003.
- [44] "<http://www.lfp.uba.ar/es/notas%20de%20cursos/notasdescargas/Cap5.pdf>." .
- [45] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. New York: John Wiley, 1994.

- [46] F. F. Chen and J. P. Chang, *Lecture notes on principles of plasma processing*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [47] Y. P. Raizer, *Gas discharge physics*. Berlin, Alemania: Springer-Verlag, 1991.
- [48] J. R. Davis, *Surface hardening of steels*. Ohio: ASM International, 2002, pp. 1–15, 177–194.
- [49] A. Cabo, "Tratamientos termoquímicos asistidos por plasma." CNEA, Buenos Aires, pp. 123–137, 2000.
- [50] "<http://www.plateg.com/eng/willkommen-eng.html>."
- [51] M. E. De Las Heras, "Análisis tribológico y propiedades del acero inoxidable AISI 316L nitrurado y recubierto por plasma en reactores industriales," Instituto Sabato, CAC CNEA, 2012.
- [52] N. Mandkarian and F. Mahboubi, "Effect of gas mixture of plasma post-oxidation on corrosion properties of plasma nitrocarburised AISI 4130 steel," *Vacuum*, vol. 83, no. 7, pp. 1036–1042, Mar. 2009.
- [53] A. C. Rovani, R. R. Fischer, F. Cemin, F. G. Echeverrigaray, R. L. O. Basso, C. L. G. Amorim, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, and C. A. Figueroa, "Effect of hydrogen on plasma post-oxidation of ferrous alloys," *Scr. Mater.*, vol. 62, no. 11, pp. 863–866, Jun. 2010.
- [54] M. Heydarzadeh Sohi, M. Ebrahimi, A. Honarbakhsh Raouf, and F. Mahboubi, "Comparative study of the corrosion behaviour of plasma nitrocarburised AISI4140 steel before and after post-oxidation," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 9, pp. 4432–4437, 2010.
- [55] A. Esfahani, M. Heydarzadeh Sohi, J. Rassizadehghani, and F. Mahboubi, "Effect of treating atmosphere in plasma post-oxidation of nitrocarburized AISI 5115 steel," *Vacuum*, vol. 82, no. 3, pp. 346–351, Nov. 2007.
- [56] T. Bell, Y. Sun, and A. Suhadi, "Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising," *Vacuum*, vol. 59, no. 1, pp. 14–23, Oct. 2000.
- [57] "<http://www.rubig.com/index.cfm?seite=nitrieranlagen-at&sprache=EN&searchstring=Plasox>."
- [58] "<http://www.sulzer.com/es/Products-and-Services/Coating-Services/Plasma-Heat-Treatment/Processes/IONIT-OX>."
- [59] Č. Donik, A. Kocijan, J. T. Grant, M. Jenko, A. Drenik, and B. Pihlar, "XPS study of duplex stainless steel oxidized by oxygen atoms," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 827–832, Apr. 2009.
- [60] Č. Donik, A. Kocijan, D. Mandrino, I. Paulin, M. Jenko, and B. Pihlar, "Initial oxidation of duplex stainless steel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 15, pp. 7056–7061, 2009.

- [61] A. M. Huntz, A. Reckmann, C. Haut, C. Sévérac, M. Herbst, F. C. T. Resende, and A. C. S. Sabioni, "Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 447, no. 1–2, pp. 266–276, Feb. 2007.
- [62] D. B. Wei, J. X. Huang, A. W. Zhang, Z. Y. Jiang, A. K. Tieu, X. Shi, S. H. Jiao, and X. Y. Qu, "Study on the oxidation of stainless steels 304 and 304L in humid air and the friction during hot rolling," *Wear*, vol. 267, no. 9–10, pp. 1741–1745, Sep. 2009.
- [63] S. P. Brühl, "Recubrimientos por plasma." CNEA, Buenos Aires, pp. 104–121, 2000.
- [64] F. J. Alvarez, "Técnicas de recubrimiento por plasma." CNEA, Buenos Aires, pp. 81–103, 2000.
- [65] J. H. Park, Ed., *Surface Engineering Series Volumen 2 Chemical Vapor Deposition*. United States of America: ASM International, 2001.
- [66] A. Rodrigo, "Efecto de las variables de procesos reactivos de deposición por plasma sobre propiedades de recubrimientos duros." JICA-CNEA, Buenos Aires, pp. 141–162, 2000.
- [67] A. Rodrigo, "Caracterización de Adherencia, Dureza y Espesor de Recubrimientos Duros," *Tercer curso latinoamericano procesamiento de materiales por plasma*. CNEA, JICA, Buenos Aires, pp. 195–213, 2000.
- [68] "<http://www.icmm.csic.es/fis/documentos/Tema11.pdf>."
- [69] R. Pascual, "Crecimiento y estructura de recubrimientos." CNEA, Buenos Aires, pp. 163–176, 2000.
- [70] M. Ohring, *The Materials Science of thin films*. Estados Unidos de América: Academic Press, 1991, pp. 147–149, 195–198.
- [71] K. Holmberg and A. Matthews, *Coatings Tribology Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. UK: Elsevier, 2009.
- [72] M. E. Reinoso, "Depósito y caracterización de películas de Carbono amorfo con incorporación de Silicio," Universidad de Buenos Aires, 2004.
- [73] J. Asmussen and D. K. Reinhard, *Diamond Films Handbook*. New York: Taylor & Francis Inc, 2002.
- [74] Y. Sun and T. Bell, "Plasma Surface engineering of low alloy steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 140, pp. 419–434, 1991.
- [75] R. Charadia, L. Vaca, S. Salvarezza, S. P. Brühl, and S. Simison, "Comportamiento frente al desgaste y corrosión de acero AISI 420 nitrurado y recubierto con nitruro de titanio," in *Actas del Congreso SAM-CONAMET 2007, 7mo. Congreso de Metalurgia y Materiales*, 2007, pp. 878–883.

- [76] F. Qi, Y. X. Leng, N. Huang, B. Bai, and P. C. Zhang, "Surface modification of 17-4PH stainless steel by DC plasma nitriding and titanium nitride film duplex treatment," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 257, no. 1–2, pp. 416–419, Apr. 2007.
- [77] P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo, and E. Broitman, "Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 187, no. 1, pp. 63–69, Oct. 2004.
- [78] S. P. Brühl, R. Charadia, C. Sanchez, and M. H. Staia, "Wear behavior of plasma nitrided AISI 420 stainless steel," *Int. J. Mater. Res.*, vol. 7, pp. 779–786, 2008.
- [79] F. Mahboubi and M. Fattah, "Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel," *Vacuum*, vol. 79, no. 1–2, pp. 1–6, Jul. 2005.
- [80] C. Zhao, D. Sun, and J. Hou, "Duplex treatments of plasma nitrocarburizing and post-oxidation in an adiabatic plasma furnace," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 9–11, pp. 4984–4986, Feb. 2007.
- [81] E. Rabinowicz, *Friction and Wear of Materials*, 2da Ed. New York: John Wiley and Sons, 1998.
- [82] W. Tuckart, "Desgaste Mecánico y Fricción." Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Buenos Aires, 2011.
- [83] I. M. Hutchings, *Tribology, friction and wear of engineering materials*. London: Butterworth-Heinemann Ltd, 2001, pp. 14–16, 109–116.
- [84] K. Holmberg, H. Ronkainen, and A. Matthews, "Review Tribology of thin coatings," *Ceram. Int.*, vol. 26, pp. 787–795, 2000.
- [85] K. Ludema, *Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology*. Boca Raton: CRC Press, 1996, pp. 165–167.
- [86] G. Stachowiak and A. Batchelor, *Engineering Tribology*. Estados Unidos de América: Elsevier Butterworth and Heinemann, 2005, pp. 487–492, 509–523.
- [87] D. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*. New Jersey: Prentice Hall, 1996.
- [88] J. R. Galvele and G. S. Duffó, *Degradación de materiales-I. Corrosión*. Buenos Aires: Ed. Jorge Baudino Ediciones, Instituto Sabato, 2006.
- [89] "<http://hipotesis.uniandes.edu.co/hipotesis/images/stories/ed04pdf/Corrosion.pdf>."
- [90] E. O. Huerta, *Corrosión y degradación de materiales*. España: Ed. Síntesis, 1997, pp. 19–32.
- [91] P. R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*. Estados Unidos de América: Mc Graw Hill, 1999, pp. 58–70.

- [92] "ASTM Standard 1997 B117, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus." American Society for Testing and Materials, 1997.
- [93] *Metals Handbook Vol 13: Corrosion*. Estados Unidos de América: ASM International, 1987, pp. 1327–1381.
- [94] R. Baboian, Ed., *Corrosion Tests and Standards. Application and Interpretation*. USA: ASTM, 1995, pp. 107–130.
- [95] D. Choi and G. S. Was, "Development of a Pit Growth Resistance Parameter for the Study of Pit Growth in Alloy 600," *Corrosion*, vol. 48, no. 4, pp. 292–305, 1992.
- [96] "<http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Corrosion-picaduras.PDF>." .
- [97] A. Cabo, "Aplicación Metalúrgica de tecnologías que hacen uso de plasma," *Rev. Puente*, pp. 9–14, 2011.
- [98] C. X. Li and T. Bell, "Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 6, pp. 1527–1547, Jun. 2004.
- [99] A. Akbari, R. Mohammadzadeh, C. Templier, and J. P. Riviere, "Effect of the initial microstructure on the plasma nitriding behavior of AISI M2 high speed steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 24, pp. 4114–4120, Sep. 2010.
- [100] K. Genel, M. Demirkol, and M. Çapa, "Effect of ion nitriding on fatigue behaviour of AISI 4140 steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 279, no. 1–2, pp. 207–216, Feb. 2000.
- [101] K. Nakata, W. Yamauchi, K. Akamatsu, and M. Ushio, "Plasma nitriding behavior of low carbon binary alloy steels," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 174–175, pp. 1206–1210, 2003.
- [102] A. Basu, J. D. Majumdar, J. Alphonsa, S. Mukherjee, and I. Manna, "Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 17–18, pp. 3117–3120, Jun. 2008.
- [103] A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, and T. Bacci, "Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 6, pp. 1513–1527, Jun. 2006.
- [104] J. Feugeas, L. Rico, L. Nosei, B. Gómez, E. Bemporad, J. Lesage, and J. Ferrón, "Austenite modification of AISI 316L SS by pulsed nitrogen ion beams generated in dense plasma focus discharges," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 8, pp. 1193–1199, Jan. 2010.
- [105] X. L. Xu, L. Wang, Z. W. Yu, and Z. K. Hei, "Microstructural characterization of plasma nitrided austenitic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 132, no. 2–3, pp. 270–274, Oct. 2000.

- [106] T. Czerwicz, H. He, G. Marcos, T. Thiriet, S. Weber, and H. Michel, "Fundamental and Innovations in Plasma Assisted Diffusion of Nitrogen and Carbon in Austenitic Stainless Steels and Related Alloys," *Plasma Process. Polym.*, vol. 6, no. 6–7, pp. 401–409, Jul. 2009.
- [107] M. Asgari, A. Barnoush, R. Johnsen, and R. Hoel, "Microstructural characterization of pulsed plasma nitrided 316L stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 529, pp. 425–434, Nov. 2011.
- [108] M. P. Fewell and J. M. Priest, "High-order diffractometry of expanded austenite using synchrotron radiation," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 9, pp. 1802–1815, Feb. 2008.
- [109] K. H. Lo, C. H. Shek, and J. K. L. Lai, "Recent developments in stainless steels," *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 65, pp. 39–104, May 2009.
- [110] S. Wang, W. Cai, J. Li, W. Wei, and J. Hu, "A novel rapid D.C. plasma nitriding at low gas pressure for 304 austenitic stainless steel," *Mater. Lett.*, vol. 105, pp. 47–49, Aug. 2013.
- [111] E. Menthe and K. T. Rie, "Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 116–119, pp. 199–204, Sep. 1999.
- [112] B. Y. Jeong and M. H. Kim, "Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 137, no. 2–3, pp. 249–254, Mar. 2001.
- [113] C. X. Li and T. Bell, "Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel," *Wear*, vol. 256, no. 11–12, pp. 1144–1152, Jun. 2004.
- [114] C. Allen, C. X. Li, T. Bell, and Y. Sun, "The effect of fretting on the fatigue behaviour of plasma nitrided stainless steels," *Wear*, vol. 254, no. 11, pp. 1106–1112, Oct. 2003.
- [115] M. Divakar, V. K. Agarwal, and S. N. Singh, "Effect of the material surface hardness on the erosion of AISI316," *Wear*, vol. 259, no. 1–6, pp. 110–117, Jul. 2005.
- [116] V. Singh, K. Marchev, C. V. Cooper, and E. I. Meletis, "Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 160, no. 2–3, pp. 249–258, Oct. 2002.
- [117] J. R. Sobiecki, A. Patejuk, Z. Bogdanowicz, and S. Kowalczyk, "Selected mechanical properties of glow discharge nitrided austenitic steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 382, no. 1–2, pp. 198–202, Sep. 2004.
- [118] E. De Las Heras, D. G. Santamaría, A. García-Luis, A. Cabo, M. Brizuela, G. Ybarra, N. Mingolo, S. P. Brühl, and P. Corengia, "Microstructure and Wear Behavior of DC-Pulsed Plasma Nitrided AISI 316L Austenitic Stainless Steel," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, pp. S741–S745, Apr. 2007.

- [119] A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, and T. Bacci, "Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 11, pp. 3511–3517, Mar. 2006.
- [120] C. Zhao, C. Li, H. Dong, and T. Bell, "Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 2320–2325, 2006.
- [121] S. K. Kim, J. S. Yoo, J. M. Priest, and M. P. Fewell, "Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 163–164, pp. 380–385, Jan. 2003.
- [122] C. E. Pinedo and W. A. Monteiro, "On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 179, pp. 119–123, Feb. 2004.
- [123] D. Manova, G. Thorwarth, S. Mändl, H. Neumann, B. Stritzker, and B. Rauschenbach, "Variable lattice expansion in martensitic stainless steel after nitrogen ion implantation," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 242, pp. 285–288, Jan. 2006.
- [124] I. Alphonsa, A. Chainani, P. M. Raole, B. Ganguli, and P. I. John, "A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 150, no. 2–3, pp. 263–268, Feb. 2002.
- [125] S. P. Brühl, R. Charadia, S. Simison, D. G. Lamas, and A. Cabo, "Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 20, pp. 3280–3286, Jul. 2010.
- [126] T. P. Savas, A. Y. L. Wang, and J. C. Earthman, "The Effect of Heat Treatment on the Corrosion Resistance of 440C Stainless Steel in 20% HNO₃ + 2.5% Na₂Cr₂O₇ solution," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 12, no. 2, pp. 165–171, 2003.
- [127] D. W. Hetzner and W. Van Geertruyden, "Crystallography and metallography of carbides in high alloy steels," *Mater. Charact.*, vol. 59, pp. 825–841, 2008.
- [128] Y. Xi, D. Liu, and D. Han, "Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 12, pp. 2577–2583, Mar. 2008.
- [129] Y. Fu, A. Batchelor, N. Loh, and K. Tan, "Effect of lubrication by mineral and synthetic oils on the sliding wear of plasma nitrided AISI 410 stainless steel," *Wear*, vol. 219, pp. 169–176, 1998.
- [130] Y. Sun and T. Bell, "Wear behaviour of plasma-nitrided martensitic stainless steel," *Wear*, vol. 178, no. 1–2, pp. 131–138, 1994.
- [131] H. Dong, M. Esfandiari, and X. Y. Li, "On the microstructure and phase identification of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 13, pp. 2969–2975, Mar. 2008.

- [132] P. Kochmanski and J. Nowacki, "Influence of initial heat treatment of 17-4 PH stainless steel on gas nitriding kinetics," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 19, pp. 4834–4838, Jun. 2008.
- [133] G. Li, J. Wang, C. Li, Q. Peng, J. Gao, and B. Shen, "Microstructure and dry-sliding wear properties of DC plasma nitrided 17-4 PH stainless steel," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, no. 9, pp. 1964–1970, May 2008.
- [134] C. Blawert, A. Weisheit, B. L. Mordike, and R. M. Knoop, "Plasma immersion ion implantation of stainless steel: austenitic stainless steel in comparison to austenitic-ferritic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 85, no. 1–2, pp. 15–27, Nov. 1996.
- [135] B. Larisch, U. Brusky, and H. J. Spies, "Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 116–119, pp. 205–211, Sep. 1999.
- [136] A. Leyland, D. B. Lewis, P. R. Stevenson, and A. Matthews, "Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 62, pp. 608–613, 1993.
- [137] Y. Sun and T. Bell, "Low Temperature Plasma Nitriding Characteristics of Precipitation Hardening Stainless Steel," *Surf. Eng.*, vol. 19, no. 5, pp. 331–336, Oct. 2003.
- [138] M. Lattemann, E. Nold, S. Ulrich, H. Leiste, and H. Holleck, "Investigation and characterisation of silicon nitride and silicon carbide thin films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 174–175, pp. 365–369, Sep. 2003.
- [139] P. M. Martin, *Handbook of deposition technologies for thin films and coatings*, 3era Ed., vol. i. Unites States: Elsevier, 2010, pp. 416–420.
- [140] C. Biasotto, J. A. Diniz, A. M. Daltrini, S. A. Moshkalev, and M. J. R. Monteiro, "Silicon nitride thin films deposited by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition for micromechanical system applications," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 21, pp. 7777–7782, Sep. 2008.
- [141] K. Baba, R. Hatada, and S. Nagata, "SiO₂ coatings produced by ion beam assisted ECR-plasma CVD," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 75, pp. 292–296, 1995.
- [142] M. Suzuki, T. Saito, and A. Tanaka, "Tribological properties of DLC films against different steels," *Wear*, vol. 304, no. 1–2, pp. 83–87, Jul. 2013.
- [143] H. Ronkainen, S. Varjus, and K. Holmberg, "Friction and wear properties in dry, water- and oil-lubricated DLC against alumina and DLC against steel contacts," *Wear*, vol. 222, no. 2, pp. 120–128, Nov. 1998.
- [144] H. Ronkainen, S. Varjus, J. Koskinen, and K. Holmberg, "Differentiating the tribological performance of hydrogenated and hydrogen-free DLC coatings," *Wear*, vol. 249, no. 3–4, pp. 260–266, May 2001.

- [145] M. Sedláček, B. Podgornik, and J. Vizintin, "Tribological properties of DLC coating and comparison with test results: Development of a database," *Mater. Charact.*, vol. 59, no. 2, pp. 151–161, 2008.
- [146] J. Jiang, R. D. Arnell, and J. Tong, "An investigation into tribological behaviour of DLC coatings deposited on sintered ferrous alloy substrate," *Wear*, vol. 214, pp. 14–22, 1998.
- [147] R. Hauert, "An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications," *Tribol. Int.*, vol. 37, no. 11–12, pp. 991–1003, Nov. 2004.
- [148] S. Yamamoto, A. Kawana, H. Ichimura, and C. Masuda, "Relationship between tribological properties and sp³/sp² structure of nitrogenated diamond-like carbon deposited by plasma CVD," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 210, pp. 1–9, 2012.
- [149] J. Qi, L. Wang, F. Yan, and Q. Xue, "Ultra-High Tribological Performance of Magnetron Sputtered a-C:H Films in Sand-Dust Environment," *Tribol. Lett.*, vol. 38, no. 3, pp. 195–205, Jan. 2010.
- [150] A. Dorner, C. Schürer, G. Reisel, G. Irmer, O. Seidel, and E. Müller, "Diamond-like carbon-coated Ti6Al4V: influence of the coating thickness on the structure and the abrasive wear resistance," *Wear*, vol. 249, pp. 489–497, 2001.
- [151] T. Haque, D. Ertas, A. Ozekcin, H. W. Jin, and R. Srinivasan, "The role of abrasive particle size on the wear of diamond-like carbon coatings," *Wear*, vol. 302, no. 1–2, pp. 882–889, Apr. 2013.
- [152] A. Vanhulsel, B. Blanpain, J. P. Celis, J. Roos, E. Dekempeneer, and J. Smeets, "Study of the wear behaviour of diamond-like coatings at elevated temperatures," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 98, no. 1–3, pp. 1047–1052, Jan. 1998.
- [153] C. F. M. Borges, E. Pfender, and J. Heberlein, "Influence of nitrided and carbonitrided interlayers on enhanced nucleation of diamond on stainless steel 304," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 10, no. 11, pp. 1983–1990, Nov. 2001.
- [154] V. F. Neto, R. Vaz, M. S. A. Oliveira, and J. Grácio, "CVD diamond-coated steel inserts for thermoplastic mould tools—Characterization and preliminary performance evaluation," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, pp. 1085–1091, Jan. 2009.
- [155] Y. Fu, B. Yan, and N. L. Loh, "Effects of pre-treatments and interlayers on the nucleation and growth of diamond coatings on titanium substrates," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 130, no. 2–3, pp. 173–185, Aug. 2000.
- [156] D. Li, S. Guruvenket, S. Hassani, E. Bousser, M. Azzi, J. A. Szpunar, and J. E. Klemberg-Sapieha, "Effect of Cr interlayer on the adhesion and corrosion enhancement of nanocomposite TiN-based coatings deposited on stainless steel 410," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 10, pp. 3128–3134, Mar. 2011.

- [157] O. Glozman, G. Halperin, I. Etsion, A. Berner, D. Shectman, G. H. Lee, and A. Hoffman, "Study of the wear behavior and adhesion of diamond films deposited on steel substrates by use of a Cr-N interlayer," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 8, no. 2–5, pp. 859–864, Mar. 1999.
- [158] M. Xu, J. Zhao, X. Cai, Q. Chen, and P. K. Chu, "Structure and topographies of diamond-like carbon films produced on tungsten pre-implanted stainless steel substrate by plasma immersion ion implantation and deposition," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, no. 8, pp. 1490–1499, 2007.
- [159] C. C. Chen and F. C. N. Hong, "Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 243, no. 1–4, pp. 296–303, Apr. 2005.
- [160] R. Hauert, C. V. Falub, G. Thorwarth, K. Thorwarth, C. Affolter, M. Stiefel, L. E. Podleska, and G. Taeger, "Retrospective lifetime estimation of failed and explanted diamond-like carbon coated hip joint balls," *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 8, pp. 3170–3176, 2012.
- [161] F. Majdič, I. Velkavrh, and M. Kalin, "Improving the performance of a proportional 4/3 water-hydraulic valve by using a diamond-like-carbon coating," *Wear*, vol. 297, pp. 1016–1024, 2013.
- [162] H. R. Abedi, M. Salehi, and M. Yazdkhasti, "Novel plasma nitriding – oxidizing duplex treatment of AISI 316 austenitic stainless steel," *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 6, pp. 698–701, 2010.
- [163] H. R. Abedi, M. Salehi, M. Yazdkhasti, and A. Hemmasian-E, "Effect of high temperature post-oxidizing on tribological and corrosion behavior of plasma nitrided AISI 316 austenitic stainless steel," *Vacuum*, vol. 85, no. 3, pp. 443–447, 2010.
- [164] E. Skolek-Stefaniszyn, J. Kaminski, J. Sobczak, and T. Wierzchon, "Modifying the properties of AISI 316L steel by glow discharge assisted low-temperature nitriding and oxynitriding," *Vacuum*, vol. 85, no. 2, pp. 164–169, Aug. 2010.
- [165] N. Karimzadeh, E. G. Moghaddam, M. Mirjani, and K. Raeissi, "The effect of gas mixture of post-oxidation on structure and corrosion behavior of plasma nitrided AISI 316 stainless steel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 283, pp. 584–589, 2013.
- [166] H. R. Abedi and M. Selehi, "Effect of post-oxidizing temperature on tribological and corrosion behavior of plasma nitrided austenitic stainless steel," *Mater. Des.*, vol. 32, no. 4, pp. 2100–2106, 2011.
- [167] K. Wu, G. Q. Liu, L. Wang, and B. F. Xu, "Research on new rapid and deep plasma nitriding techniques of AISI 420 martensitic stainless steel," *Vacuum*, vol. 84, no. 6, pp. 870–875, 2010.
- [168] G. Li, J. Wang, Q. Peng, C. Li, Y. Wang, and B. Shen, "Influence of salt bath nitrocarburizing and post-oxidation process on surface microstructure evolution of 17-4PH stainless steel," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 207, no. 1–3, pp. 187–192, Oct. 2008.

- [169] T. Fu, Z. F. Zhou, Y. M. Zhou, X. D. Zhu, Q. F. Zeng, C. P. Wang, K. Y. Li, and J. Lu, "Mechanical properties of DLC coating sputter deposited on surface nanocrystallized 304 stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 207, pp. 555–564, Aug. 2012.
- [170] B. Podgornik and J. Vizintin, "Tribology of thin films and their use in the field of machine elements," *Vacuum*, vol. 68, no. 1, pp. 39–47, 2003.
- [171] I. Zukerman, A. Raveh, Y. Landau, R. Weiss, R. Shneck, Y. Shneor, H. Kalman, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, "Tribological properties of duplex treated TiN/TiCN coatings on plasma nitrided PH15-5 steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 13, pp. 6171–6175, Mar. 2007.
- [172] D. Chicot, E. S. Puchi-Cabrera, X. Decoopman, F. Roudet, J. Lesage, and M. H. Staia, "Diamond-like carbon film deposited on nitrided 316L stainless steel substrate: A hardness depth-profile modeling," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 20, no. 10, pp. 1344–1352, Nov. 2011.
- [173] B. Podgornik, J. Vizintin, O. Wänstrand, M. Larsson, S. Hogmark, H. Ronkainen, and K. Holmberg, "Tribological properties of plasma nitrided and hard coated AISI 4140 steel," *Wear*, vol. 249, no. 3–4, pp. 254–259, May 2001.
- [174] B. Podgornik, J. Vizintin, O. Wänstrand, M. Larsson, and S. Hogmark, "Wear and friction behaviour of duplex-treated AISI 4140 steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 120–121, pp. 502–508, 1999.
- [175] M. Azzi, M. Benkahoul, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, "Corrosion and mechanical properties of duplex-treated 301 stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 5, pp. 1557–1563, Nov. 2010.
- [176] N. Ueda, N. Yamauchi, T. Sone, A. Okamoto, and M. Tsujikawa, "DLC film coating on plasma-carburized austenitic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 9–11, pp. 5487–5492, Feb. 2007.
- [177] R. Snyders, E. Boussier, P. Amireault, J. E. Klemberg-Sapieha, E. Park, K. Taylor, K. Casey, and L. Martinu, "Tribo-Mechanical Properties of DLC Coatings Deposited on Nitrided Biomedical Stainless Steel," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, pp. S640–S646, 2007.
- [178] M. Jellesen, T. Christiansen, L. Hilbert, and P. Møller, "Erosion–corrosion and corrosion properties of DLC coated low temperature gas-nitrided austenitic stainless steel," *Wear*, vol. 267, pp. 1709–1714, 2009.
- [179] G. Capote, L. Bonetti, and V. Trava-Airoldi, "Deposición de películas protectoras de DLC sobre superficies metálicas tratadas térmicamente," *Rev. Colomb. Física*, vol. 42, no. 1, pp. 1–6, 2010.
- [180] N. G. Shang, Z. F. Zhou, C. S. Lee, I. Bello, and S. T. Lee, "Effect of ion beam nitriding on diamond nucleation and growth onto steel substrates," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 1506–1510, Aug. 2001.

- [181] H. Mori and H. Tachikawa, "Increased adhesion of diamond-like carbon-Si coatings and its tribological properties," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 149, pp. 225–230, Jan. 2002.
- [182] B. Podgornik and J. Vizintin, "Influence of substrate treatment on the tribological properties of DLC coatings," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 10, no. 12, pp. 2232–2237, 2001.
- [183] H. Chandler, *Heat Treater's Guide, Practices and Procedures for Irons and Steels*, Segunda Ed. Estados Unidos de América: ASM International, 1995.
- [184] C. Lasorsa, A. Cabo, G. Laxague, and S. P. Brühl, "Análisis del comportamiento de recubrimientos duros anticorrosivos obtenidos con técnicas asistidas por plasma," in *Actas del Congreso SAM-CONAMET 2009, 9no. Congreso de Metalurgia y Materiales*, 2009, pp. 1014–1019.
- [185] F. R. Marciano, "Estudo de crescimento de filmes de DLC com nanocristais de diamante para aplicações tecnológicas e industriais," Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2011.
- [186] V. J. Trava-Airoldi, L. F. Bonetti, G. Capote, L. V. Santos, and E. J. Corat, "A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PACVD," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 3, pp. 549–554, Dec. 2007.
- [187] N. Mingolo and M. Ortiz, "Caracterización de recubrimientos y superficies por difracción de rayos X." CNEA, JICA, Buenos Aires, 2000.
- [188] D. G. Lamas, "Difracción de polvos con luz sincrotrón." CINSO, CONICET-CITEFA, Buenos Aires, 2009.
- [189] B. D. Cullitty, *Elements of X-ray diffraction*, Tercera Ed. Estados Unidos de América: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
- [190] "http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html." .
- [191] M. Ipohorski, P. Bozzano, and R. Versaci, "Microanálisis dispersivo en energía." Instituto de Tecnología Prof. Jorge A.Sabato, UNSAM-CNEA, Buenos Aires, 2009.
- [192] M. Ipohorski, "Microscopía Electrónica de láminas delgadas IT/A-41/95." Instituto de Tecnología Prof. Jorge A.Sabato, UNSAM-CNEA, Buenos Aires, 1995.
- [193] M. N. Retamero, "Comportamiento tribológico del intermetálico RuAl depositado en forma de capa fina." Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Concepción del Uruguay, pp. 85–89, 2012.
- [194] J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino, and J. Michael, "TEM Sample Preparation and Damage," *MRS Bull.*, vol. 32, no. May, pp. 400–407, 2007.
- [195] "<http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/Infrarroja.pdf>." .

- [196] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 20, pp. 14095–14107, May 2000.
- [197] B. Saha, E. Liu, S. B. Tor, N. W. Khun, D. E. Hardt, and J. H. Chun, "Anti-sticking behavior of DLC-coated silicon micro-molds," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, no. 10, p. 105025, Oct. 2009.
- [198] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson, "Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 085401, pp. 1–13, 2005.
- [199] S.-E. Ong, S. Zhang, H. Du, and D. Sun, "Relationship between bonding structure and mechanical properties of amorphous carbon containing silicon," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, pp. 1628–1635, Aug. 2007.
- [200] K. Baba, R. Hatada, S. Flege, and W. Ensinger, "Deposition of silicon-containing diamond-like carbon films by plasma-enhanced chemical vapour deposition," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 17–18, pp. 2747–2750, Jun. 2009.
- [201] J. Choi, S. Nakao, S. Miyagawa, M. Ikeyama, and Y. Miyagawa, "The effects of Si incorporation on the thermal and tribological properties of DLC films deposited by PBII&D with bipolar pulses," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 19–20, pp. 8357–8361, Aug. 2007.
- [202] "http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/aml/files/stacks_image_200_5.pdf."
- [203] "<http://www.grupptc.com/GDOES1.pdf>."
- [204] F. Anabitarte, A. Cobo, and J. M. Lopez-Higuera, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges," *ISRN Spectrosc.*, vol. 285240, pp. 1–12, 2012.
- [205] C. Pasquini, J. Cortez, L. M. C. Silva, and F. B. Gonzaga, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 18, no. 3, pp. 463–512, 2007.
- [206] N. A. García, J. C. Cimetta, and S. P. Brühl, "Análisis de resistencia al desgaste por deslizamiento recíproco de pequeña amplitud en acero AISI 420 nitrurado por plasma," in *Actas dei Congreso SAM-CONAMET 2009, 9no. Congreso de Metalurgia y Materiales*, 2009, pp. 379–384.
- [207] "Norma ASTM G99–04 (2010), Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus." ASTM International, 2010.
- [208] "Norma ASTM G65-95 (2010) Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus." ASTM International, 2010.
- [209] S. P. Brühl, R. Charadia, J. Cimetta, J. Tijero, and S. Suárez, "Incremento de la resistencia a la erosión – corrosión en un acero inoxidable nitrurado por plasma," in *Actas Congreso Binacional SAM CONAMET: Jornadas MEMAT 2005*, 2005.

- [210] "Norma ASTM A967-05 Standard Specification for chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts." ASTM International, 2005.
- [211] S. J. Bull, "Failure modes in scratch adhesion testing," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 50, no. 1, pp. 25–32, Jan. 1991.
- [212] S. J. Bull, "Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test," *Tribol. Int.*, vol. 30, pp. 491–498, 1997.
- [213] "Norma VDI 3198 Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung; CVD- und PVD- Verfahren." VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991.
- [214] P. A. González, R. D. Piloni, and M. S. Regis, "Adaptación de un durómetro Brinell para realizar ensayos de adhesión de recubrimientos," in *Actas Congreso Binacional SAM CONAMET 2011*, 2011.
- [215] T. Czerwicz, H. He, S. Weber, C. Dong, and H. Michel, "On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 18–19, pp. 5289–5295, May 2006.
- [216] M. Tsujikawa, N. Yamauchi, N. Ueda, T. Sone, and Y. Hirose, "Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 193, no. 1–3, pp. 309–313, Apr. 2005.
- [217] J. B. Nelson and D. P. Riley, "An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 57, pp. 160–177, 1945.
- [218] X. Xiaolei, W. Liang, Y. Zhiwei, and H. Zukun, "A comparative study on microstructure of the plasma-nitrided layers on austenitic stainless steel and pure Fe," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 192, no. 2–3, pp. 220–224, Mar. 2005.
- [219] Y. Li, L. Wang, J. Xu, and D. Zhang, "Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 8–9, pp. 2430–2437, Jan. 2012.
- [220] J. C. Stinville, P. Villechaise, C. Templier, J. P. Riviere, and M. Drouet, "Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 12–13, pp. 1947–1951, Mar. 2010.
- [221] C. Templier, J. C. Stinville, P. Villechaise, P. O. Renault, G. Abrasonis, J. P. Rivière, A. Martinavičius, and M. Drouet, "On lattice plane rotation and crystallographic structure of the expanded austenite in plasma nitrided AISI 316L steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 16–17, pp. 2551–2558, May 2010.
- [222] N. Mingolo, A. P. Tschiptschin, and C. E. Pinedo, "On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, pp. 4215–4218, 2006.

- [223] F. Borgioli, A. Fossati, G. Matassini, E. Galvanetto, and T. Bacci, "Low temperature glow-discharge nitriding of a low nickel austenitic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 21–22, pp. 3410–3417, Aug. 2010.
- [224] D. L. Williamson, J. A. Davis, and P. J. Wilbur, "Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 103–104, pp. 178–184, May 1998.
- [225] L. C. Gontijo, R. Machado, E. J. Miola, L. C. Casteletti, N. G. Alcántara, and P. A. P. Nascente, "Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 431, pp. 315–321, 2006.
- [226] M. P. Fewell, D. R. G. Mitchell, J. M. Priest, K. T. Short, and G. A. Collins, "The nature of expanded austenite," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 300–306, Sep. 2000.
- [227] T. Christiansen and M. A. J. Somers, "Characterisation of low temperature surface hardened stainless steel," *E-structure*, vol. 9, pp. 1–17, 2006.
- [228] M. Lubwama, K. A. McDonnell, J. B. Kirabira, A. Sebbit, K. Sayers, D. Dowling, and B. Corcoran, "Characteristics and tribological performance of DLC and Si-DLC films deposited on nitrile rubber," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 22, pp. 4585–4593, Jun. 2012.
- [229] M. Lubwama, B. Corcoran, K. V. Rajani, C. S. Wong, J. B. Kirabira, A. Sebbit, K. A. McDonnell, D. Dowling, and K. Sayers, "Raman analysis of DLC and Si-DLC films deposited on nitrile rubber," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 232, pp. 521–527, Oct. 2013.
- [230] Z. X. Zhang, H. Dong, T. Bell, and B. Xu, "The effect of treatment condition on boost diffusion of thermally oxidised titanium alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 431, no. 1–2, pp. 93–99, Apr. 2007.
- [231] P. Jedrzejowski, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, "Relationship between the mechanical properties and the microstructure of nanocomposite TiN/SiN_{1.3} coatings prepared by low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 426, no. 1–2, pp. 150–159, Feb. 2003.
- [232] R. Vilar and R. Colaço, "Laser-assisted combinatorial methods for rapid design of wear resistant iron alloys," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 19, pp. 2878–2885, Jun. 2009.
- [233] A. Bendavid, P. J. Martin, and C. Comte, "The mechanical and biocompatibility properties of DLC-Si films prepared by pulsed DC plasma activated chemical vapor deposition," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, pp. 1616–1622, 2007.
- [234] D. Tsubone, T. Hasebe, A. Kamijo, and A. Hotta, "Fracture mechanics of diamond-like carbon (DLC) films coated on flexible polymer substrates," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 14, pp. 6423–6430, 2007.
- [235] K. Bobzin, N. Bagcivan, S. Theiß, R. Weiß, U. Depner, T. Troßmann, J. Ellermeier, and M. Oechsner, "Behavior of DLC coated low-alloy steel under

- tribological and corrosive load: Effect of top layer and interlayer variation," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 215, pp. 110–118, Jan. 2013.
- [236] N. Vidakis, A. Antoniadis, and N. Bilalis, "The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 143–144, pp. 481–485, Dec. 2003.
- [237] J. McGrath and C. Davis, "Polishing pad surface characterisation in chemical mechanical planarisation," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 153–154, pp. 666–673, 2004.
- [238] "ISO 4288 1997: Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface Texture: Profile method - Rules and procedures for the assessment of surface texture." 1997.
- [239] A. Da S. Rocha, T. Strohaecker, and T. Hirsch, "Effect of different surface states before plasma nitriding on properties and machining behavior of M2 high-speed steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 165, no. 2, pp. 176–185, Feb. 2003.
- [240] S. J. Ji, L. Wang, J. C. Sum, and Z. K. Hei, "The effects of severe surface deformation on plasma nitriding of austenitic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 195, no. 1, pp. 81–84, 2005.
- [241] O. Durst, J. Ellermeier, and C. Berger, "Influence of plasma-nitriding and surface roughness on the wear and corrosion resistance of thin films (PVD/PECVD)," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 5–7, pp. 848–854, Dec. 2008.
- [242] C. Liu, A. Leyland, S. Lyon, and A. Matthews, "An a.c. impedance study on PVD CrN-coated mild steel with different surface roughnesses," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 76–77, pp. 623–631, 1995.
- [243] S. Lee, S. W. Ho, and F. D. Lai, "Effect of substrate surface roughness on the characteristics of CrN hard film," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 73, pp. 266–273, 1996.
- [244] M. Fujii, M. Ananth Kumar, and A. Yoshida, "Influence of DLC coating thickness on tribological characteristics under sliding rolling contact condition," *Tribol. Int.*, vol. 44, no. 11, pp. 1289–1295, Oct. 2011.
- [245] J. Jiang and R. D. Arnell, "The effect of substrate surface roughness on the wear of DLC coatings," *Wear*, vol. 239, pp. 1–9, 2000.
- [246] X. Wu, T. Ohana, T. Nakamura, and A. Tanaka, "Hardness effect of stainless steel substrates on tribological properties of water-lubricated DLC films against AISI 440C ball," *Wear*, vol. 268, no. 1–2, pp. 329–334, Jan. 2010.
- [247] P. J. Burnett and D. S. Rickerby, "The scratch adhesion test: an elastic-plastic indentation analysis," *Thin Solid Films*, vol. 157, pp. 233–254, 1988.
- [248] A. C. Rovani, A. E. Crespi, V. Sonda, F. Cemin, F. G. Echeverrigaray, C. L. G. Amorim, R. L. O. Basso, I. J. R. Baumvol, and C. A. Figueroa, "Plasma post-

- oxidation mechanisms of nitrided ferrous alloys," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 11, pp. 3422–3428, Feb. 2011.
- [249] S. Hoppe, "Fundamentals and applications of the combination of plasma nitrocarburizing and oxidizing," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 98, no. 1–3, pp. 1199–1204, 1998.
- [250] H. Ronkainen, S. Varjus, and K. Holmberg, "Tribological performance of different DLC coatings in water-lubricated conditions," *Wear*, vol. 249, no. 3–4, pp. 267–271, May 2001.
- [251] F. Platon, P. Fournier, and S. Rouxel, "Tribological behaviour of DLC coatings compared to different materials used in hip joint prostheses," *Wear*, vol. 250, no. 1–12, pp. 227–236, 2001.
- [252] K. Y. Li, Z. F. Zhou, I. Bello, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Study of tribological performance of ECR-CVD diamond-like carbon coatings on steel substrates," *Wear*, vol. 258, no. 10, pp. 1577–1588, May 2005.
- [253] A. Leyland and A. Matthews, "On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour," *Wear*, vol. 246, no. 1–2, pp. 1–11, Nov. 2000.
- [254] S. P. Brühl, R. Charadia, and J. Cimetia, "Plasma nitriding of austenitic stainless steel to improve abrasion resistance," in *Proc. 4th Meeting of the European School of Materials Science and Engineering*, 2007, pp. 177–183.
- [255] S. Hadinata, M. Lee, S. Pan, and W. Tsai, "Electrochemical performances of diamond-like carbon coatings on carbon steel, stainless steel, and brass," *Thin Solid Films*, vol. 529, pp. 412–416, 2013.
- [256] H. W. Choi, K. R. Lee, S. J. Park, R. Wang, J. G. Kim, and K. H. Oh, "Effects of plastic strain of diamond-like carbon coated stainless steel on the corrosion behavior in simulated body fluid environment," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 12, pp. 2632–2637, Mar. 2008.
- [257] H. P. Feng, C. H. Hsu, J. K. Lu, and Y. H. Shy, "Effects of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 347, no. 1–2, pp. 123–129, Apr. 2003.
- [258] X. Q. Wen and J. Wang, "Deposition of diamond-like carbon films on the inner surface of narrow stainless steel tubes," *Vacuum*, vol. 85, no. 1, pp. 34–38, 2010.
- [259] R. Sharma, P. K. Barhai, and N. Kumari, "Corrosion resistant behaviour of DLC films," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 16, pp. 5397–5403, 2008.
- [260] P. Papakonstantinou, J. F. Zhao, P. Lemoine, E. T. McAdams, and J. A. McLaughlin, "The effects of Si incorporation on the electrochemical and nanomechanical properties of DLC thin films," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, pp. 1074–1080, Mar. 2002.

- [261] C. Forsich, C. Dipolt, D. Heim, T. Mueller, A. Gebeshuber, R. Holecek, and C. Lugmair, "Potential of thick a-C:H:Si films as substitute for chromium plating," *Surf. Coatings Technol.*, Nov. 2013.
- [262] H. G. Kim, S. H. Ahn, J. G. Kim, S. J. Park, and K. R. Lee, "Effect of Si-incorporation on wear-corrosion properties of diamond-like carbon films," *Thin Solid Films*, vol. 482, no. 1–2, pp. 299–304, Jun. 2005.
- [263] D. Pech, N. Schupp, P. Steyer, T. Hack, Y. Gachon, C. Héau, A. S. Loir, and J. C. Sánchez-López, "Duplex SiCN/DLC coating as a solution to improve fretting—Corrosion resistance of steel," *Wear*, vol. 266, pp. 832–838, Mar. 2009.
- [264] A. L. Baia Neto, R. A. Santos, F. L. Freire, S. S. Camargo, R. Carius, F. Finger, and W. Beyer, "Relation between mechanical and structural properties of silicon-incorporated hard a-C:H films," *Thin Solid Films*, vol. 293, no. 1–2, pp. 206–211, Jan. 1997.
- [265] W. Heinke, A. Leyland, A. Matthews, G. Berg, C. Friedrich, and E. Broszeit, "Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests," *Thin Solid Films*, vol. 270, no. 1–2, pp. 431–438, Dec. 1995.
- [266] A. J. Perry, "Scratch adhesion testing of hard coatings," *Thin Solid Films*, vol. 107, pp. 167–180, 1983.
- [267] V. L. Popov, *Contact Mechanics and Friction*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [268] "http://www.mesys.ch/calc/hertz.fcgi." .
- [269] G. Beshkov, S. Lei, V. Lazarova, N. Nedev, and S. Georgiev, "IR and Raman absorption spectroscopic studies of APCVD, LPCVD and PECVD thin SiN films," *Vacuum*, vol. 69, pp. 301–305, 2002.
- [270] D. Criado, A. Zúñiga, and I. Pereyra, "Structural and morphological studies on SiOxNy thin films," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 19–25, pp. 2809–2815, May 2008.
- [271] D. Ma, S. Ma, H. Dong, K. Xu, and T. Bell, "Microstructure and tribological behaviour of super-hard Ti–Si–C–N nanocomposite coatings deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition," *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 2, pp. 438–444, Feb. 2006.
- [272] L. Escalada, J. Lutz, S. P. Brühl, M. Fazio, A. Márquez, S. Mändl, D. Manova, and S. Simison, "Microstructure and corrosion behaviour of AISI 316L duplex treated by means of ion nitriding and plasma based ion implantation and deposition.," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 223, no. 41–46, 2013.
- [273] J. C. A. Batista, C. Godoy, G. Pintaúde, A. Sinatora, and A. Matthews, "An approach to elucidate the different response of PVD coatings in different tribological tests," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 174–175, pp. 891–898, 2003.

- [274] E. Bousser, M. Benkahoul, L. Martinu, and J. E. Klemberg-Sapieha, "Effect microstructure on erosion resistance of Cr-Si-N coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, pp. 776–780, 2008.
- [275] V. J. Trava-Airoldi, L. F. Bonetti, G. Capote, J. A. Fernandes, E. Blando, R. Hübler, P. A. Radi, L. V. Santos, and E. J. Corat, "DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 2–4, pp. 272–276, Dec. 2007.
- [276] F. E. Kennedy, D. Lidhagen, A. Erdemir, J. B. Woodford, and T. Kato, "Tribological behavior of hard carbon coatings on steel substrates," *Wear*, vol. 255, no. 7–12, pp. 854–858, Aug. 2003.
- [277] P. J. Burnett and D. S. Rickerby, "The relationship between hardness and scratch adhesion," *Thin Solid Films*, vol. 154, no. 1–2, pp. 403–416, 1987.
- [278] S. Taktak and S. Tasgetiren, "Identification of Delamination Failure of Boride Layer on Common Cr-Based Steels," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 15, no. 5, pp. 570–574, Oct. 2006.
- [279] J. Choi, K. Soejima, T. Kato, M. Kawaguchi, and W. Lee, "Nitriding of high speed steel by bipolar PBII for improvement in adhesion strength of DLC films," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 272, pp. 357–360, Feb. 2012.
- [280] M. M. Morshed, B. P. McNamara, D. C. Cameron, and M. S. J. Hashmi, "Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film on 316L stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 163–164, pp. 541–545, Jan. 2003.

ANEXO

En esta sección se listan los trabajos presentados en reuniones científicas, las publicaciones en Actas o Proceedings de Congresos y las publicaciones en revistas internacionales realizadas en el marco de esta tesis.

Presentaciones en reuniones científicas

- "Comportamiento a la corrosión de un acero endurecible por precipitación nitrurada y recubierto con SiOxNy". E. L. Dalibon, M. Moscatelli, S. Simison, L. Escalada, A. Cabo, C. Lasorsa, S. P. Brühl. Presentado en forma oral en el 13^{er} Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET 2013, Puerto Iguazú, Argentina, 20-23 de agosto de 2013.
- "Wear resistance of nitrided and DLC coated PH stainless steel". E. L. Dalibón, V. Trava Airoidi, S. P. Brühl. Presentado en European Materials Research Society Spring Meeting, Simposio S: Protective Coatings and Thin Films, Strasbourg, Francia, 27 al 31 de mayo de 2013. Formato póster.
- "Evaluation of the mechanical behaviour of a DLC film on plasma nitrided AISI 420 with different surface finishing". S. Brühl, R. Charadia, E. Dalibón, V. Trava Airoidi, A. Cabo. Presentado en la 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE 2012, Garmisch-Partenkirchen, Alemania, 10-14 de septiembre de 2012. Formato póster.
- "Tratamientos superficiales de difusión y recubrimientos asistidos por plasma para aceros inoxidables de uso industrial". E. L. Dalibon, S. P. Brühl. Presentado en forma oral en las Segundas Jornadas de Intercambio y Difusión de los Resultados de Investigación de los Doctorandos en Ingeniería de la Universidad Tecnológica Nacional. Córdoba, 22 y 23 de agosto de 2012.
- "Microstructure of nitrided layers in AISI 316L stainless steel after low temperature ion nitriding". E. L. Dalibon, P. B. Bozzano and S. P. Brühl. Presentado en el 2do Congreso Argentino de Microscopia, Buenos Aires, 18 al 20 de abril de 2012. Formato póster.
- "Tribological behavior of DLC films deposited on nitrided and postoxydized stainless steel by PACVD". E. L. Dalibon, S. P. Brühl, D. Heim. Presentado en el 14th Latin American Workshop on Plasma Physics, Mar del Plata, Argentina, 20 al 25 de noviembre de 2011. Formato póster.
- "Propiedades tribológicas de un acero endurecible por precipitación nitrurada y recubierto". E. L. Dalibon, C. Lasorsa, A. Cabo, J. Cimetta, N. García y S. P. Brühl. Presentado en el Congreso Binacional SAM / CONAMET 2011, Rosario, Argentina, 18-21 de Octubre de 2011. Formato póster.
- "Estructura y propiedades de un recubrimiento DLC depositado por plasma CVD en un acero inoxidable AISI 420 nitrurado". E. L. Dalibón, N. García, J. Cimetta, R. Charadia, C. Lasorsa y S. P. Brühl. Presentado en el Congreso XI Iberomet y X CONAMET-SAM, Viña del Mar, Chile, 2 al 5 de noviembre de 2010. Formato póster.

- "Comportamiento al desgaste de un acero inoxidable martensítico de alto contenido de cromo nitrurado por plasma". E. L. Dalibón. Directora: S. P. Brühl. Presentado en el Tercer Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, Concepción del Uruguay, 12 y 13 de agosto de 2010. Formato póster.
- "Microestructura y comportamiento a la corrosión de un acero inoxidable martensítico de alto contenido de cromo nitrurado por plasma". E. L. Dalibón, S. P. Brühl, R. Charadia. Presentado en 1º Reunión Materiales Tecnológicos en Argentina, 1º Encuentro Programa Materiales- UTN, Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional, San Nicolás de los Arroyos, 12 al 14 de mayo de 2010. Formato póster.
- "Tratamientos superficiales de difusión y recubrimientos asistidos por plasma para aceros inoxidables de uso industrial". E. L. Dalibón. Directora: S. P. Brühl, co-director: A. Cabo. Presentado en forma oral en el 1º Taller de Doctorandos en Ingeniería de Materiales, Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional, San Nicolás de los Arroyos, 12 al 14 de mayo de 2010.
- "Tratamientos superficiales de difusión y recubrimientos asistidos por plasma para aceros inoxidables de uso industrial". E. L. Dalibon. Directora: S. P. Brühl. Presentado en forma oral en las Primeras Jornadas de Intercambio y Difusión de los Resultados de Investigación de los Doctorandos en Ingeniería de la Universidad Tecnológica Nacional, Buenos Aires, 22 y 23 de septiembre de 2010.
- "Nitruración iónica de un acero inoxidable martensítico de alto cromo: influencia de los parámetros del tratamiento térmico". E. L. Dalibón, S. Peralta, S. Salvarezza, R. Charadia. Presentado en el 9º Congreso de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET, Buenos Aires, Argentina, 19 al 23 de octubre de 2009. Formato Póster.

Publicaciones en Actas o Proceedings de Congresos

- E. L. Dalibon, M. Moscatelli, S. Simison, L. Escalada, A. Cabo, C. Lasorsa, S. P. Brühl. "Comportamiento a la corrosión de un acero endurecible por precipitación nitrurado y recubierto con SiOxNy". Memorias del 13er SAM – CONAMET Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales, incluyendo el Simposio Internacional sobre Materiales Lignocelulósicos. Editado por el Dr. Carlos Schvezov. 1a ed. Posadas: EdUNaM. Editorial Universitaria de la Universidad Nacional de Misiones, 2013. E-Book. ISBN 978-950-579-276-4. Tópico 6.
- R. Charadia, J. Cimetta, E. L. Dalibon y S. P. Brühl. "¿La nitruración puede ser un tratamiento de corta duración? Parámetros y resultados comparativos en un acero AISI 420". Memorias del 13er SAM – CONAMET Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales, incluyendo el Simposio Internacional sobre Materiales Lignocelulósicos. Editado por el Dr. Carlos Schvezov. 1a ed. Posadas: EdUNaM. Editorial Universitaria de la Universidad Nacional de Misiones, 2013. E-Book. ISBN 978-950-579-276-4. Tópico 8.
- Raúl Charadia, Sonia P. Brühl, Eugenia L. Dalibón, Influencia de la terminación superficial previa a la nitruración de acero inoxidable AISI 420, Actas del VI

- Congreso Internacional de Materiales, Bogotá, Colombia, Noviembre 27 al 30 de 2011.
- E. L. Dalibon, C. Lasorsa, A. Cabo, J. Cimetta, N. García y S. P. Brühl. "Propiedades tribológicas de un acero endurecible por precipitación nitrurado y recubierto". Actas del Congreso Binacional SAM / CONAMET 2011, Rosario, Argentina, 18-21 de Octubre de 2011, Vol. I. ISBN: 987-27308-0-2.
 - E. L. Dalibón, N. García, J. Cimetta, R. Charadia, C. Lasorsa y S. P. Brühl, Estructura y propiedades de un recubrimiento DLC depositado por plasma CVD en un acero inoxidable AISI 420 nitrurado, Actas del Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales XI Iberomet CONAMET/SAM 2010, 2-5 de noviembre de 2010, Viña del Mar, Chile. CD Rom trabajo código T2/34.
 - A. Cabo, S. P. Brühl, L. S. Vaca, R. Charadia, E. L. Dalibón. "Plasma nitriding of a precipitation hardening stainless steel to improve erosion and corrosion resistance". Proc. 18 th IFHTSE Congress – International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering 2010, July 26th-30 th, Río de Janeiro, Brazil. ISSN 1516-392X.
 - E. L. Dalibón, S. Peralta, S. Salvarezza, R. Charadia. "Nitruración iónica de un acero inoxidable martensítico de alto cromo: influencia de los parámetros del tratamiento térmico", Actas del 9º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2009: Primeras Jornadas Internacionales de Materiales Nucleares, compilado por José Ovejero García, 1ra ed., Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica-CNEA, 2009. CD-ROM, ISBN 978-987-1323-13-5, Vol. I pp. 685-690.

Publicaciones en revistas internacionales

- E. L. Dalibon, M. Moscatelli, S. Simison, L. Escalada, A. Cabo, C. Lasorsa, S. P. Brühl. *Corrosion behaviour of a SiOxNy coated and nitrated PH stainless steel*. Aceptado para su publicación en la Revista Procedia Materials Science, diciembre de 2013.
- E. L. Dalibón, V. Trava Airoldi, L. A. Pereira, A. Cabo, S. P. Brühl. *Wear resistance of nitrated and DLC coated PH stainless steel*. Surface and Coating Technology in press, noviembre 2013. DOI: 10.1016/j.surfcoat
- E. L. Dalibón, R. Charadia, A. Cabo, V. Trava Airoldi, S. P. Brühl. *Evaluation of the mechanical behaviour of a DLC film on plasma nitrated AISI 420 with different surface finishing*. Surface and Coating Technology 235 (2013) 735-740.
- E. L. Dalibon, S. P. Brühl and D. Heim. *Tribological behavior of DLC films deposited on nitrated and post-oxidized stainless steel by PACVD*. Journal of Physics: Conference Series 370 (2012) 012029. ISSN: 1742-6596.
- E. L. Dalibon, C. Lasorsa, A. Cabo, J. Cimetta, N. García, S. P. Brühl. *Tribological properties of SiNx films on PH stainless steel with and without nitriding as a pre-treatment*. Procedia Materials 1 (2012) ISSN 2211-8128, 313-320. Disponible en <http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.042>. ISSN: 17426588.

- E. L. Dalibon, P. B. Bozzano and S. P. Brühl. *Microstructure of nitrified layers in AISI 316L stainless steel after low temperature ion nitriding*. Acta Microscopica 22 (2013) 4-11.