

E.T.S. de Ingeniería Industrial,
Informática y de Telecomunicación

Estudio de las propiedades en
tribocorrosión de recubrimiento DLC
depositado mediante HiPIMS sobre aceros
de herramientas



Máster Universitario en
Ingeniería de Materiales y Fabricación

Trabajo Fin de Máster

Autor: Javier Zamora Eguaras

Director: José Antonio García Lorente

Codirector: Adrián Claver Alba

Pamplona, junio 2023

upna

Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

Agradecimientos

Este Trabajo de fin de Máster se debe a José Antonio García, de quien surgió la propuesta de llevarlo a cabo. A él le estoy doblemente agradecido:

Como profesor del máster no solo me enseñó sobre tratamientos térmicos y superficiales, sino que me transmitió un tipo de pasión por lo que uno hace y de energía a la hora de dar una clase magistral que ahora trato en mi día a día de imitar.

Como director de este trabajo, por haberlo puesto en movimiento y hacer que haya sido posible. He podido aumentar mis conocimientos sobre metales, tratamientos y técnicas de análisis llegando a mucha más profundidad de la que habría esperado.

Quisiera extender este agradecimiento al resto de profesores y profesoras del Máster de Ingeniería de Materiales y Fabricación. De todos y todas he obtenido experiencias valiosas que trato de reflejar en mi trabajo como docente.

A Adrián Claver, que ha sido un buen maestro, un colaborador y un compañero, le debo el haber podido sacar adelante este reto. Lo que he aprendido de investigación, técnicas de análisis y todos los campos de conocimiento que se han tratado en este trabajo, lo he aprendido gracias a él.

También me gustaría agradecer al departamento de Ingeniería de la Universidad Pública de Navarra y a las entidades que con su labor hacen posible la investigación en sus aulas. A NUADI y Eneko Barba por impulsar este ámbito de investigación de recubrimientos y por facilitar los materiales para análisis. Agradecer a la Asociación de la Industria Navarra la colaboración y la disponibilidad de sus equipos especializados de análisis.

A mis compañeros y compañeras del CIP FP Lumbier. De los que aprendo todas las mañanas y que han resultado imprescindibles a la hora de sacar adelante algunas fases de este trabajo.

A mi familia, que no ha dejado de apoyarme en mis estudios, mi trabajo y mis errores ni un solo minuto. Mis amigos y amigas, con los que empecé mi recorrido en la Universidad hace casi 16 años y que me han acompañado hasta hoy.

A Garazi, por ayudarme a mantener la cabeza a flote durante estos años en los que he compaginado trabajo y estudios.

Resumen

El estudio de la tribocorrosión es un campo abierto a la investigación e innovación en la actualidad. La tribología ya tiene en la fricción y desgaste campos de estudio complejos, por los múltiples factores, fenómenos y disciplinas que intervienen. La tribocorrosión, o interacción entre fricción y corrosión solo añade una capa más de complejidad. Este estudio trata de evaluar el comportamiento de un recubrimiento DLC a:C (*Diamond Like Carbon*), aplicado mediante una técnica en crecimiento como es el HiPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) sobre un acero de herramienta, en condiciones de fricción y corrosión.

Además de las características del material que forma el sustrato, el DLC a:C depositado mediante HiPIMS, un factor a tener muy en cuenta será la calidad de la adhesión del recubrimiento y la mayor o menor facilidad para desprenderse en función de las condiciones de los ensayos

Para ello se tomará como guía de partida el estándar ASTM G119 y los trabajos que se han desarrollado previamente dentro de esta área de estudio por parte de la Universidad Pública de Navarra.

Los resultados obtenidos han mostrado un comportamiento ambivalente del material recubierto con DLC:

En condiciones de fricción seca, sin corrosión, el recubrimiento DLC mejora notablemente las propiedades superficiales del material.

En caso de corrosión estática, también presenta más resistencia a la corrosión que el acero sin recubrir.

Sin embargo, en condiciones de tribocorrosión, en las que interaccionan los dos efectos de fricción y corrosión, se obtiene como resultado una reducción de la resistencia al desgaste y un empeoramiento de propiedades superficiales del DLC.

Palabras clave: DLC, PVD, HiPIMS, Aceros herramienta, Tribocorrosión

Índice

1	INTRODUCCIÓN.....	5
2	OBJETIVO.....	6
3	ESTADO DEL ARTE	7
3.1	Aceros de herramienta.....	7
3.1.1	Acero 1.2379	7
3.2	Recubrimientos PVD.....	10
3.2.1	Arco catódico.....	13
3.2.2	Pulverización catódica o <i>Magnetron sputtering</i>	14
3.2.3	HiPIMS.....	16
3.2.4	DLC.....	18
3.3	Tribología.....	22
3.3.1	Tribocorrosión.....	24
4	EXPERIMENTAL.....	27
4.1	Preparación de las probetas en acero 1.2379.....	27
4.1.1	Pulido.....	27
4.1.2	Recubrimiento DLC por HiPIMS.....	29
4.2	Ensayos de laboratorio.....	30
4.2.1	Análisis GD-OES	30
4.2.2	Calotest.....	32
4.2.3	Scratch test.....	32
4.3	Tribología.....	33
4.3.1	Tribología sin ambiente corrosivo:.....	33
4.3.2	Tribocorrosión. Probeta con protección catódica.....	34
4.3.3	Ensayo de tribocorrosión	43
4.3.4	Ensayo de corrosión estática.....	44
4.3.5	Determinación de la interacción entre desgaste y corrosión.	45
5	RESULTADOS	47
5.1	Observación de la superficie en microscopio SEM	47
5.2	Análisis GD-OES	48
5.3	Calotest	49
5.4	Scratch test, rugosidad y nanoindentación.....	49
5.5	Tribología.....	51
5.5.1	Tribología sin ambiente corrosivo.....	51
5.5.2	Tribocorrosión. Probeta con protección catódica.....	53

5.5.3	Ensayo de tribocorrosión	55
5.5.4	Test de corrosión estática	58
5.5.5	Determinación de la interacción entre desgaste y corrosión	60
6	CONCLUSIONES	61
7	REFERENCIAS	66
	APÉNDICES	69
	Apéndice 1: Resultados ensayos de laboratorio	70
	Apéndice 2: Informes tribómetro	73
	Apéndice 3: Informes confocal.....	75
	Apéndice 5: Presentación de poster en Washington.....	88

1 INTRODUCCIÓN

Entendemos como PVD, del inglés *Physical Vapour Deposition*, a una gama de tecnologías mediante las que aplicamos recubrimientos en forma de capas delgadas mediante procedimientos de tipo físico. Como ocurre con otras tecnologías como las electroquímicas, los tratamientos superficiales o el CVD, las capas logradas mediante PVD buscan una mejora de las características superficiales de los componentes sin afectar a su núcleo. Uno de los factores que está impulsando su crecimiento en los últimos años es que resultan tecnologías menos sucias para el medio ambiente y la salud y seguridad. Además, poseen una enorme versatilidad al poder aplicarse capas de materiales diversos y lograr diferentes resultados variando los parámetros de aplicación.

Dentro de las capas que pueden ser depositadas por PVD, los recubrimientos de carbono como diamante, conocidos como DLC (acrónimo de *Diamond-Like Carbon*), han alcanzado amplio éxito comercial en los últimos años gracias a la combinación que poseen de propiedades del diamante y del grafito. En sectores industriales ya se encuentra extendida en aplicaciones como recubrimiento tribológico, protector y decorativo, en automoción, aeroespacial, en accesorios de alta gama y más.

El sector de la fabricación se encuentra actualmente investigando como la aplicación de estas capas puede mejorar los procesos en los que interviene desgaste, corrosión, o ambos al mismo tiempo.

Dentro de las tecnologías de aplicación de estos recubrimientos, el procedimiento de pulverización por magnetrón mediante pulsos de alta potencia (HiPIMS en adelante) puede ser considerada una tecnología emergente con gran potencial gracias a combinar ventajas de la pulverización catódica o *magnetron sputtering* con otras formas de deposición energéticas como el arco catódico. Es capaz de mejorar la adhesión y densidad en recubrimientos PVD.[1]

Para este estudio se ha seleccionado un acero de herramienta empleado en matricería ya que existe un interés por parte de la Universidad y del sector empresarial con el que colabora en desarrollar mejoras de propiedades superficiales en matrices y moldes mediante la aplicación de recubrimientos y tratamientos superficiales.

La tribocorrosión es un fenómeno complejo de estudiar, que involucra las interacciones entre desgaste tribológico por fricción y procesos electroquímicos de corrosión. Este trabajo se va a centrar alrededor del estudio de las propiedades tribológicas de los materiales elegidos, DLC y acero de herramienta, añadiendo el estudio de estas en condiciones de tribocorrosión.

Aunque el interés por el estudio de la tribocorrosión ha estado desde el principio asociado a sectores como el biomédico o el naval, en la actualidad la industria en general, con el fin de desarrollar componentes con mejor comportamiento tribológico y resistencia ante agentes agresivos, se está fijando en los efectos de la tribocorrosión sobre la vida útil de muchos de dichos componentes. La tribocorrosión ocasiona el desgaste de componentes por encima de los valores esperados en muchos casos.

2 OBJETIVO

Este trabajo se enmarca en la búsqueda de recubrimientos funcionales que mejoren el comportamiento de materiales sin recubrir.

En una primera fase, se ha estudiado el efecto de aplicar recubrimiento dúplex, nitrurado y DLC a:C (*Diamond Like Carbon, amorphous Carbon*) por PVD sobre aceros de herramienta, en su resistencia al desgaste frente a recubrir solamente mediante DLC.

El estudio de estos aceros de herramienta, las técnicas de recubrimiento y la influencia del sustrato nitrurado o no nitrurado han contribuido a un mejor conocimiento del campo de trabajo y de la realidad teórica y práctica de los recubrimientos, además de tener aplicación en proyectos de investigación en los que participa la Universidad Pública de Navarra, en este caso también en colaboración con NUADI, empresa dedicada a la fabricación de sistemas de frenado con importantes procesos de estampación.

El objetivo principal de este trabajo, sin embargo, se ha centrado en el estudio del recubrimiento DLC aplicado mediante HiPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) sobre el acero de herramienta para trabajo en frío 1.2379 y su desempeño en condiciones de **tribocorrosión**, es decir, desgaste por fricción en entornos corrosivos.

El de la tribocorrosión es un campo abierto al estudio y la investigación en la actualidad. Los efectos de la fricción y la corrosión llevan más tiempo siendo estudiados, el desgaste adicional que produce la interacción entre ambos todavía no está totalmente caracterizado para todas las aplicaciones y todos los materiales en los que aparece.

Se busca caracterizar el comportamiento del acero 1.2379 con recubrimiento DLC aplicado y sin él, en condiciones de tribocorrosión. Para ello se necesitarán ensayos en los que esas condiciones sean replicadas, así como ensayos en los que se puedan aislar los efectos tribológicos y de corrosión por separado.

Caracterizado el comportamiento de cada uno de los materiales, se podrá hacer una comparación a partir de ellos resultados obtenidos.

3 ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se hace una aproximación a los diferentes campos de estudio, tecnologías, materiales y métodos de análisis que se van a utilizar en este trabajo.

3.1 Aceros de herramienta

Este trabajo Los aceros de herramienta que se han estudiado a lo largo de este Trabajo de Fin de Máster, se pueden tienen en común el campo de aplicación en herramientas por su resistencia al desgaste y la posibilidad de ser recubiertos. Sus composiciones y naturaleza, sin embargo, son muy diferentes.

En la actualidad, se está desarrollando investigación en el campo de los recubrimientos DLC aplicados sobre aceros de herramienta con el fin de mejorar la resistencia de piezas elaboradas con estos ante el desgaste y mejorar su coeficiente de rozamiento en aplicaciones con deslizamiento.[2], [3]

En numerosos casos de estudio, se han demostrado excelentes propiedades tribológicas de estos recubrimientos DLC al mismo tiempo que se observaba una mejora de las características frente a la corrosión.[4]

El campo en el que se enmarca este trabajo es el estudio de los recubrimientos DLC aplicados sobre aceros de herramienta con el fin de mejorar su comportamiento superficial. Estos, son varias las fórmulas comerciales de acero sobre las que se está trabajando en la Universidad en el marco de la colaboración con Nuadi para aplicarlos a procesos industriales como matricería.

Acero	Recubrimiento	Dúplex	Ensayos previos / tribología			Ensayos tribocorrosión		
1.2379	DLC	NITR	M1	M2	M3			
1.2379	DLC	SIN	M1	M2	M3	M2	M4	M6
1.2379	-	NITR						
1.2379	-	SIN				M1	M3	M5
VANADIS	DLC	NITR	M1	M2	M3			
VANADIS	DLC	SIN	M1	M2	M3			
CALDIE	DLC	NITR	M1	M2	M3			
CALDIE	DLC	SIN	M1	M2	M3			
1.2358	DLC	NITR	M1	M2	M3			
1.2358	DLC	SIN	M1	M2	M3			
K340	DLC	NITR	M1	M2	M3			
K340	DLC	SIN	M1	M2	M3			
HWS	DLC	NITR	M1	M2	M3			
HWS	DLC	SIN	M1	M2	M3			

Tabla 1: Listado de muestras de diferentes aceros de herramienta

Aunque se realizó un trabajo previo de ensayo y análisis de los aceros mencionados con las variables de estudio de tratamiento dúplex por nitruración más DLC y recubrimiento mediante DLC sobre el acero para estudiar su comportamiento en desgaste tribológico, este trabajo pone el foco sobre el acero 1.2379, también designado como F521.[5]–[7]

3.1.1 Acero 1.2379

ES un acero de alta aleación para endurecimiento por temple. Es conocido como acero indeformable para trabajos en frío por su extrema resistencia al desgaste y su baja deformación,

buena estabilidad dimensional, resistencia y capacidad para endurecerse. A continuación, se van a explicar sus principales propiedades y las características que lo hacen adecuado para el trabajo en frío y un buen candidato para mejorar su desempeño al ser recubierto con DLC.[7]

EN ISO 4957		EQUIVALENCIAS				
NUMÉRICA	SIMBÓLICA	UNE	DIN	BS	AFNOR	AISI/SAE
1.2379	X153CrMoV12 X155CrVMo12	F.521	1.2379	BD2	X160CrMoV12 / Z160CDV12	D2

Tabla 2: Designación del acero 1.2379[7]

El acero 1.2379 o F.521 es un acero de herramienta de trabajo en frío. Como acero, se puede clasificar dentro de los aceros de alta aleación para endurecimiento por temple y revenido.

En el estado de suministro comercial, recocido, presenta durezas inferiores a los 230 HB. En estado bonificado, alcanza durezas entre 50-64 HRC.

Como contrapartidas, se debe mencionar que es complicado de mecanizar y presenta mala soldabilidad.[8]

Propiedades físicas:

- Resistencia mecánica: \approx max. 860 N/mm²
- Conductividad térmica a 100 °C: 21 W/m K

Composición química:

	Composición química de la colada (%)		
	Mín	Nominal	Máx
C	1.45	1.53	1.60
Mn	0.20	0.35	0.60
Si	0.10	0.30	0.60
P			0.03
S			0.03
Cr	11.00	12.00	13.00
Mo		0.80	
V	0.70	0.80	1.00

Tabla 3: Composición química de la colada en % en masa

Mn: Se disuelve en la ferrita y forma carburos. Tiene funciones de desoxidación durante el colado del acero y contrarresta efectos negativos del azufre. Aumenta la templabilidad.

Si: Sirve como elemento desoxidante. Mejora la templabilidad de los aceros.

P, S: Se reduce su contenido al mínimo posible para ya que los efectos de estos elementos aleantes no son deseados.

Cr: Forma carburos que contribuyen a la dureza secundaria. Es especialmente interesante en el caso de un recubrimiento DLC por afinidad con la capa de anclaje. Además, aumenta templabilidad, mejora resistencia a la abrasión y al desgaste y aporta gran resistencia a la corrosión y oxidación.

Mo: Aumenta la templabilidad y disminuye la fragilidad con el revenido. Mejora la resistencia en caliente y forma carburos.

V: aumenta la templabilidad si se encuentra disuelto. Da lugar a la dureza secundaria característica de los procesos de tratamiento térmico, muy importante en la formación de carburos. [9], [10]

Sus aplicaciones actuales más comunes son matrices para corte, embutición y moldeo, insertos, peines de roscar, rodillos, punzones o herramientas destinadas a procesos de conformado por deformación en frío de grandes series, con rendimientos elevados cuando se busca una resistencia al desgaste elevada.[11] También se emplea en placas o superficies sometidas a desgaste. En la siguiente tabla se lo compara con otros aceros aleados que se emplean en la misma gama de aplicaciones:[12]

ACEROS DE HERRAMIENTA PARA TRABAJO EN FRÍO						
EN ISO 4957		EQUIVALENCIAS				
NUMÉRICA	SIMBÓLICA	UNE	DIN	BS	AFNOR	AISI/SAE
1.2080	X210Cr12	F.5212 / X210Cr13	1.2080	BD3	X200Cr12 / Z200Cr13	D3
1.2210	115CrV3	107CrV3KU	1.2210		100C3	L2
1.2360	X48CrMoV8-1-1		1.2360			
1.2363	X100CrMoV51	F.5227 / X100CrMoV5	1.2363	BA2	X100CrMoV5 / Z100CDV5	A2
1.2379	X153CrMoV12 / X155CrVMo12	F.520A	1.2379	BD2	X160CrMoV12 / Z160CDV12	D2
1.2436	X210CrW12	F.5213 / X210CrW12	1.2436		X210CrW12-1 / Z210CW12-01	
1.2510	100MnCrW4	F.5220 / 95MnCrW5	1.2510	BO1	90MnWCrV5 / 90MWCV5	O1
1.2631	X50CrMoW9-1-1		1.2631	5Cr8Mo2VSi		A8
1.2767	X45NiCrMo4		1.2767			
1.2842	90MnCrV8	F.5229	1.2842	BO2	90MnV / 890MV8	O2

Tabla 4: Aceros de herramienta para trabajo en frío.[11]

Es posible el el tratamiento posterior de este material mediante pulido (si ha sido endurecido), nitrurado, al ser un material base con durezas elevadas, EDM y cromado.

En cuanto a los tratamientos térmicos, es un acero enfocado en tratamientos de temple y revenido. Mediante un endurecimiento por temple a 1020 °C se alcanzan durezas de 60-62 HRC. El calentamiento se debe producir de forma lenta para evitar la aparición de grietas y el enfriamiento debe ser rápido para lograr la máxima estabilidad dimensional. Mediante un triple temple a la temperatura secundaria máxima (1060 °C hasta 1080 °C), que favorece la formación de carburos, se logra el endurecimiento secundario con durezas hasta 63-65 HRC.

Este endurecimiento secundario seguido de un recocido, hace de este material muy buena base para tratamientos de endurecimiento superficial como el nitrurado o la aplicación de recubrimientos. [12]

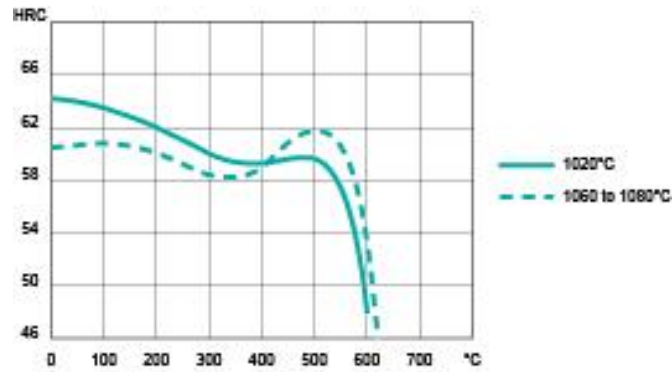


Figura 1: Temperatura de revenido para el acero 1.2379. [12]

Es posible realizar sobre este material un tratamiento térmico especial, conocido como de recocido suave o *soft annealing*.

Elevar la temperatura del material entre 800 y 850 °C de 2 a 5 horas.

Enfriamiento lento y controlado entre 10 y 20 °C por hora hasta los 600 °C. posteriormente enfriamiento al aire hasta temperatura ambiente. Da lugar a durezas máximas de 235 HB.[12]

3.2 Recubrimientos PVD

Entendemos como PVD, del inglés *Physical Vapour Deposition*, a una gama de tecnologías mediante las que aplicamos recubrimientos en forma de capas delgadas mediante procedimientos de tipo físico. Estos pueden ser en forma de bombardeo de iones, por temperatura, por plasma, por láser.

Como objetivos generales de este tipo de recubrimientos podemos mencionar la protección de superficies que operan en ambientes agresivos que degradarían a los materiales que forman el núcleo de las piezas.

Actúan como protección ante la corrosión, el desgaste, la fatiga o la adhesión.

Según la aplicación a la que esté destinado el recubrimiento, puede perseguirse generar una capa de dureza superior en la superficie para mejorar comportamiento ante la fricción y el desgaste, o proporcionar un aspecto decorativo o de propiedades ópticas que interaccione con la luz en una determinada manera. También se pueden depositar capas por PVD con aplicaciones tecnológicas como en microelectrónica o en células solares.



Figura 2: Recubrimiento de cobre aplicado sobre inoxidable AISI 304 para embellecer superficies de cocina[13]

Mediante PVD se pueden lograr espesores de capa entre 0,5 y 5 μm con carácter general. Estas se pueden combinar con otras tecnologías de recubrimiento y tratamiento superficial y aplicarse sobre una gama muy amplia de materiales, entre los cuales podemos encontrar:

- Aceros
- Aceros nitrurados
- Metales con recubrimientos químicos o electroquímicos
- Titanio
- Aluminio
- Carburos metálicos
- Polímeros con recubrimientos electroquímicos

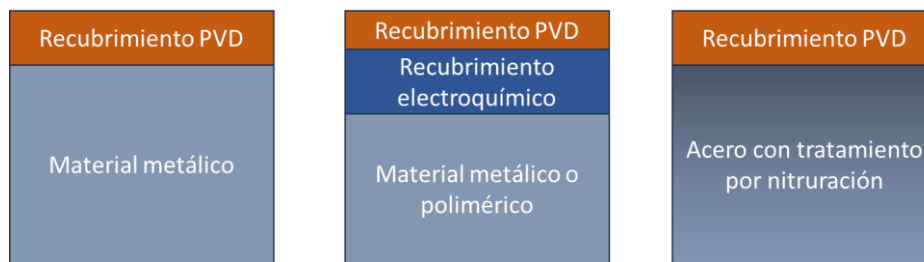


Figura 3: Ejemplos de configuraciones de capa en recubrimientos PVD

Los materiales que se aplican como recubrimiento PVD generan capas metálicas o cerámicas. Por lo general de elevada dureza, ya que es frecuente encontrar recubrimientos PVD con valores por encima de 1.000 HV hasta los 3.000 HV.

En la actualidad esto los hace muy empleados como recubrimiento para herramientas de corte, aplicando Nitruros de Titanio TiN metales y carburos metálicos. Al ser esta una tecnología en pleno desarrollo, la realidad es que otras combinaciones, como TiCN TiAlN o CrN, van ganando nicho de mercado y otras nuevas se desarrollan cada año.[10]

Una línea de tratamiento PVD necesita de varios pasos importantes, comenzando por una preparación de los materiales. La superficie se prepara mediante chorreo o pulido, dejandola libre de contaminantes como pinturas, cascarillas u óxidos. Esto también tiene el efecto de eliminar tensiones superficiales que podrían afectar a la estabilidad del recubrimiento. El pulido también será necesario según que morfología superficial esperemos de las piezas.

También debe incluir alguna forma de limpieza para eliminado de impurezas, aceites o restos de procesos anteriores. Esta puede realizarse químicamente mediante disolventes y agua, o por otros procesos físicos gracias al calentamiento en condiciones de vacío, lo que vaporiza cualquier resto adherido a la superficie o mediante plasma, lo que arranca todos los materiales de la última capa.[10]

Tras estos tratamientos se puede aplicar el recubrimiento mediante la pulverización dentro de un equipo de alto vacío y en un rango de temperaturas que podemos considerar “en caliente”, ya que tiene lugar sobre los 400 $^{\circ}\text{C}$. Una de las principales ventajas del PVD respecto a los recubrimientos por deposición química de vapor CVD es precisamente el rango de temperaturas más bajo en que se dan: este último necesita temperaturas del orden de 800-1000 $^{\circ}\text{C}$, lo que limita mucho los materiales sobre los que se puede aplicar y obliga a tener en cuenta los efectos térmicos sobre sus superficies. El proceso de PVD se puede llevar a cabo por varias tecnologías

con muchos parámetros comunes. Las principales hoy en día son las de arco catódico, sputtering y HiPIMS que iremos desarrollando dentro de este capítulo.[14]

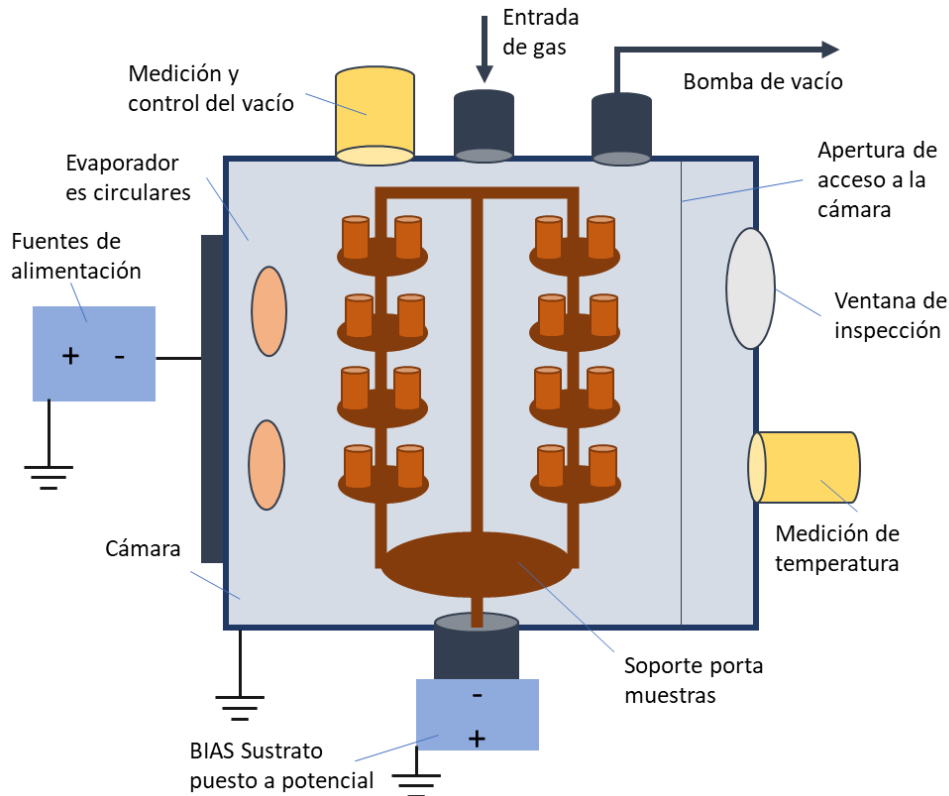


Figura 4: Representación esquemática de un equipo de aplicación de recubrimientos DLC

En un equipo típico para aplicación de recubrimientos PVD se deben encontrar los sistemas necesarios para controlar las condiciones y los parámetros en los que se debe aplicar este:[10]

- Equipo de generación de alto vacío conectado a la cámara con sus sistemas de detección y control correspondientes.
- Una forma de acceso que permita mover el material y asegure la estanqueidad una vez se vaya a generar el vacío.
- Sistemas de medición y control de la temperatura.
- Entrada de alimentación del gas.
- Sistema de fuentes de evaporación y sus fuentes de alimentación.
- Un soporte para las piezas que permita que estas reciban el recubrimiento de forma uniforme en toda su superficie y estén conectadas a un potencial. Este soporte puede tener configuración giratoria alrededor de su eje y a su vez cada una de las piezas gira sobre su plataforma para asegurar la distribución del recubrimiento, aunque existen otras configuraciones.

Actualmente se comercializan equipos para aplicación de recubrimientos PVD que son capaces de realizar recubrimientos por varias tecnologías, incluyendo arco catódico, sputtering y HiPIMS con tan solo intercambiar las fuentes de evaporación.[14]



Figura 5: Cámara de recubrimientos PVD Midas 450[14]

3.2.1 Arco catódico

La deposición por arco catódico es la aplicación de una intensidad muy elevada a baja tensión sobre un cátodo, haciendo que sus partículas pasen a estado vapor dentro de la cámara como iones.

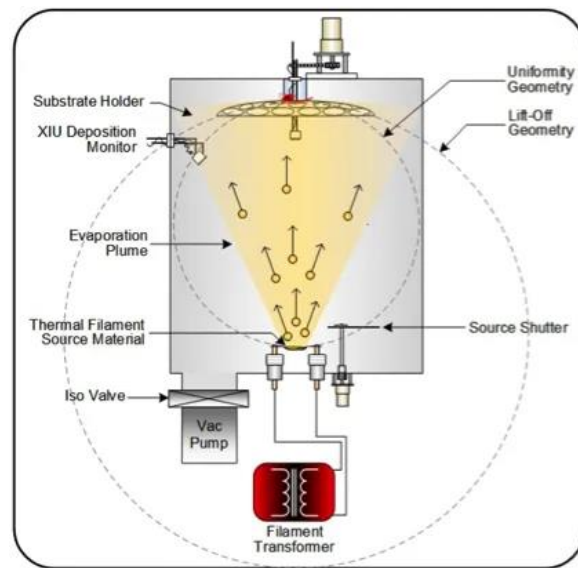


Figura 6: Esquema del proceso de deposición por arco catódico[15]

El arco de es dirigido mediante campos magnéticos. Estos iones evaporados se dirigen al sustrato que se quiere recubrir al aplicar una diferencia de potencial entre este y la cámara del reactor. En este trayecto, los iones se energizan y adquieren alta velocidad que se transforma en calor al chocar con el sustrato. Esto resulta importante a la hora de crecer el recubrimiento y lograr una buena adhesión.

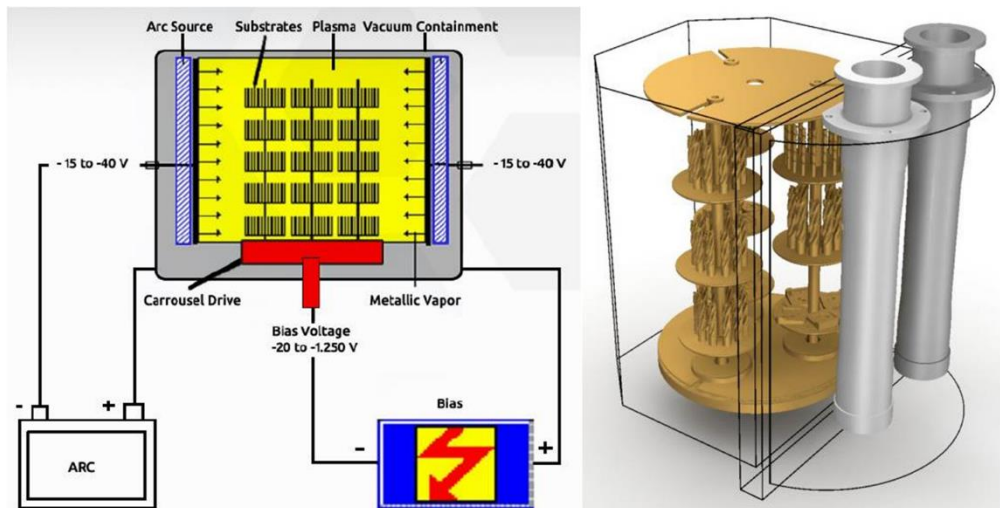


Figura 7: Representación de una cámara para deposición por arco catódico y el carrusel con las piezas a recubrir. [16]

Es posible obtener espesores de capa importantes en poco tiempo y aplicar de forma simultánea diferentes metales, así como gases reactivos.

Un problema de esta técnica es la aparición de gotas que afectan al acabado y rugosidad superficiales. Para evitar que esto ocurra se utilizan filtros magnéticos, aunque con el inconveniente de empeorar las propiedades de capa.

Estos procesos emplean intensidades de alrededor de 100 A, voltajes de 30 V y logran velocidades de deposición sobre 2-5 $\mu\text{m}/\text{h}$. Los gases se introducen en la cámara de vacío a 10-3 mbar. Las temperaturas de proceso se encuentran en el rango de 200-600 $^{\circ}$ C. Un espesor típico para esta técnica de recubrimiento es de 2-5 μm . [15]

3.2.2 Pulverización catódica o *Magnetron sputtering*

Es otra de las tecnologías de deposición de capas por PVD. El proceso de pulverización o *sputtering* en inglés comienza cuando un sustrato que se va a recubrir se coloca en una cámara de vacío que contiene un gas inerte, y se aplica una carga negativa a un material fuente objetivo que se será el que se deposite sobre el sustrato. Esto genera un brillo característico en el plasma.



Figura 8: Aplicación por sputtering vista de una descarga luminiscente [15]

Diagrama del proceso de pulverización catódica Los electrones libres fluyen desde el material de origen del objetivo cargado negativamente en el entorno del plasma, chocando con la capa electrónica exterior de los átomos de gas argón que expulsan estos electrones debido a su carga similar. Los átomos de gas inerte se convierten en iones cargados positivamente atraídos por el

material objetivo cargado negativamente a una velocidad muy alta que "expulsa" partículas de tamaño atómico del material fuente objetivo debido al impulso de las colisiones.

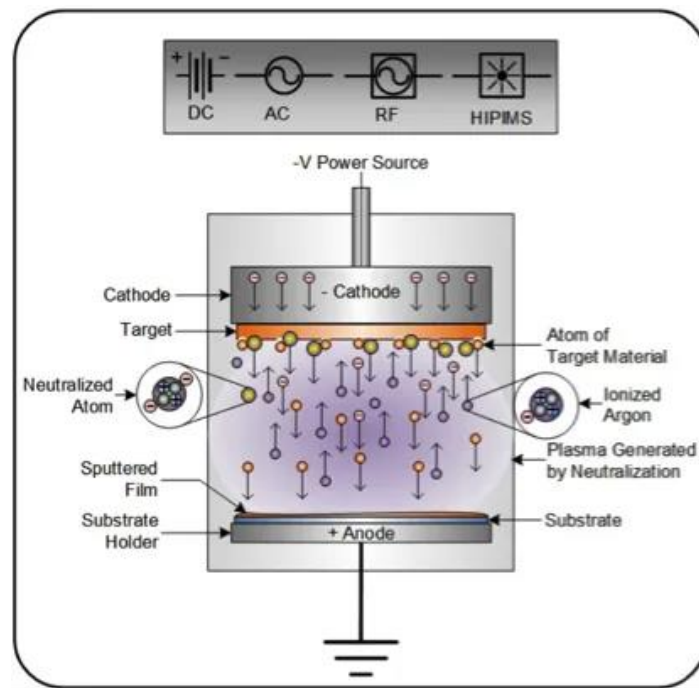


Figura 9: Diagrama de un proceso de pulverización[15]

Estas partículas atraviesan la cámara de deposición al vacío del recubridor por bombardeo iónico y se depositan como una fina película de material sobre la superficie del sustrato a recubrir. La pulverización solo tiene lugar cuando la energía cinética de las partículas bombardeadas es extremadamente alta, mucho más alta que las energías térmicas normales en el entorno de plasma del "Cuarto estado de la naturaleza". Esto puede permitir una deposición de película delgada mucho más pura y precisa a nivel atómico que la que se puede lograr fundiendo un material fuente con energías térmicas convencionales.

La deposición por pulverización catódica de magnetrón utiliza imanes detrás del cátodo negativo para atrapar electrones sobre el material objetivo con carga negativa para que no puedan bombardear el sustrato, lo que permite velocidades de deposición más rápidas.

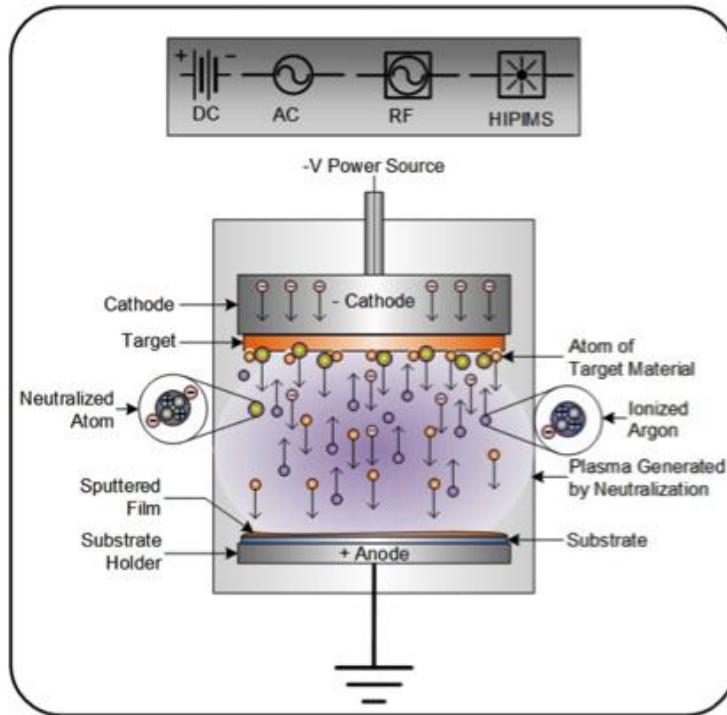


Figura 10: Diagrama de un proceso de pulverización catódica de magnetron o magnetron sputtering.[15]

Las configuraciones en las que podemos encontrar los cátodos/target de pulverización catódica de magnetron pueden ser circulares y rectangulares. Los magnetrones rectangulares se usan más comúnmente en sistemas "en línea" de mayor escala donde los sustratos son desplazados linealmente. Los magnetrones de pulverización catódica circular se encuentran más comúnmente en sistemas por lotes tipo carrusel de menor escala.[15]

3.2.3 HiPIMS

El interés de este trabajo por los procesos de recubrimiento por deposición física de vapor o PVD, esta en la tecnología utilizada para generar sobre las probetas de estudio una capa de DLC sobre el acero de herramienta con el fin de modificar sus propiedades superficiales.

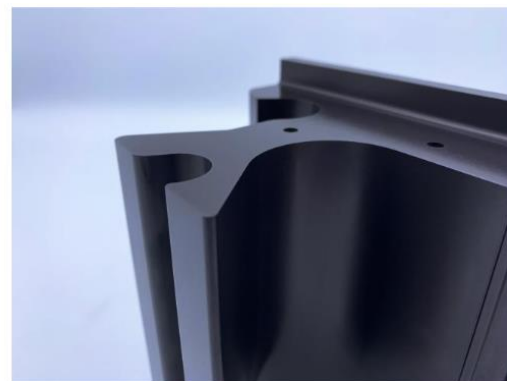


Figura 11: Ejemplos de aplicación de recubrimiento HiPIMS sobre piezas de matricería[17]

Esta tecnología de aplicación de recubrimientos ha sido centro de mucha atención durante años y actualmente se considera una tecnología emergente con gran potencial gracias a combinar ventajas de la pulverización catódica o *magnetron sputtering* con otras formas de deposición energética como el arco catódico. También combina algunas características, ya sea de forma

intencional o casual, de tecnologías de procesamiento de capas como el pulverizado iónico de metales para texturizado y tratamiento control de tensiones superficiales.[18]

La técnica de HiPIMS, *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, hace referencia a una forma de pulverización catódica por impulsos de alto poder. Es un avance relativamente reciente (primera patente en 1999 por V. Kouznetsov) en la tecnología de pulverización empleado para la deposición física de vapor (PVD) de recubrimientos *film*.[19]

En esta técnica se combinan las ventajas de los procesos por arco catódico con las de la evaporación por pulverización catódica (Magnetrón).

Para obtener un equipo de pulverización HiPIMS es suficiente con adaptar un equipo Magnetrón existente añadiendo una fuente de alimentación HiPIMS.

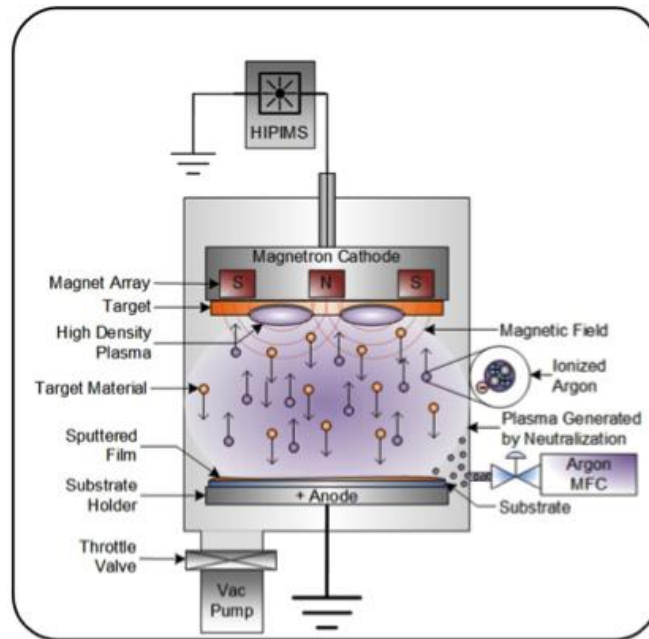


Figura 12: Proyección de partículas en una cámara PVD mediante HiPIMS[19]

Se utiliza un flujo de energía de muy corta duración (pulso) y muy alto voltaje sobre el material de recubrimiento o *target*, lo cual genera una nube de plasma de alta densidad, del orden de 10^{13} iones·cm³. Estos pulsos son de muy alto voltaje, valores del orden de kW·cm² para duración del impulso sobre los 0,1 ms, con tiempos de servicio inferiores al 10%. [1]

HiPIMS ha llegado a ocupar una posición importante dentro del campo de la investigación y de la industria como una técnica de recubrimiento innovadora, principalmente debido a las siguientes ventajas:

- El plasma de alta densidad logra un alto grado de ionización del material de recubrimiento.
- Los tiempos de servicio bajos (10% del ciclo) permite la alta ionización sin sobrecalentar los componentes del sistema (*target*), que se refrigeran durante los tiempos *off* (90%) del ciclo.
- El proceso es estable, con potencias medias entre 1-10 kW.
- Los recubrimientos producidos tienen mejor desempeño, y destacan especialmente sobre superficies complejas.

- Poseen elevada densidad y compacidad
- Se puede lograr muy elevada dureza, y mejora la adhesión respecto a otros PVD.
- Se obtienen buena resistencia a adhesiva.
- Resiste bien la temperatura y la fatiga térmica.
- Se evita la aparición de microgotas con lo que se obtienen superficies más lisas y regulares.
- Es viable en materiales más sensibles a las temperaturas gracias a que el plasma alcanza el sustrato a menor temperatura.

Como pretratamiento de superficies, el HiPIMS permite limpiar una superficie de impurezas para mejorar adhesión mediante el bombardeo con iones gaseosos de gran energía, lo que elimina el óxido superficial y genera un grabado con implantación de iones.[20]

Esta técnica, tiene dos limitaciones principales:

- Sus requisitos de potencia son más elevados que la pulverización catódica convencional para la misma tasa de deposición.
- El proceso es delicado en cuanto a que existe riesgo de generación de arco eléctrico. Cuando estos arcos surgen entre el cátodo y el plasma en forma de columnas de plasma, pueden sobre calentar el target y resultar en la eyección de microgotas que perjudican el acabado del recubrimiento.[19]

En la siguiente tabla se pueden ver las características de un recubrimiento PVD por HiPIMS disponible comercialmente. Es utilizado en matricería y en moldes de inyección de aluminio y aleaciones.

<i>Especificaciones técnicas</i>	<i>Flubetech HP1</i>
Tecnología de evaporación	PVD HiPIMS
Material del recubrimiento	AlTiCrN
Espesor de la capa	3-5 μm
Color	Black Violet (negro)
Dureza	3700 HV
Temperatura de deposición	450-480 °C
Máx temperatura de trabajo	1100 °C

Tabla 5: Características de Recubrimiento Flubetech HP1[17]

3.2.4 DLC

El DLC es un tipo de material basado en el carbono amorfo que presenta algunas propiedades del diamante. De ahí su nombre en inglés, *Diamond Like Carbon*, o Carbono Como Diamante.

Además del diamante, que necesita de una estructura de unión de tipo cúbica tridimensional, el carbono puede dar lugar a otro material más estable como sería el grafito, si adopta una estructura de tipo hexagonal en capas octogonales entrelazadas.

En el DLC, el carbono adopta una estructura amorfa que combinará propiedades de ambos. Por un lado, es un material que adquiere características de dureza extrema propias de los diamantes. Por otro lado, posee muy baja fricción de forma similar al grafito, que es un lubricante natural.

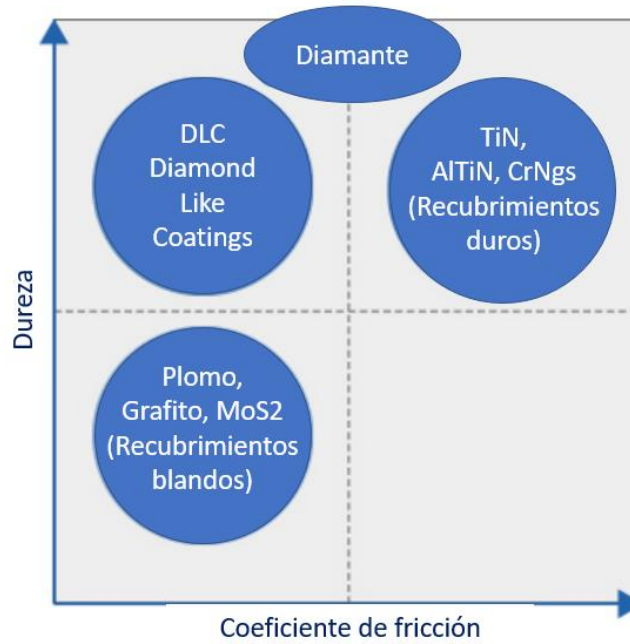


Figura 13: Resumen de diferentes recubrimientos según su dureza y COF[21]

Que adopte una estructura amorfa en este caso significa que va a adoptar una mezcla irregular de formas de carbono propias del grafito y del diamante sin una forma de unión consistente, mezclados ambos tipos de estructura cúbica y hexagonal. Esto no se produce de forma natural, es un material sintético obtenido mediante PVD.

El carbono similar al diamante (DLC) es un tipo de material de carbono amorfo que, como se ha dicho, presenta algunas de las propiedades de los diamantes, como la dureza extrema, junto con la baja fricción característica del grafito, junto con una gran resistencia a la corrosión. Amorfo en este caso significa una mezcla irregular de formas de carbono de grafito y diamante sin una estructura de unión cristalina consistente, pero con una mezcla irregular de unión cúbica y hexagonal de carbono que no se produce de forma natural.

El carbono es tetravalente, es decir, que tiene cuatro electrones para unirse con otros átomos. El grafito, utilizado a menudo como lubricante seco, es relativamente suave, forma enlaces con tres de estos electrones que dan como resultado un plano bidimensional de formas hexagonales.

Estas capas unidas de carbono sp^2 son fuertes, pero cuando se agregan más capas una encima de la otra, estos enlaces son más débiles y tienden a romperse en láminas que se deslizan entre sí, lo que da lugar a un material lubricante.

En comparación, el diamante se une con los cuatro electrones del carbono para formar una forma tetraédrica tridimensional a través de enlaces sp^3 . Esto permite enlaces de carbono muy fuertes y una estructura muy compacta, lo que da lugar a un material de enorme dureza.

El DLC es una mezcla de carbono con enlaces sp^2 y sp^3 . Además de combinar, como se ha dicho, dureza y coeficiente de fricción bajo, es relativamente flexible y difícil de fracturar. Reúne, por tanto, muchas de las propiedades que se buscan en tribología para obtener una superficie.



Figura 14: Resumen de características de estructuras del carbono que se combinan en el DLC

La inercia química del DLC hace que no sea reactivo a ácidos o alcalinos. Esto le da una notable resistencia a oxidación y corrosión ante condiciones agresivas.[22]

A pesar de su introducción reciente como material de recubrimiento, se han desarrollado gran cantidad de aplicaciones del DLC como recubrimiento tribológico.

El DLC existe en siete formas que se definen por la proporción de enlaces de carbono sp^2 y sp^3 y la adición de hidrógeno u otros elementos a la mezcla, conocidos como agentes dopantes. Estos agentes dopantes permiten modificar propiedades como el color, la dureza, la densidad, la resistencia al desgaste o alterar la conductividad eléctrica mediante la adición de silicio o metales.[17]

Las propiedades resultantes del recubrimiento dependerán:

- Tecnología de deposición (PVD) y parámetros de esta
- Elementos dopantes
- Arquitectura del recubrimiento: si es monocapa, gradual, con tratamiento previo, con capa de anclaje o multicapa.

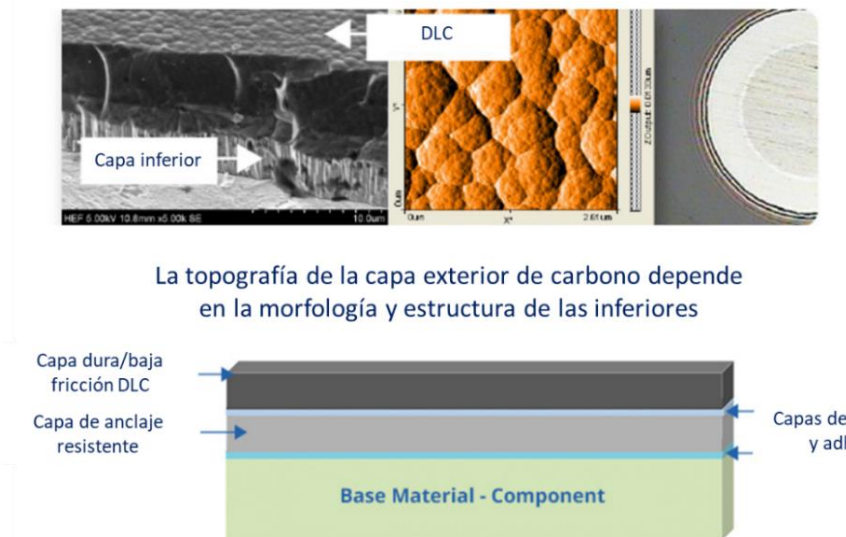


Figura 15: Aplicación de un recubrimiento DLC sobre una capa de anclaje[21]

El material puede ofrecer durezas que van desde los 1.000 – 4.000 HV a los 5.000-9.000 HV de dureza Vickers. Del orden o incluso superiores a las de algunos diamantes naturales.

Como en el resto de materiales y tecnologías de recubrimiento, trasladar automáticamente la dureza del material utilizado como recubrimiento a la superficie de la pieza tratada no es posible.

Un material muy infinitamente duro sobre un sustrato blando nunca dará como resultado una superficie resistente a la penetración: El material blando en el sustrato hará que la capa exterior se deforme y se deshaga.

El bajo coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste y la abrasión de DLC lo convierten en un revestimiento muy duradero que se utiliza para los componentes del motor de la mayoría de los automóviles de alto rendimiento en la actualidad.

En la actualidad este recubrimiento se aplica a campos tan variados como componentes tribológicos de y de rodadura en automoción, sensores en ambientes extremos como la generación nuclear de fusión, herramientas de corte, piezas aeroespaciales y relojes o accesorios de alta gama.

Estas aplicaciones se benefician de su elevada dureza, estabilidad, resistencia a la abrasión, desgaste, corrosión y con ello mejora de la vida útil. También se busca por su aspecto como recubrimiento decorativo.

Dentro del ámbito biomédico, el DLC se favorece de ser químicamente inerte y de ser biocompatible por lo que puede ser utilizado sobre implantes médicos y stents. DLC no interviene con los procesos celulares y permite que el hueso crezca sobre él.

En aplicaciones más cotidianas también se ha utilizado con éxito: aplicado a los fillos de corte mejora notablemente la vida útil de maquinillas de afeitar, incluso en ambientes húmedos.[22]

Respecto a otros recubrimientos PVD, el DLC posee durezas en rangos semejantes pero los supera en cuanto a coeficiente de fricción, que puede ser del orden de 200-500% veces menor.[21]

En la siguiente tabla se puede observar una familia de recubrimientos DLC con diferentes tecnologías y elementos dopantes y las características obtenidas:

Propiedades	Recubrimientos basados en Carbono CERTESS					
	CERTESS DT	CERTESS DDT	CERTESS DCX	CERTESS DCY	CERTESS DCZ	CERTESS TC
	α -C:H:W Dop. metal	WCC + α -C:H	CrN + α -C:H	Cr + WCC + α -C:H	CrN + WCC + α -C:H	ta-C
Dureza (HV)	1200 - 1400	2000 - 2800	2000 - 2800	2000 - 2800	2000 - 2800	3000 - 7000
Coef. de fricción (seco)	0.20 - 0.25	0.11 - 0.15	0.11 - 0.15	0.11 - 0.15	0.11 - 0.15	< 0.1
Coef. de Fricción (5W30)	0.10 - 0.15	0.07 - 0.11	0.07 - 0.11	0.07 - 0.11	0.07 - 0.11	< 0.1
Recub. Espesor (μ m)	02-abr	02-abr	02-abr	02-abr	02-abr	01-may
Temp. de deposición (°C)	150 - 350	150 - 350	150 - 350	150 - 350	150 - 350	150
Temp. max de uso(°C)	350	350	350	350	350	450
Aplicaciones	Baja fricción Desgaste adhesivo Desgaste abrasivo moderado Poca lubricación	Fricción muy baja Desgaste adhesivo Alto desgaste abrasivo	Alta presión de contacto Fricción extra baja Desgaste adhesivo Alto desgaste abrasivo	Presión de contacto muy alta Fricción extra baja Desgaste adhesivo Alto desgaste abrasivo	Extra alta presión de contacto Extra baja fricción Desgaste adhesivo Alto desgaste adhesivo Cargas de impacto	Extra alto desgaste abrasivo Tribocorrosión Fricción extra baja Desgaste adhesivo

Tabla 6: Comparación de distintos resultados de recubrimiento DLC según su composición y tecnología del grupo HEF USA [21]

3.3 Tribología

La tribología es la ciencia que se centra en el estudio de la fricción, el desgaste y la lubricación. Esta ciencia abarca numerosas disciplinas ya que los fenómenos que intervienen en fricción, desgaste y lubricación, se deben explicar desde campos de la ciencia diferentes. Por citar algunos, la mecánica de sólidos y de fluidos, la física, la química, la ciencia de materiales o las nanotecnologías son imprescindibles a la hora de entender y explicar los fenómenos estudiados dentro de la tribología.[23]

La tribología necesita de dos materiales en contacto que se mueven el uno respecto al otro en deslizamiento o rodamiento. Es en este movimiento donde aparece la fricción, que no sería más que la resistencia que se presenta a ese movimiento por parte de todos los elementos implicados.

En tribología el estudio de las superficies adquiere más importancia que en otros campos de estudio. Tanto o más que las características de los cuerpos en contacto, los tratamientos y recubrimientos superficiales que reciben estos afectarán al tipo de deslizamiento, rodamiento fricción que aparezca entre ellos.

El desgaste es el fenómeno que sucede cuando hay pérdida de material debida a la fricción de cuerpos en contacto. La lubricación estudia la aplicación de fluidos para reducir la fricción y el desgaste.

La tribología tiene importantes aplicaciones en campos de la ciencia, la tecnología y la industria. Permite el desarrollo de componentes, tratamientos o lubricantes que mejoren la funcionalidad y fiabilidad de equipos, en muchos casos afectando solo a sus capas más superficiales.

Al ser la tribología un fenómeno muy complejo, para su estudio generalmente se utilizan ensayos que suponen una simplificación de los fenómenos reales. De esta forma se puede obtener información sobre las propiedades tribológicas de cada material (o par de materiales en contacto).

El principal valor que caracteriza la fricción es el Coeficiente de fricción. En su estudio es necesario registrar valores a lo largo del tiempo y graficar su evolución.[24]

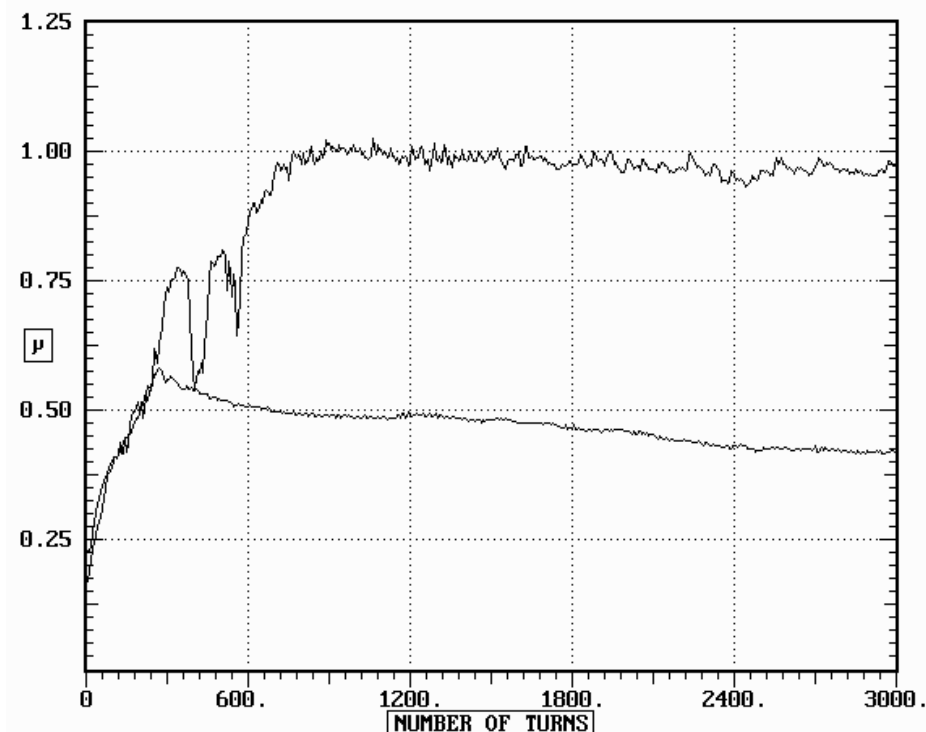


Figura 16: Gráfica de COF obtenida de un ensayo tribológico[23]

Es el caso del tribómetro que será utilizado como parte de este trabajo. Se trata de un tribómetro universal que mediante pin on disc prueba la fricción entre una bola fija que presiona sobre una muestra de material que gira montada sobre un plato.[23], [25]

Los coeficientes de fricción entre metales, en el aire, suelen ser relativamente altos, $\mu = 0,5 - 1$. En el caso de metales dúctiles se pueden alcanzar valores de $\mu = 2$.

Los coeficientes de fricción en cerámicas suelen ser mas bajos que en el caso de los metales, $\mu = 0,2 - 0,8$.

Los coeficientes de fricción en polímeros suelen ser mas bajos que en el caso de los metales o cerámicas, $\mu = 0,1 - 0,5$.

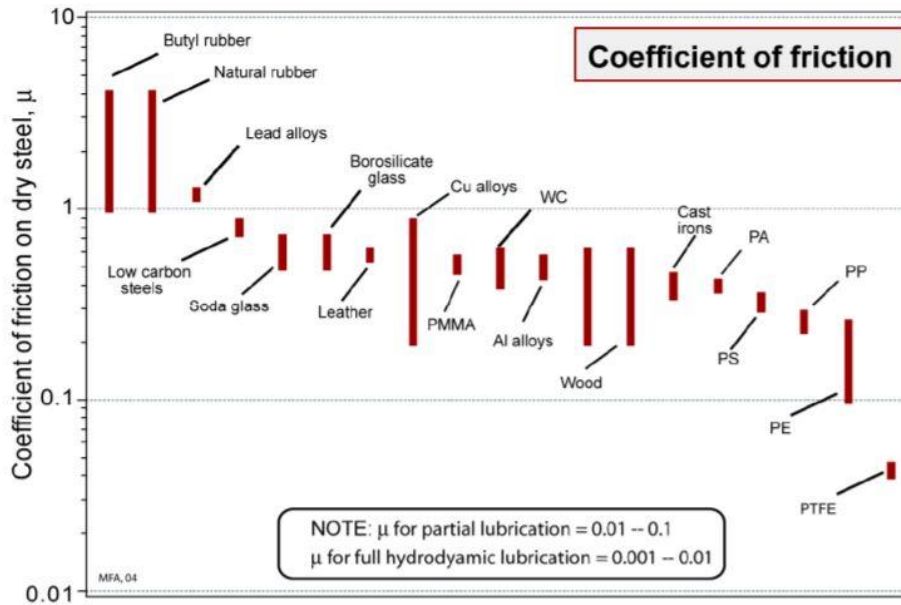


Figura 17: Ejemplo de rangos de coeficiente de fricción que muestran diferentes familias de materiales[23]

El caso de la fricción en metales, es un campo de estudio muy amplio para la tribología.

Además de la gran importancia tecnológica que poseen los metales, su comportamiento ante la corrosión y las características de sus capas exteriores hacen que el estudio de la fricción entre metales sea de enorme interés.

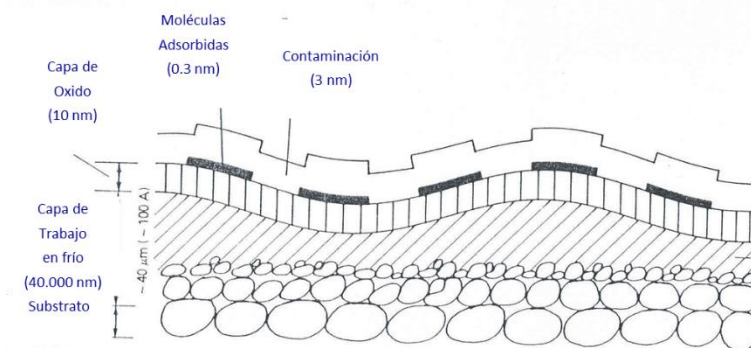


Figura 18: Representación esquemática de las capas exteriores de cualquier material metálico[23]

El contacto entre metales, con carácter general, va a ser a través de las capas superficiales, que van a tener características completamente diferentes a las del material que forma el sustrato, principalmente por la presencia de óxidos.

La interacción entre fricción y corrosión, que añade una variable más a este sistema ya de por sí complejo es lo que se tratará de estudiar en este trabajo.

3.3.1 Tribocorrosión

La tribocorrosión involucra las interacciones tribológicas entre las interacciones inducidas mecánicamente con los procesos electroquímicos, lo que hace que los materiales se corroan a tasas sustancialmente más altas que las experimentadas en condiciones estáticas o inactivas, lo que hace aumentar las tasas de desgaste respecto a las esperables por corrosión. Su estudio ha estado centrado en las últimas décadas alrededor de aplicaciones en biomedicina. Se han

publicado numerosos estudios en los que se analiza la respuesta frente a la tribocorrosión de materiales metálicos que forman parte de prótesis o implantes en ambientes biológicos.[26]



Figura 19: Superficies tribológicas en implantes biomédicos

En el ámbito biomédico, en el que el desgaste en un implante depende de los materiales, geometría y acabado superficial, las condiciones de trabajo contribuyen decisivamente al éxito o fracaso de una prótesis.

El desgaste acelerado por estas condiciones de trabajo puede llevar a la pérdida de resistencia de la prótesis y la funcionalidad de sus superficies, además de liberar pequeñas partículas al organismo.

Entre otros materiales que se han venido estudiando estarían el Co-Cr y las aleaciones de Titanio. Se trata de materiales de por sí resistentes a la corrosión en los cuales el desgaste por fricción propio de muchas aplicaciones en biomedicina puede generar aumentos inesperados de las tasas de desgaste.[27]



Figura 20: Aplicación de aleaciones metálicas en implantes dentales[14]

Otro de los sectores en los que ha despertado interés este campo de estudio es el naval, ya que los entornos de trabajo en este sector son muy agresivos con los metales, y la presencia de ambientes corrosivos anticipa aumentos en el desgaste en cualquier aplicación tribológica.

Estudios llevados a cabo por parte de Jiang et al., Landolt, Huttunen-Saarivirta ya obtuvieron conclusiones en las que las pérdidas de material aumentan cuando las pérdidas por corrosión se añade un componente de corrosión inducida por el desgaste.[28]–[30]

En cuanto al sector industrial en general, el estudio de los fenómenos de tribocorrosión también ha comenzado a atraer interés. Los sistemas que podrían verse afectados por la tribocorrosión, en la medida en que esta afecta al desgaste y puede reducir su vida útil y su desempeño, son numerosos: sistemas de propulsión marinos, de generación, sistemas internos de manejo de agua de mar o productos químicos tales como colectores de intercambiadores de calor, valvulería, etc. se fabrican en materiales y aleaciones resistentes a la corrosión, pero al estar en aplicaciones en las que aparece la fricción, la corrosión podría actuar más de lo esperado en un principio.

La tribocorrosión asociada a presiones hidrostáticas puede alterar los modos de desgaste, haciendo que cambie en algunos casos a abrasivo y pueda generar delaminaciones. [26], [31], [32]

4 EXPERIMENTAL

En este capítulo se van a describir los procedimientos experimentales que se han llevado a cabo a lo largo de este trabajo. Se podría resumir en:

Preparación de las probetas, desde el corte y tratamiento térmico hasta el pulido y recubrimiento.

Ensayos de laboratorios realizados en instalaciones de AIN, que incluyen análisis GD-OES, Calotest, Scratch test y observación al microscopio de barrido.

Ensayos tribológicos. Incluidos todos aquellos necesarios para caracterizar el comportamiento en tribocorrosión y en fricción y corrosión por separado.

4.1 Preparación de las probetas en acero 1.2379

La empresa NUADI facilitó una barra del acero 1.2379 y se encargó del tratamiento térmico. Este consistió en un temple-revenido.[33]

El taller de mecanizado de la universidad se encargó del corte y rectificado de las barras para obtener pastillas de tamaño uniforme.

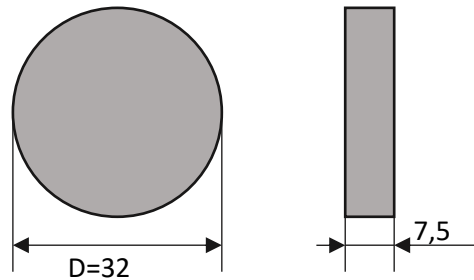


Figura 21: Forma y dimensiones de las probetas empleadas

4.1.1 Pulido

Se pulieron las muestras tratadas térmicamente en la cara rectificada. Para ello se siguió un proceso de pulido para materiales medios o duros consistente en tres etapas apropiado para materiales de media-alta dureza (400-700 HV).

Aka-Brief #11 Materiales Medio Duros 400-700 HV

1	 Piatto 220	 Agua	 300 rpm	 35 N	 Hasta planitud	 BF, 125x*	Se indican tiempos para un sistema de preparación de 300 mm. y una muestra individual de diámetro 40 mm. En un sistema de 250 mm. los tiempos deben incrementarse en un 30%, y en un sistema de 200 mm. en un 100%. Con muestras más grandes la fuerza debe ser incrementada, con muestras más pequeñas disminuida. Los tiempos y las fuerzas pueden variar en función del equipo.
2	 Allegran 3	 DiaMaxc Poly 6 µm	 150 rpm	 35 N	 5:00 min	 BF, 125x*	
3	 Ramda	 DiaMaxc Poly 1 µm	 150 rpm	 35 N	 4:00 min	 BF, 125x*	

* Material preparado: Acero de fácil mecanización

Figura 22: Resumen de la secuencia de pulido para materiales medio-duros[34]

La primera de ellas de **desbaste** para aplanar la superficie y eliminar las marcas propias del rectificado con un disco de desbaste abrasivo Aka-Piatto 220 y agua a 300 rpm hasta dejar de observar marcas en el material y obtener una superficie plana.

Apropiada para desbaste inicial de materiales de durezas entre 150 HV – 1000 HV en el que todavía hay que arrancar mucho material, y este es frágil.



Figura 23: Disco de desbaste Aka-Piatto 220[34]

La segunda etapa consistió en un **desbaste fino** con disco Aka-Allegran 3, también apto para durezas medias entre 150 HV y 800 HV. En este caso se utilizó una suspensión de diamante policristalino de 6 μm . Se reduce la velocidad y se limita el tiempo de acción a 5 minutos. En muestras en las que se seguían apreciando marcas de rectificado, se prolongó este tiempo.

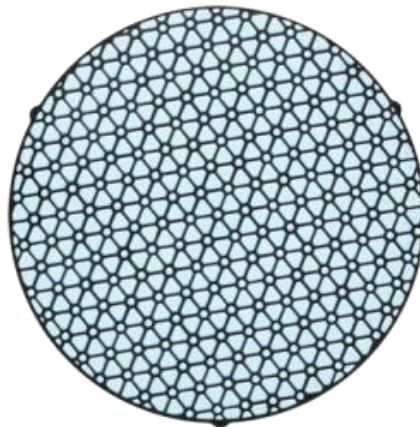


Figura 24: Disco Aka-Allegran[34]

Por último, se hizo un **pulido** de las muestras sobre un disco de paño de pulido Mag-Daran y suspensión de diamante policristalino de 1 μm como abrasivo. La velocidad limitada a 150 rpm y el tiempo en este caso a 4 minutos.



Figura 25: Paño de pulido Mag-Daran[34]

La fuerza empleada en todas las etapas del pulido es de 35 N, si bien no ha sido fácil mantener su valor constante.

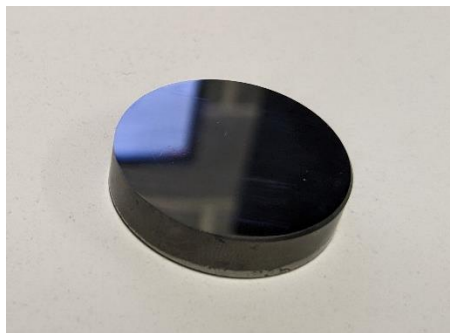


Figura 26: Vista de una de las probetas tras el proceso de pulido.

4.1.2 Recubrimiento DLC por HiPIMS

En parte de las probetas se aplicó un recubrimiento DLC de carbono amorfo por HiPIMS con pulsos positivos en las instalaciones de nano4energy. Para ello se utilizó un equipo de recubrimiento por lotes *batch coater*.

Sobre el sustrato de acero 1.2379 se ha aplicado una secuencia de capas con el fin de lograr una mejor adhesión del recubrimiento exterior de DLC sobre el sustrato de acero aleado.[35]

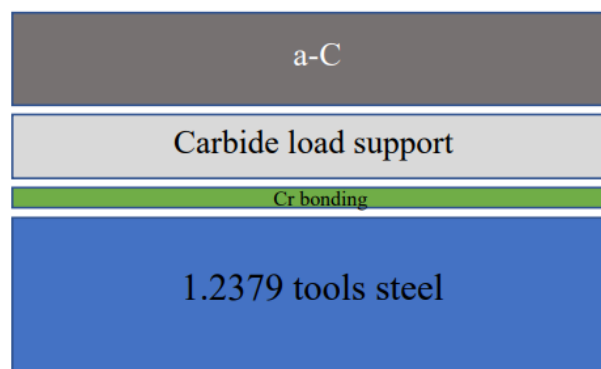


Figura 27: Diagrama mostrando la secuencia de capas[35]

Esta transición de un acero a un material cerámico se logra mejor añadiendo capas de anclaje intermedias de propiedades más afines.

Sobre el acero se aplica una primera capa más interior de cromo.

Sobre esta se aplica una de nitruro de cromo que posee afinidad con la capa metálica de cromo inferior y también, por ser una cerámica, con la capa exterior de DLC.

Por último se aplica el recubrimiento DLC, del tipo a:C, de carbón amorfo. Este tipo de recubrimiento no cuenta con dopaje de ninguna clase ni tiene la microestructura de tipo tetraédrica.[17]

Sustrato	Acero de herramientas 1.2379
Equipamiento	N4E <i>batch coater</i>
HiPIMS	Pulsos positivos Targets de Cr y C
PVD	a-C de 1µm de espesor
Capa de anclaje	Cr

Figura 28: cuadro resumen de parámetros del recubrimiento[35]

4.2 Ensayos de laboratorio

Para el estudio de del comportamiento en condiciones de tribocorrosión de las muestras de material con y sin recubrir por DLC se va a seguir el estándar G 119 – 04. Esta es una guía de procedimiento estándar establecida en el año 2004 por ASTM para determinar las sinergias entre desgaste tribológico (*Wear*) y corrosivo (*Corrosion*) que suceden en materiales metálicos.

Esta guía, además de indicar el tipo de ensayos a realizar, proporciona un método para calcular la pérdida por desgaste que se puede atribuir a la participación conjunta de fenómenos de desgaste por fricción y por corrosión. La sinergia de ambos efectos genera un desgaste que es superior a la suma del desgaste que produce la fricción mecánica y la corrosión estudiadas por separado.

4.2.1 Análisis GD-OES

La espectrometría de Emisión Óptica por Descarga Luminiscente, o GD-OES (*Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*) por sus siglas en inglés, es una técnica espectroscópica que permite analizar de forma rápida la composición química de un material, con la posibilidad de realizar perfiles superficiales de composición, que es para lo que se va a emplear en este caso.

Esta técnica de análisis emplea una lampara de emisión de partículas lumínicas en vacío que se disparan hacia la muestra, que está polarizada negativamente.

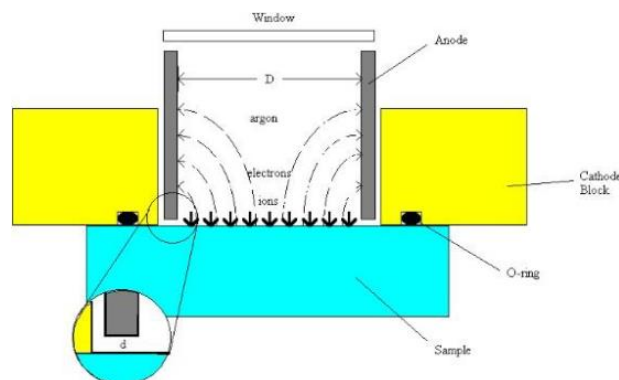


Figura 29: Esquema de la emisión de partículas que inciden sobre la muestra en el análisis GD-OES

En el camino, estas partículas chocan con átomos de Argón, ionizándolos. Al estar la muestra cargada negativamente son atraídos y generan impactos. Estos arrancan (*sputtering*) partículas del material. Estos átomos arrancados chocan con los electrones que, al des excitarse, emiten luz en una determinada longitud de onda propia de cada elemento.

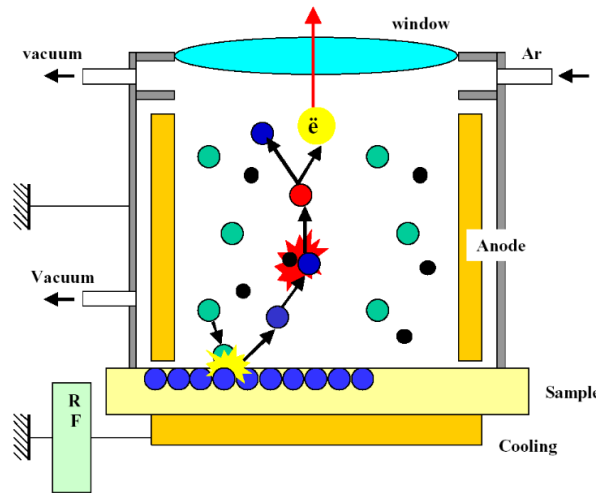


Figura 30: Esquema de la captura de las partículas ópticas emitidas

Esta luz es dirigida mediante sistemas ópticos y separada, de forma que cada rango de longitud de onda sea detectado por un detector diferente, que medirá la presencia de cada elemento.

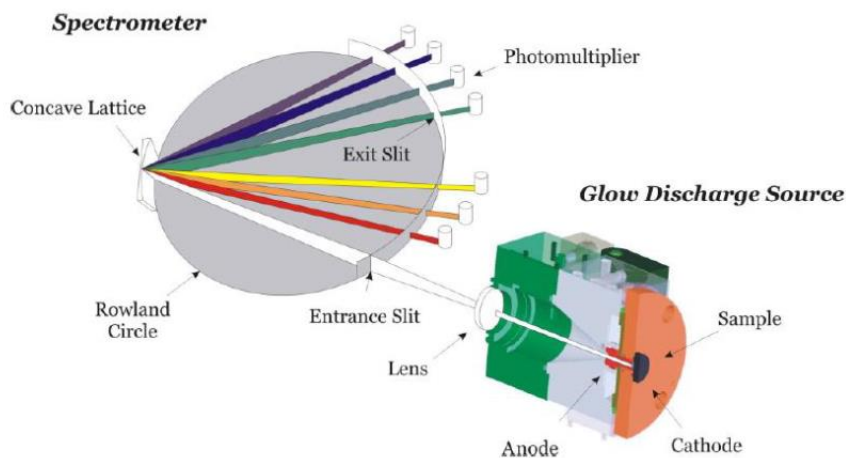


Figura 31: Configuración general del equipo de análisis GD-OES

Mediante este análisis GD-OES, podemos conocer:

- Qué elementos están presentes en la muestra por la
- En qué proporción se encuentran
- A qué profundidad

Esto nos permitirá obtener perfiles de concentración de cada elemento en la superficie de una muestra, desde la capa exterior del recubrimiento hasta el sustrato en el interior.

Esta técnica es muy apropiada para analizar perfiles en recubrimientos con capas desde los 20 nm a las 300 μm . [36]

4.2.2 Calotest

Mediante el análisis GD-OES se ha podido determinar la composición de las diferentes capas que forman el recubrimiento en proporciones atómicas. Este test es complementario en la que ofrece la medida dimensional del espesor de las diferentes capas del recubrimiento.

Esto se logra mediante la amplificación de la dimensión en profundidad del recubrimiento al generar un cráter con forma de casquillo esférico que revela los diferentes estratos.

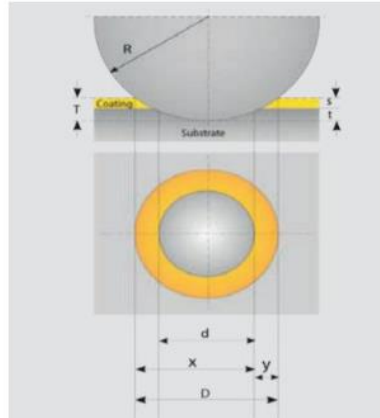


Figura 32: Vistas en sección y superior del resultado del calotest con las dimensiones obtenidas

Permite tener una medida directa, y es un ensayo relativamente fácil de realizar: una bola dura, de diámetro conocido y un material duro, se impregna de pasta abrasiva y se hace girar en contacto con el recubrimiento hasta producir el cráter esférico.

Mediante los valores medidos en el cráter esférico, es posible determinar el espesor de cada capa:

$$D = \frac{x \cdot y}{2 \cdot R}$$

El ensayo calotest, además proporcionar la medida de espesor de las capas de un recubrimiento, permite poner en evidencia la estructura multicapa de algunos recubrimientos más complejos.[25], [36]

4.2.3 Scratch test

Mediante este ensayo podemos medir cuantitativa y cualitativamente el grado de adhesión de un recubrimiento. Algo que va a determinar en gran medida el resultado funcional del recubrimiento.

Este consiste en la aplicación creciente de una carga mediante un indentador de diamante mientras se desplaza, simulando de esta forma una ralladura producida mediante un elemento penetrante más duro que el recubrimiento. En el dispositivo en el que se realiza el ensayo se pueden medir varios parámetros:[23]

- Emisión acústica, mediante un sensor situado sobre el indentador que se desplaza con este.
- Profundidad de penetración del indentador
- Fuerza normal y tangencial, a lo largo de la distancia recorrida.
- Medición del ancho del rallado e inspección visual del modo de fallo[37]

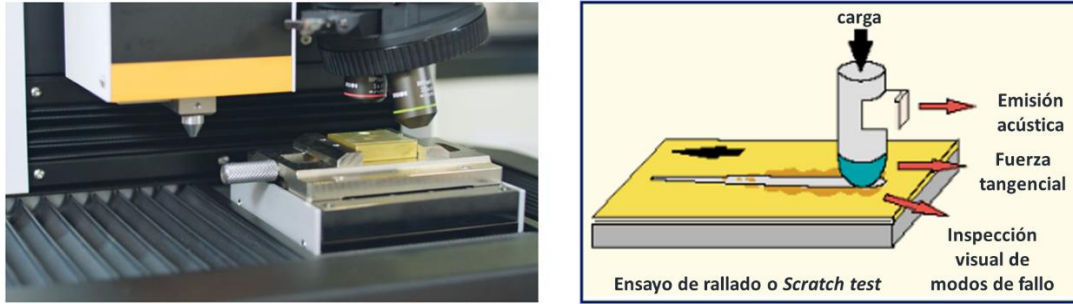


Figura 33: Operativa del ensayo de rallado o scratch test[23]

El resultado obtenido en las imágenes de las huellas resulta difícil de interpretar, ya que dependiendo de las características del recubrimiento y su interacción con el sustrato, pueden obtenerse huella de la ralladura muy variadas. Los datos principales, a la hora de interpretar un ensayo de rayado son los modos de delaminación y las cargas críticas:

- LC1: fallo cohesivo
- LC2: fallo adhesivo
- LC3: delaminación total).[36], [38]

4.3 Tribología

Como trabajo previo, a fin de conocer los procedimientos de ensayo tribológico y el manejo de microscopio confocal, se hizo un buen número de ensayos de fricción sobre muestras de diferentes materiales, todos ellos aceros de herramienta, con recubrimiento DLC sobre el sustrato metálico o sobre un tratamiento de nitruración.

Entre estos, se realizó el ensayo tribológico de probetas de acero 1.2379 recubierto por DLC con y sin nitruración. Estos ensayos son de interés para el presente trabajo y por ello se van a incluir dentro de este capítulo.

Todas las probetas ensayadas en estos análisis previos se encontraban preparadas para utilizarse en la máquina de ensayos, con los recubrimientos aplicados.[36]

4.3.1 Tribología sin ambiente corrosivo:

Para el estudio tribológico del material al aplicarle recubrimiento, se realizarán ensayos en seco con tribómetro Microtest sin corrosión para una muestra de acero 1.2379 sin recubrimiento y recubierto por DLC.

Los ensayos se llevaron a cabo utilizando el equipo Microtest MT equipado disco y bola. La muestra se montó adherida sobre una pletina que quedó amarrada sobre el plato.

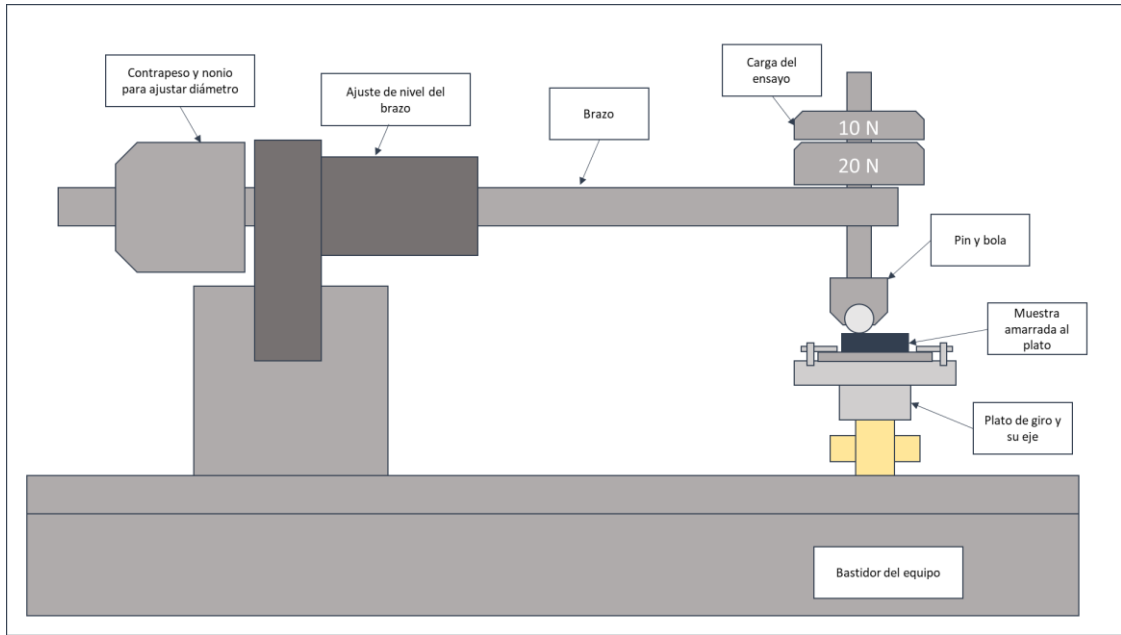


Figura 34: Esquema del equipo de tribómetro utilizado en ensayos al aire[39]

Durante el ensayo se hacía girar el plato un número de ciclos mientras era presionado por la bola con una carga de 30 N. Durante la ejecución del ensayo se registraron datos de fuerza y coeficiente de fricción mediante el software de control del equipo.[39]

Posteriormente se obtuvieron imágenes en el confocal y se midió el volumen de los surcos en tres puntos.

CONDICIONES DE ENSAYO TRIBOLÓGICO EN AIRE			
Material Disco	Material Bola	Lubricante	Diam.Bola (mm)
Acero 1.2379 DLC	ALÚMINA	SIN	6,00
Vel. ensayo(rpm)	Radio(mm)	Peso aplicado (N)	Duración (rev)
200,00	10,00	30,00	10.000

Tabla 7: Parámetros del ensayo tribológico [40]

Señalar que este ensayo no proporciona ningún dato relativo a comportamiento en tribocorrosión. Se trata de un análisis tribológico de los materiales en seco para conocer sus valores de coeficiente de fricción y coeficiente de desgaste.[40]

4.3.2 Tribocorrosión. Probeta con protección catódica

Para la evaluación del comportamiento del acero recubierto por DLC frente a la tribocorrosión, se ha seguido el estándar ASTM G119- 4. Este proporciona una guía estándar para determinar la sinergia entre desgaste y corrosión.

Con el fin de conocer la tasa de desgaste debido únicamente a efectos mecánicos de fricción entre el disco y la bola, en condiciones ambientales de tribocorrosión, se realiza un primer ensayo tribológico en el que la probeta permanece protegida frente a la corrosión al aplicarse sobre ella un voltaje catódico.

A pesar de esa protección catódica, las condiciones ambientales del ensayo sí representan las de uno en el que puede suceder la corrosión: la probeta permanecerá sumergida en una solución salina de agua y NaCl mientras dura el ensayo.

El equipo de ensayo tribológico explicado en el punto anterior se modifica el plato de giro para poder contener una solución salina de agua y NaCl que funcionará como electrolito.

Se sustituye el plato y en su lugar la probeta se fija en el interior de un vaso con forma cilíndrica que contiene el fluido y permite que esté completamente sumergida.

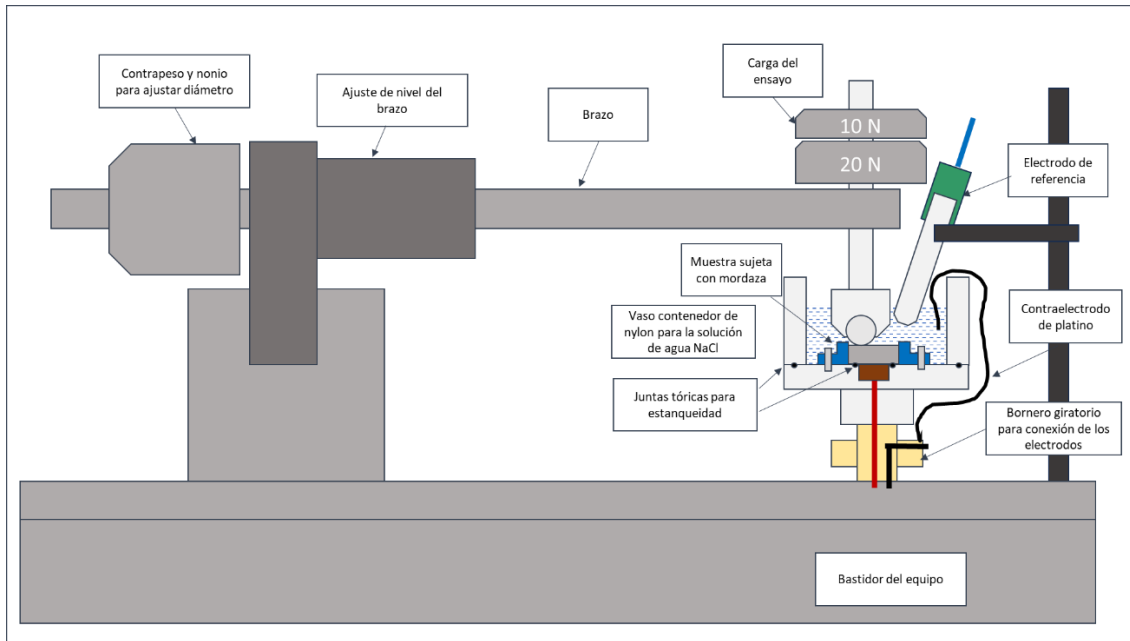


Figura 35: Esquema del equipo adaptado para ser utilizado en ensayos de tribocorrosión.

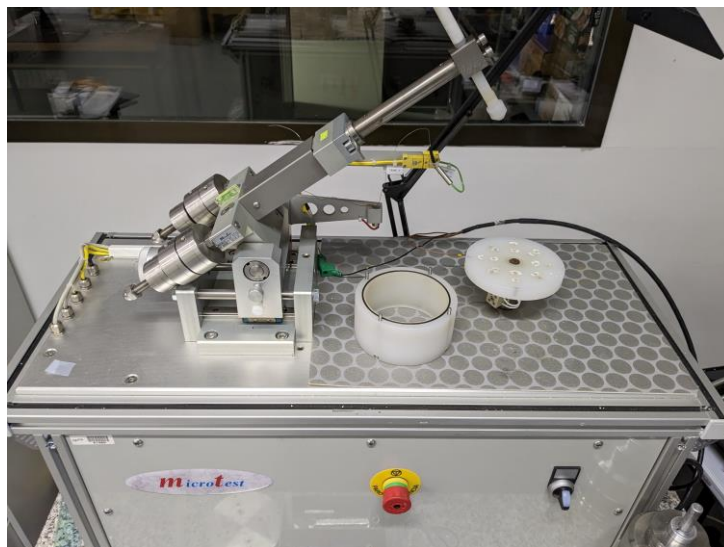


Figura 36: Imagen del equipo real con el vaso desmontado

Tabla 8:

CONDICIONES DE ENSAYO TRIBOLÓGICO CON PROTECCIÓN CATÓDICA			
Material Disco	Material Bola	Lubricante	Diam.Bola (mm)
Acero 1.2379 Acero 1.2379 DLC	ALÚMINA	SIN	6,00
Vel. Ensayo (rpm)	Radio (mm)	Peso aplicado (N)	Duración (rev)
100,00	8,00	10,00	No definida

Tabla 9: Parámetros de tribometro para ensayos de tribocorrosión

Se configura una célula de tres electrodos:

- Uno conectado a la probeta de metal. Se conecta la banana roja al pin 1.
- Uno conectado a un electrodo de referencia suspendido de una garra y sumergido su extremo, conectando la banana azul.
- Uno conectado a un contraelectrodo, en este caso un hilo de platino sumergido en la solución. Se conecta la banana negra al pin 2.

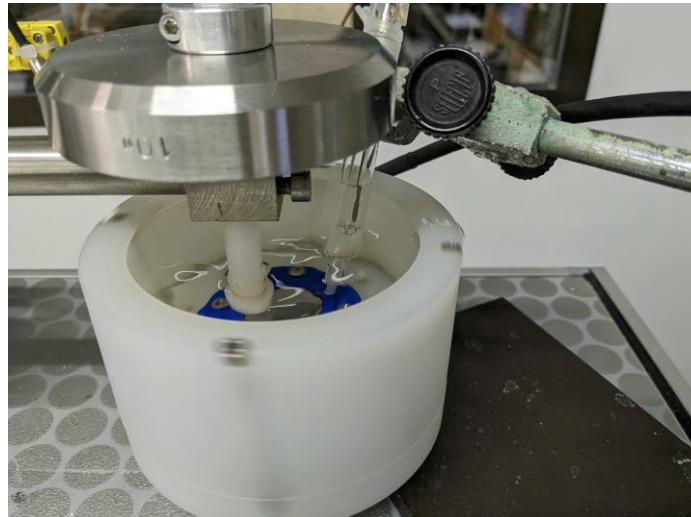


Figura 37: Equipo de ensayo tribológico en un ensayo de tribocorrosión

Útil de fijación de la probeta

En el caso de los ensayos de tribocorrosión en los que es necesario aplicar un voltaje a la probeta, se presentan varias condiciones que dificultan la fijación de esta al plato:

- Por un lado, la cara inferior de esta debe hacer contacto con el electrodo de cobre que asoma en la superficie del plato y que está conectado al potencióstato, por lo que no es posible recurrir a adhesivos.
- El ambiente corrosivo impide utilizar materiales que no sean inertes o de alta resistencia a la corrosión.
- Por otro lado, las dimensiones reducidas del volumen encerrado en el vaso hacen que las pletinas empleadas habitualmente tampoco puedan montarse.
- Las reducidas dimensiones de las muestras y la necesidad de dejar el radio sobre el que deslizará la bola libre, impide sujetarla mediante aprietos directamente al plato.

La solución que se buscó fue el diseño de un útil nuevo que permitiese atornillar al plato y fijar al mismo tiempo la pieza.

Se diseñó para poder ser fabricado de forma rápida y sencilla mediante impresión 3D (FDM) en un material resistente al agua y la corrosión como el termoplástico PLA.

El útil se fija al plato mediante 4 tornillos con agujeros en el disco exterior. La probeta se fija al útil mediante los dos tornillos situados alrededor del agujero central. El extremo de estos tornillos, además, presiona la probeta contra la parte inferior, lo que asegura el contacto con el electrodo. El montaje que se siguió fue: posicionamiento de la probeta en el útil, posicionamiento del útil sobre el plato, aprieto de los tornillos laterales y, por último, aprieto de los tornillos exteriores para asegurar el contacto con el electrodo.

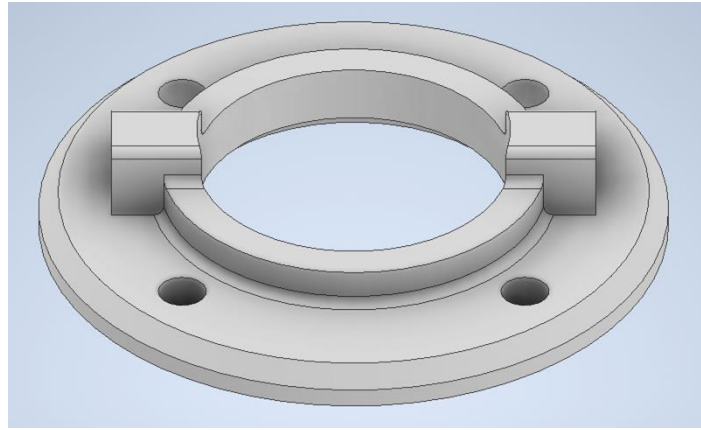


Figura 38: Modelo de útil de fijación diseñado en software CAD (Inventor)

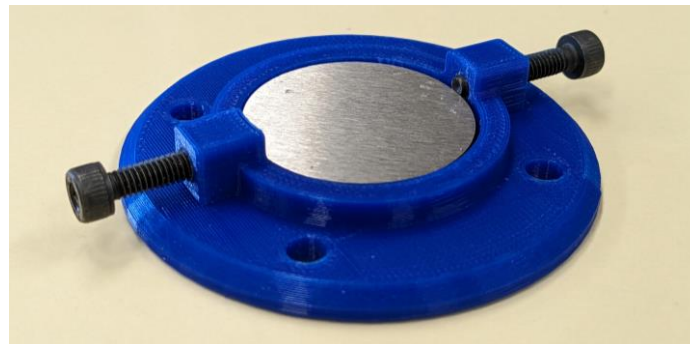


Figura 39: Modelo fabricado en FDM. Se pueden apreciar tornillos de acero ordinario que se corroerían en un ensayo en solución salina.

Durante la ejecución del ensayo se pondrán en marcha, además del equipo de tribómetro de Microtest, el software de adquisición de datos de este, para obtener la gráfica de Coeficiente de fricción, y el software de la polarización lineal para controlar la célula del potencióstato y registrar sus valores.

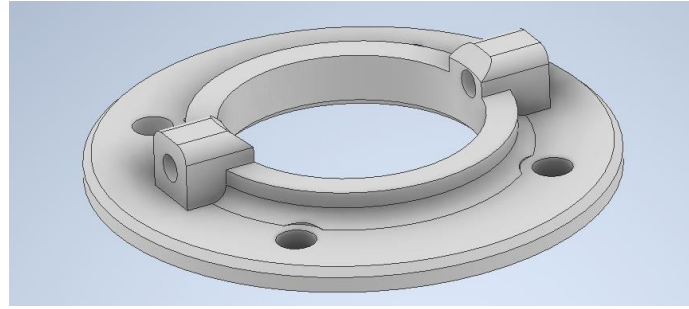


Figura 40: Vista de la pieza una vez revisado el prototipo inicial

Es necesario tener en cuenta que los tornillos con los que se fije el útil al plato deben ser resistentes a la corrosión. Durante la realización de un ensayo de prueba, la corrosión sufrida por dos tornillos (ver tornillos negros en la imagen anterior) contaminó la solución salina y falseó completamente los resultados del ensayo.

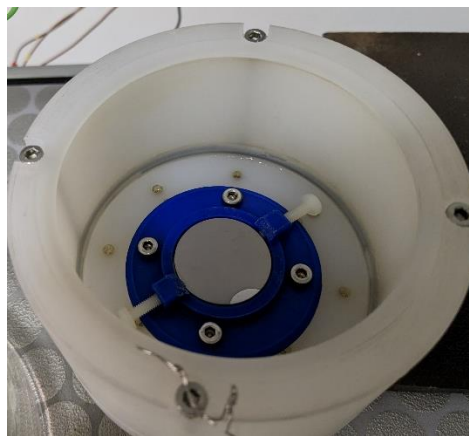


Figura 41: Vista superior del útil de fijación en su posición, con tornillos de acero inoxidable fijando al plato y de nylon para amarrar la probeta.

Software de control de equipo de ensayos tribológicos Microtest.

En este software realiza el control y la monitorización del equipo de tribología.

En el software Microtest se introducen los parámetros del ensayo para configurarlo, se ponen a cero los valores actuales y se ejecuta el ensayo.[41]

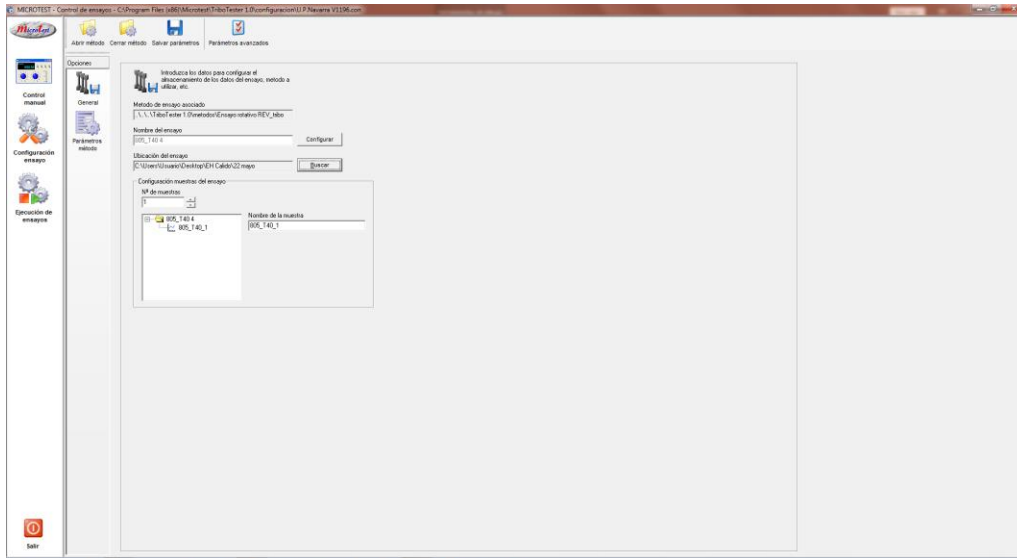


Figura 42: Vista general de la interface de Microtest

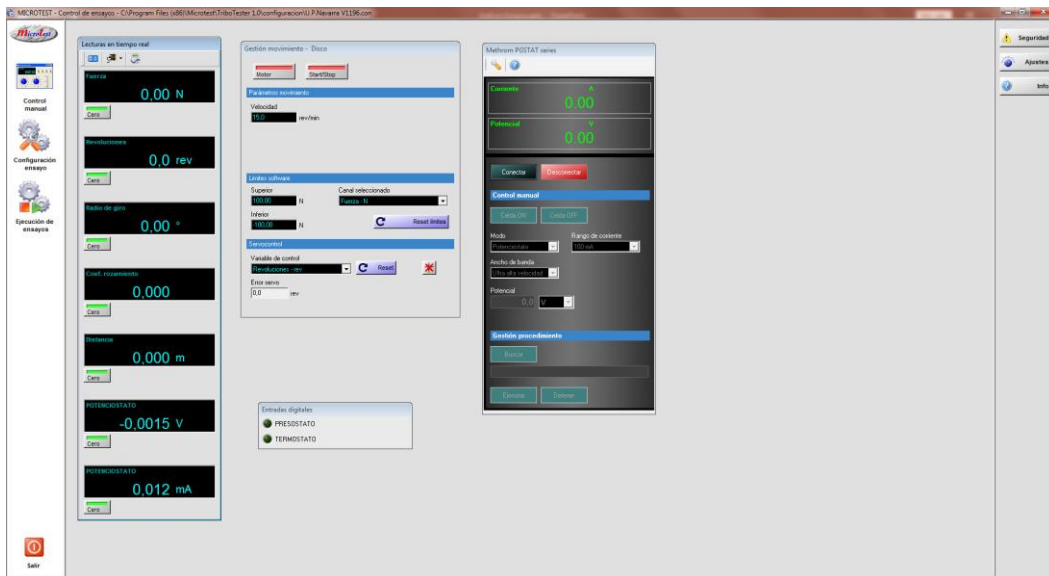


Figura 43: Vista general del control manual de Microtest

Este software registra Como resultado de este ensayo se obtiene la gráfica del coeficiente de fricción a lo largo de la duración del ensayo.

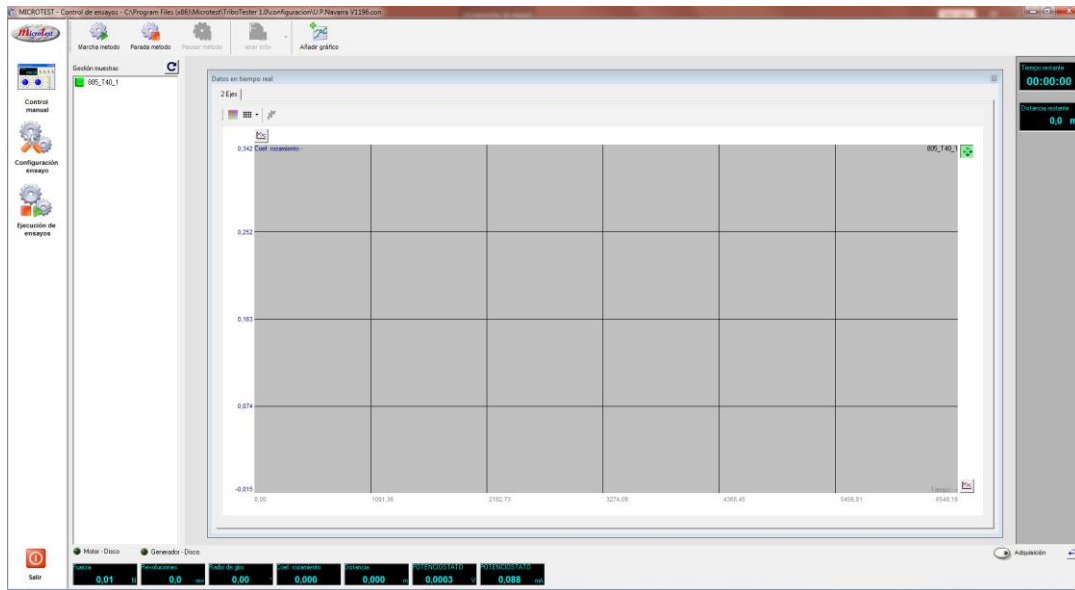


Figura 44: Vista de la interfaz de ejecución de ensayos de Microtest. El gráfico en el centro de la ventana registra los valores de COF

Software de control del potenciostato AUTOLAB

A su vez, el potenciostato dispone de otro software que es necesario ejecutar de forma simultánea para controlar los parámetros del potenciostato a lo largo del ensayo y registrar los valores medidos. El software es NOVA 2.0 y NOVA 2.1, de Metrohm.

Este software cuenta con una secuencia de polarización lineal que hace de guía de ejecución del ensayo. Autolab control. La interfaz de Autolab permite establecer esta secuencia gracias a botones gráficos que definen cada paso. Permiten modificar parámetros y consultar resultados.[42]

- Determinación de E_{ocp}
- Puesta a 0 V. Encendido de la célula
- Tiempo de espera
- Polarización lineal en la que se varía el potencial aplicado y se registran valores
- Apagado cuando se ha alcanzado el límite.

Como preparación del ensayo, se puede utilizar el control manual para asegurar que el ensayo está bien configurado y la célula alcanza el potencial de estabilización esperable en este material. E_{ocp} : -0,5 -0,6 aprox.

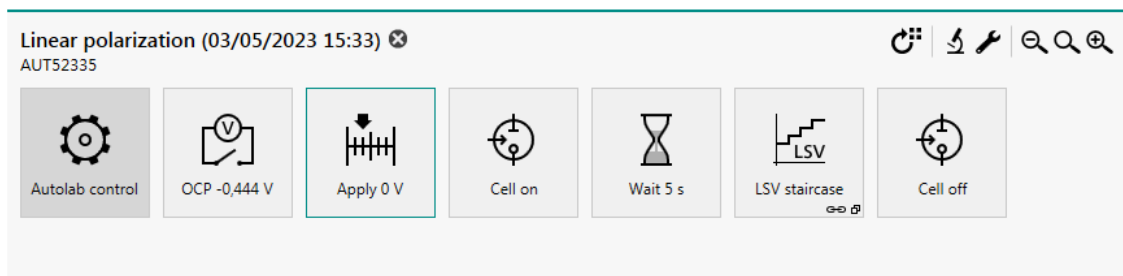


Figura 45: Secuencia del control para el análisis con potenciostato

El primer icono en la secuencia (Autolab control) sirve para introducir parámetros de control, como el modo, el rango de corriente y el ancho de banda.

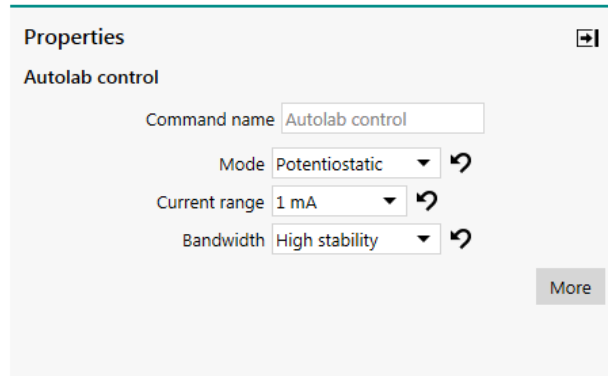


Figura 46: Parámetros del potenciostato

En la siguiente etapa se deja estabilizar la probeta en la solución salina midiendo el Potencial de corrosión E_{OCP} durante 600 segundos.

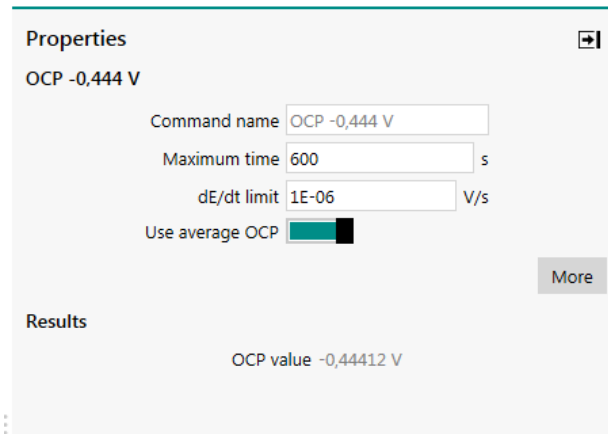


Figura 47: Obtención del OCP. Parámetros de la etapa y resultados

Una vez determinado ese valor de potencial se aplica un voltaje al electrodo de 0 V respecto al E_{ocp} y se enciende.

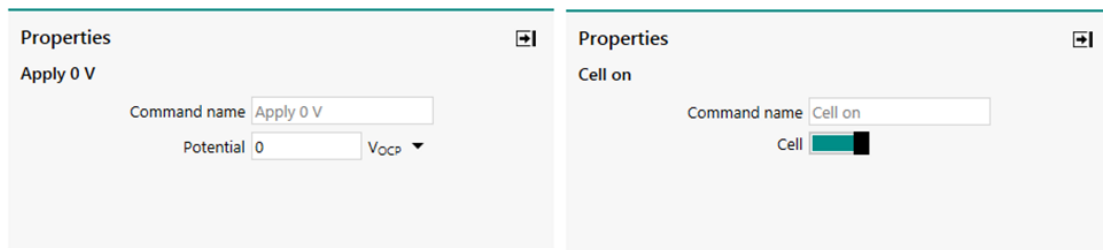


Figura 48: Transición del cálculo del E_{ocp} a la polarización lineal.

Se deja un tiempo para estabilizar antes de lanzar la secuencia principal del ensayo en la que se hará una polarización lineal o barrido en voltaje (*LSV staircase*) en el rango que se determine para cada ensayo. Para mantener la probeta con protección catódica, se aplican voltajes catódicos.



Figura 49: Conexión de las bananas en la parte trasera del equipo de ensayos

De esta forma, no aparece la corrosión y se pueden obtener valores de desgaste tribológico debido a fricción mecánica con la bola.

Properties	
LSV staircase	
Command name	LSV staircase
Start potential	-0,3 V _{OCP}
Stop potential	0 V _{OCP}
Scan rate	0,001 V/s
Step	0,001 V
Interval time	1,0681 s
Estimated number...	281
Estimated duration	300,14 s
More	

Figura 50: Parámetros de la etapa de obtención de la curva de polarización lineal

Por último, alcanzado el límite, se apaga la celda.[42]

Medición del material perdido mediante microscopio confocal

Además de mediciones electroquímicas, obtenidas por medio del potenciostato Autolab y los registrados en el tribómetro Microtest referentes a coeficiente de fricción, se mide el volumen perdido por la muestra durante el periodo de ensayo con protección catódica. Esta medición se realiza por medio de un microscopio confocal en tres puntos.

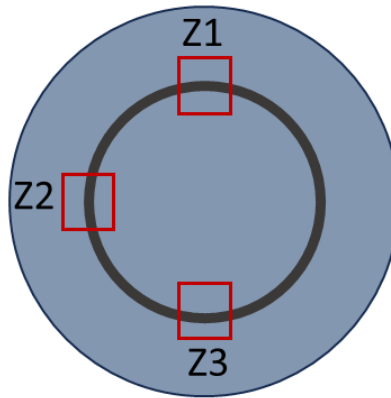


Figura 51: Vista de la probeta con el surco y las tres zonas Z1, Z2 y Z3 en las que se realizan observaciones con el confocal

En estos se medirá el volumen perdido en el surco en tres secciones de la circunferencia. A partir del volumen perdido en cada sección y la longitud, se extrapolará el volumen perdido a lo largo de toda la circunferencia. El valor más importante obtenido de este ensayo es el de la tasa de desgaste mecánico, W_0 .

4.3.3 Ensayo de tribocorrosión

De forma muy similar al anterior, se realizan ensayos de desgaste en condiciones en las que la probeta está sometida a desgaste por fricción y a corrosión activa.

De esta forma, en este ensayo se puede observar el efecto sobre la probeta del desgaste tribológico inducido por la corrosión y el efecto de corrosión inducida por la fricción. La pérdida de material esperable en este ensayo, es mayor que la suma de las obtenidas por separado para desgaste mecánico y para corrosión estática. La diferencia con la suma anterior, es lo que denominaremos interacción entre fricción y corrosión, que será característica de la tribocorrosión y que calcularemos como uno de los resultados de este trabajo. Para ello se sigue lo indicado en el apartado 6.2 del estándar ASTM G119. [43]

Se repite la configuración del ensayo en el que la probeta está protegida por potencial catódico, pero se modifica la secuencia de control del potencióstato y los datos recogidos.

CONDICIONES DE ENSAYO TRIBOCORROSIÓN			
Material Disco	Material Bola	Lubricante	Diam.Bola (mm)
Acero 1.2379 Acero 1.2379 DLC	ALÚMINA	SIN	6,00
Vel. Ensayo (rpm)	Radio (mm)	Peso aplicado (N)	Duración (rev)
100,00	8,00	10,00	No definida

Tabla 10: Parámetros del ensayo tribológico

Además de los valores de coeficiente de fricción proporcionados por el tribómetro y las mediciones que se hagan en el microscopio confocal del volumen de material perdido en el surco, de este test se van a obtener mediciones electroquímicas en el barrido en voltaje de la secuencia del software de control Autolab.

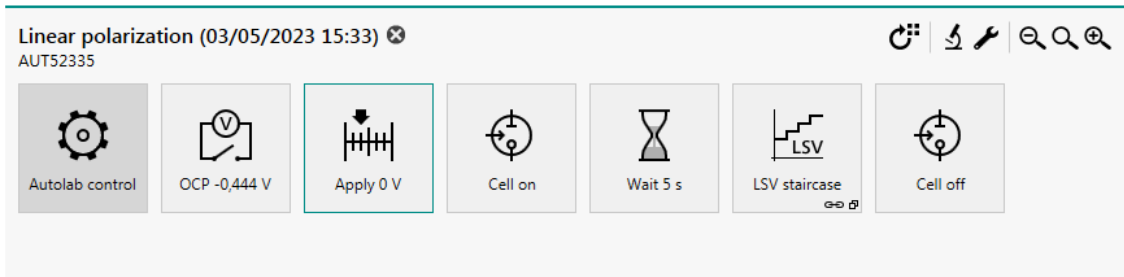


Figura 52: Secuencia de control del potenciostato

Los valores en los que se hará este barrido van desde -0,3 Vocp a +0,3 Vocp toma lectura de la I en mA cada 0,001 V/s y se registran en la curva.

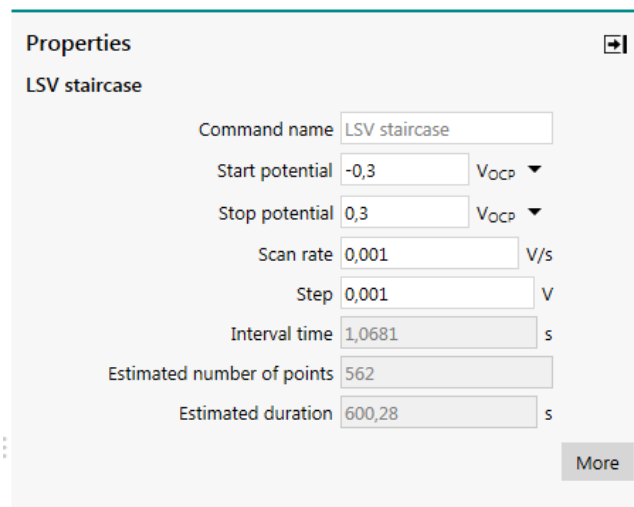


Figura 53: Parámetros de la etapa de obtención de la curva de polarización lineal aplicado un rango de voltajes alrededor del Eocp

Como resultados. Se toma medida de resistencia de polarización (Practice G 59) y se obtiene una curva de polarización potenciodinámica (Test Method G5), solo que la configuración del ensayo se adapta a la realidad del dispositivo de ensayos.

Se tabulan el potencial de corrosión del circuito E_{cor} , la resistencia de polarización R_p y las constantes Tafel Beta a y Beta c.

Aplica un rango de potenciales, del OCP +-0,3 y toma lectura de la I en mA cada 0,001 V/s

Dejamos estabilizar pero no tanto como en esta prueba. Lo que se estabiliza es el potencial, el óxido que contiene el medio.

No se establece límite de revoluciones. La parada es manual: cuando se haya completado el ensayo electroquímico, se detiene este. Entonces, se deja estabilizar la fricción sobre el disco con el ensayo únicamente tribológico, para obtener valores de la fuerza de fricción.

4.3.4 Ensayo de corrosión estática

El tercer test para determinar la sinergia entre desgaste por fricción y corrosivo, es uno de corrosión en una celda de tres electrodos, sin que se utilice el equipo de ensayo tribológico.

Se emplea el potenciostato de Autolab, y una configuración de electrodos similar a los ensayos anteriores:

Un electrodo se conecta a la probeta. y los otros dos, de forma similar al ensayo de tribocorrosión, a un electrodo de referencia y a un contraelectrodo. De nuevo, tal como se establece en el apartado 6.3 del estándar G119 ASTM.[43], [44]

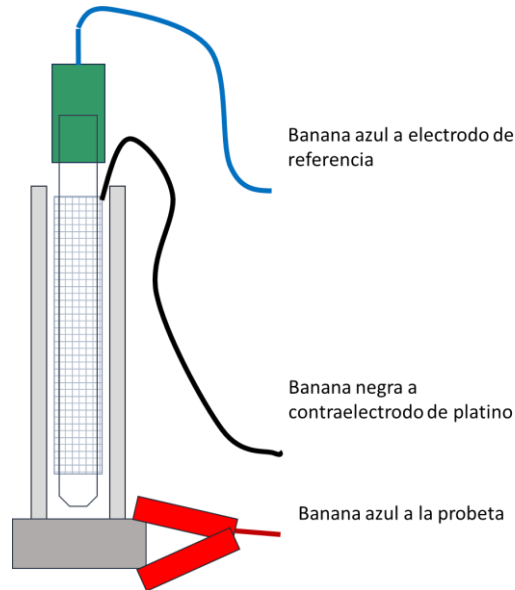


Figura 54: Esquema de configuración del sistema de tres electrodos en corrosión estática

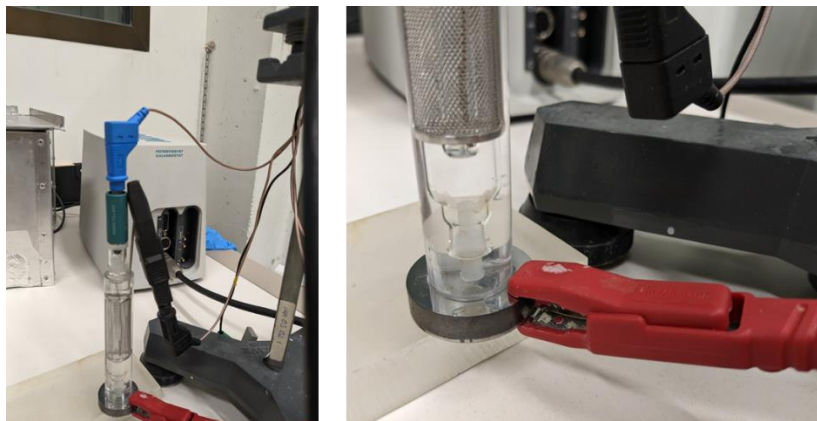


Figura 55: Vista de la probeta preparada para ejecutar el ensayo

4.3.5 Determinación de la interacción entre desgaste y corrosión.

Cuando aparecen combinados efectos de desgaste tribológico y corrosión sobre dos superficies con fricción entre sí, se espera que el desgaste total (T), es decir, el volumen perdido sea mayor que la contribución por separado del desgaste puramente mecánico (W_0) y el producido por corrosión (C_0). A esta diferencia es a lo que llamamos sinergia entre fricción y corrosión, S.[43]

$$T = W_0 + C_0 + S$$

Esta interacción entre los dos efectos es una suma de acciones de abrasión, fricción, impactos y corrosión que incrementa la pérdida de material cuando aparecen simultáneamente fricción y corrosión.[26], [43]

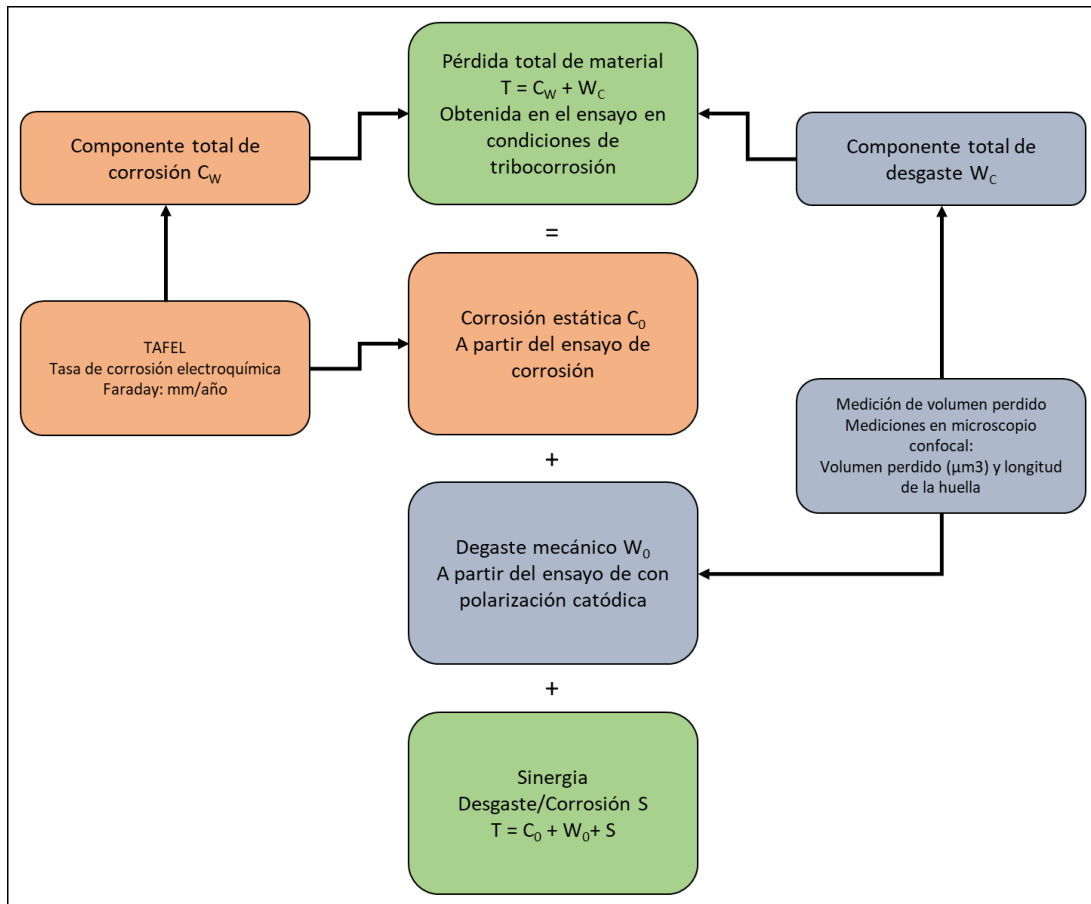


Figura 56: Resumen del procedimiento de cálculo de la sinergia Desgaste/Corrosión [26]

Mediante los ensayos basados en el estándar G119 se van a obtener valores para el acero 1.2379 sin recubrir y recubierto mediante DLC de:

- Tasa de desgaste mecánico, W_0 : la pérdida de material debida a la fricción de la bola sobre la probeta medida como volumen perdido en el surco, en mm/año.
- Tasa de corrosión, C_0 : la tasa de corrosión obtenida de potenciostato como *Faraday*, en mm/año.
- Tasa de desgaste mecánico inducido por corrosión, W_C : la pérdida de material debida a la fricción de la bola sobre la probeta en condiciones, incrementada debido a la contribución de la corrosión (ΔW_C), medida como volumen perdido en el surco, en mm/año.

$$W_C = W_0 + \Delta W_C$$

- Tasa de corrosión inducida por desgaste, C_W : la tasa de corrosión incrementada por la contribución del desgaste mecánico que tiene lugar durante toda la ejecución del ensayo, obtenida de potenciostato como *Faraday*, en mm/año.

$$C_W = C_0 + \Delta C_W$$

Para poder llegar a calcular el fenómeno de sinergia entre desgaste mecánico y corrosión será preciso obtener los cuatro valores anteriores. Con los valores de C_W y W_C obtenidos en ensayo de tribocorrosión se calcula el la tasa de desgaste total T , en mm/año. [40]

$$T = W_0 + C_0 + \Delta W_C + \Delta C_W$$

$$T = W_C + C_W$$

Y con la ecuación, $T = W_0 + C_0 + S$, se despeja el Factor de sinergia S.[43]

5 RESULTADOS

En este capítulo se van a volcar en esta memoria los resultados arrojados por los distintos ensayos y técnicas de análisis efectuados.

5.1 Observación de la superficie en microscopio SEM

Tras la aplicación del recubrimiento por PVD, se llevó a cabo una observación en microscopio electrónico de barrido SEM en las probetas recubiertas por DLC.



Figura 57: Imagen de la superficie recubierta mediante DLC obtenida mediante SEM en 35 aumentos

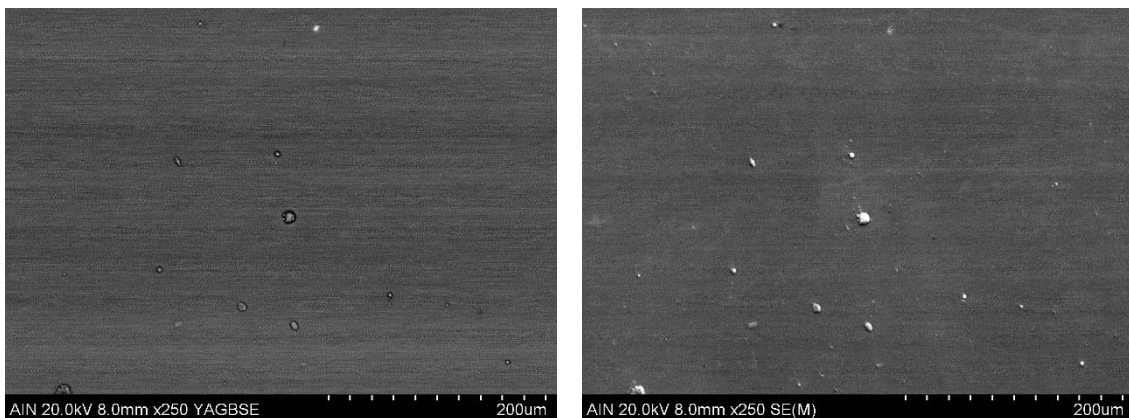


Figura 58: Imágenes tomadas a 250 aumentos.

Las imágenes muestran una superficie homogénea y suave. Como se verá más adelante la rugosidad superficial se mantuvo constante tras la aplicación del recubrimiento.

5.2 Análisis GD-OES

Mediante el análisis GD-OES, se han podido obtener datos de composición en concentración atómica para el recubrimiento DLC.

El perfil de concentración en profundidad muestra cuatro zonas diferenciadas, según vamos progresando en profundidad:

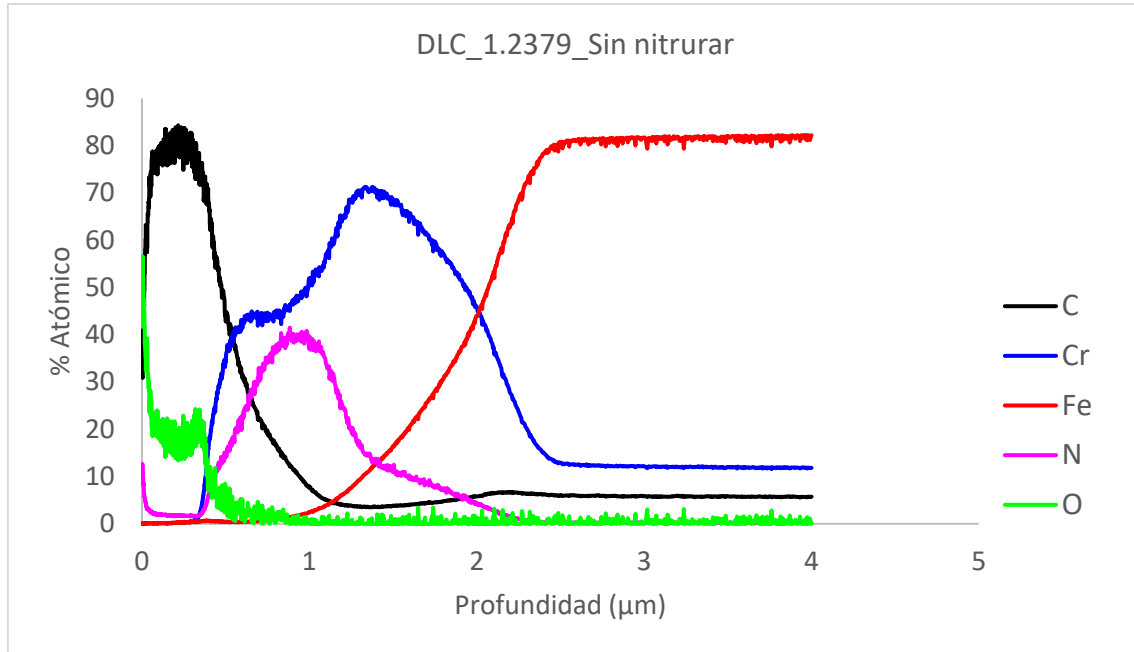


Figura 59: Gráfica de concentración de cada elemento en el perfil de profundidad

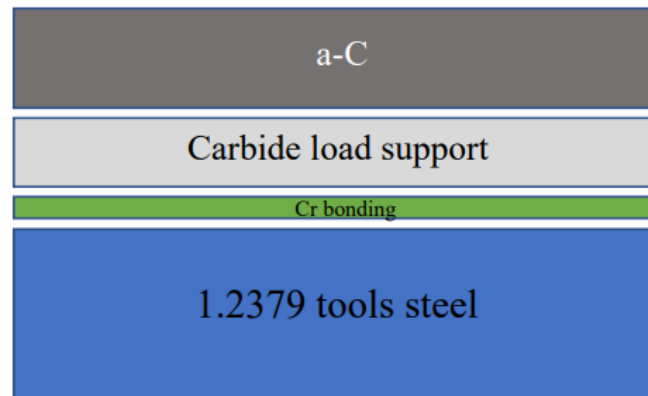


Figura 60: Perfil teórico del recubrimiento

El perfil de capas mostrado por el análisis GD-OES coincide con los resultados esperados. Se aprecia la capa exterior rica en carbono amorfo de DLC, la capa de anclaje sobre la que descansa está en carburos y nitruros de cromo. Bajo esta una de Cromo para mejorar la afinidad con el sustrato y bajo esta, el acero aleado con su contenido en Hierro, Cromo y Carbono propio del acero de herramientas 1.2379.

5.3 Calotest

Esta técnica se emplea, nuevamente, sobre obre 1.2379 sin nitrurar recubierto mediante DLC.

Condiciones: bola de 30 mm con solución diamantada de 0,25 μm durante 30 segundos a 800 rpm. Secuencia repetida 4 veces.

Parámetro	Espesor recubrimiento (μm)
Conjunto de capas	$2,846 \pm 0,042$
Capa 1 (más exterior)	$1,636 \pm 0,027$
Capa 2	$0,857 \pm 0,054$
Capa 3 (más interior)	$0,370 \pm 0,027$

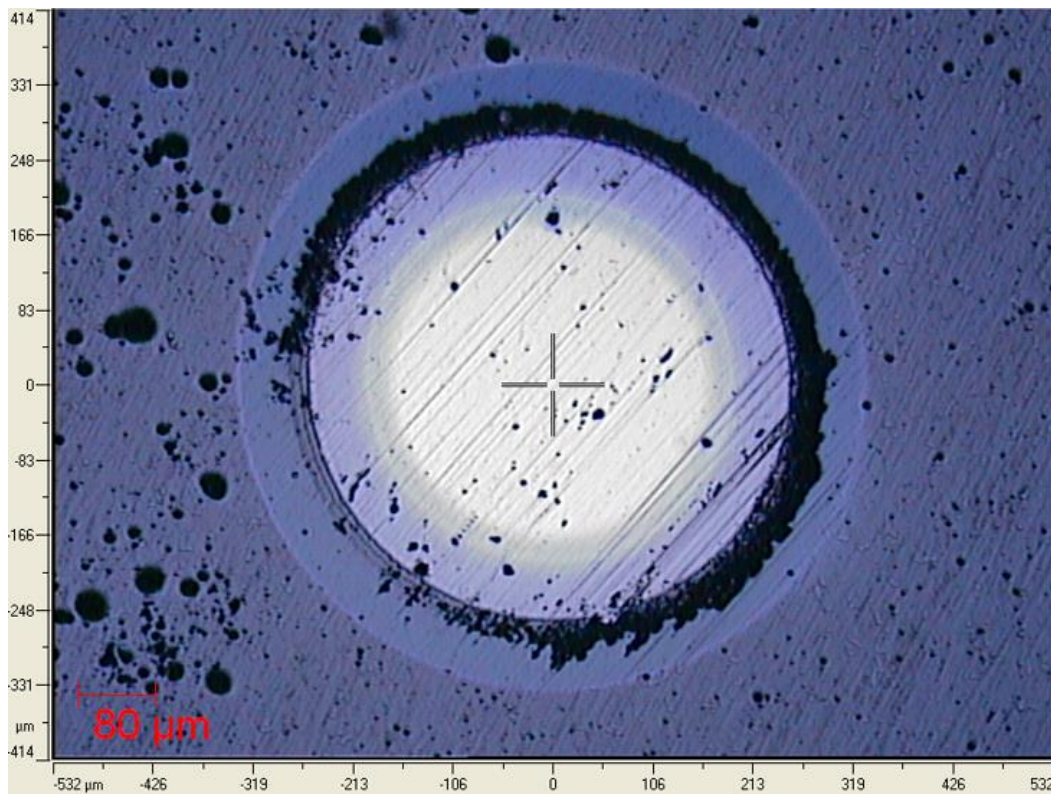


Figura 61: Huella obtenida en el ensayo de Calo test en la que se aprecian todas las capas del recubrimiento

El ensayo de calo-test revela la estructura del recubrimiento. Coincide con los valores esperables según la secuencia de recubrimiento PVD aplicado.

5.4 Scratch test, rugosidad y nanoindentación

Realizado obre 1.2379 sin nitrurar recubierto mediante DLC a-C. La siguiente imagen muestra la pista donde ha dejado la marca el indentador y los puntos en los que se han registrado las cargas críticas:

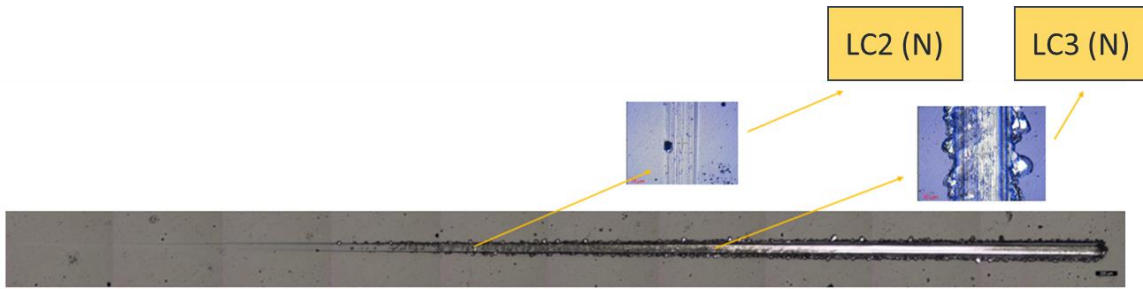


Figura 62: Marca obtenida después del test de adhesión scratch test y marcas de desgaste indicativas de las cargas críticas[35]

Carga crítica	Valor N
Lc2	29 ± 3
Lc3	72 ± 4

La carga crítica Lc2 representa el primer fallo adhesivo del recubrimiento mientras que la carga crítica LC3 representa la delaminación de al menos un 50% del recubrimiento. En este caso los valores son de 29 N y 72 N respectivamente. Estos valores son los esperados para este tipo de recubrimientos utilizando la técnica de HiPIMS, como ya se demostró en otros estudios realizados por este mismo grupo de investigación empleando esta familia de recubrimientos [[26], [35], [36], [45]]. Estos valores de cargas críticas permiten utilizar estos recubrimientos en aplicaciones exigentes como las descritas en esta memoria, evitando la delaminación del recubrimiento y por tanto su fallo prematuro en servicio.

	Rugosidad nm	Dureza GPa	E GPa	H ³ /E ²
Recubrimiento DLC a:C	159 ± 1	20 ± 5	128 ± 13	0,49
Acero 1.2379	149 ± 1	6 ± 1	235 ± 3	0,004

Figura 63: Resultados de análisis de rugosidad y nanoindentación[35]

En el caso de los resultados de nanoindentación puede observarse un gran aumento de la dureza, 20 GPa en el caso del DLC, y de la relación entre dureza y módulo de Young, H³/E². Estos parámetros son muy importantes a la hora de mejorar las propiedades tribológicas de un material dado que están directamente relacionadas con el desgaste. La relación entre dureza y E, sirve para representar la resistencia a la deformación plástica. El aumento de esta resistencia supone un aumento en la resistencia al desgaste, como estudiaron y demostraron en estudios como [35]]. Estos resultados están dentro de lo esperado para la capa DLC y la tecnología empleada.

Tras la aplicación del recubrimiento se conserva la rugosidad superficial.

5.5 Tribología

El foco principal de este trabajo está en el estudio del recubrimiento DLC sobre el acero de herramienta 1.2379 en condiciones de tribocorrosión.

En este capítulo se desarrollan los resultados principales obtenidos.

Los ensayos de tribocorrosión se han realizado en el departamento de Materiales de la Universidad Pública de Navarra. Para ello se han utilizado los equipos de tribómetro tipo *Pin on disc* y el potenciostato. En concreto, se han ensayado 6 probetas:

	1.2379 sin recubrir	1.2379 recubrim. DLC
Ensayo con protección catódica	M1	M2
Ensayo de tribocorrosión	M3	M4
Ensayo corrosión estática	M5	M6

5.5.1 Tribología sin ambiente corrosivo

Como parte de los estudios previos, se realizaron ensayos tribológicos en tribómetro al aire sobre dos probetas de acero 1.2379: una sin recubrimiento y otra recubiertas por DLC.

Resultados de ensayo tribológico en equipo de Microtest para el Coeficiente de rozamiento:

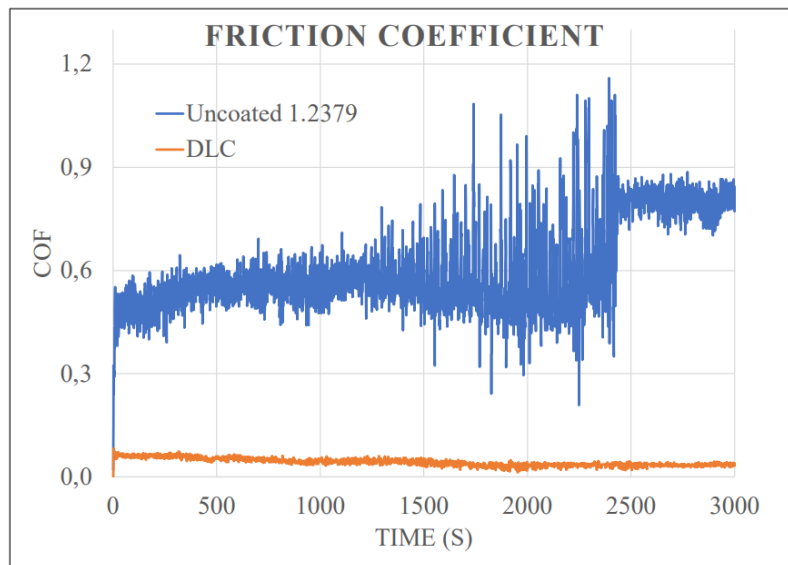


Figura 64: Coeficiente de fricción. Comparativa para 1.2379 con DLC y sin recubrir

Los resultados se observaron en el microscopio confocal para obtener mediciones de volumen que permitieran extraer el coeficiente de desgaste k.

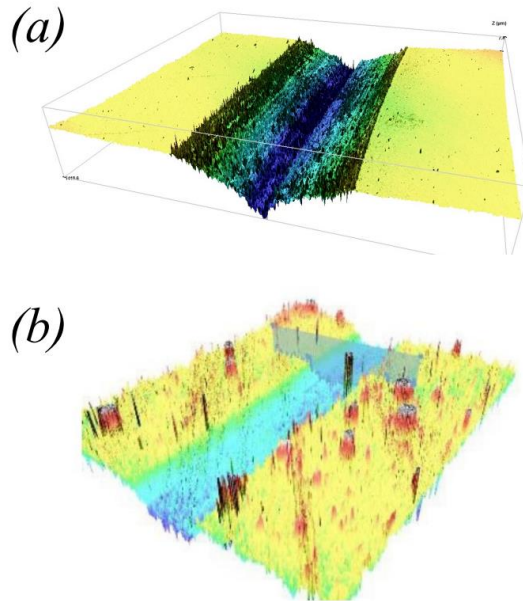


Figura 65: Imágenes de los surcos de desgaste en acero sin recubrir (a) y recubierto (b)

Este coeficiente de desgaste se ha tabulado y se puede

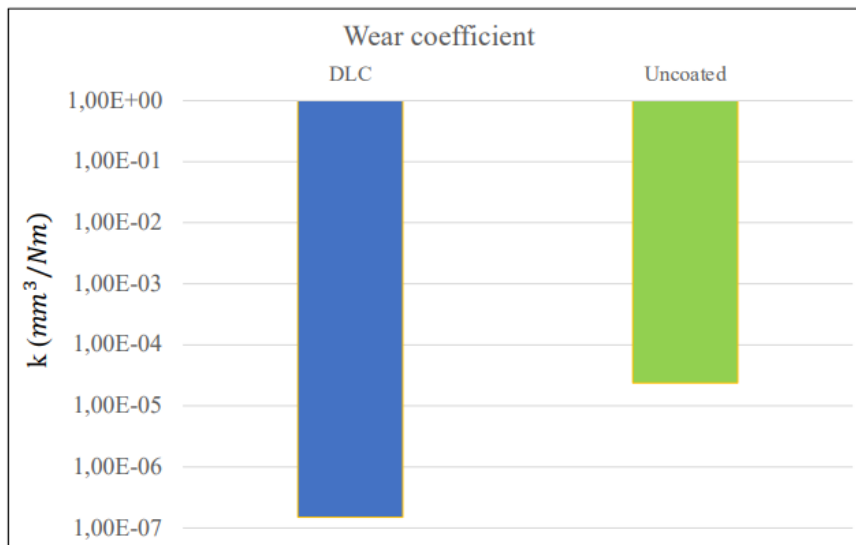


Figura 66: Coeficiente de desgaste. Comparativa por ordenes de magnitud

La gráfica de coeficiente de fricción durante el ensayo tribológico muestra una reducción de este de 0,6 a 0,1 al aplicar el recubrimiento DLC.

De forma paralela, el coeficiente de desgaste k se reduce en dos órdenes de magnitud.

La reducción tanto de COF como de K observada nos muestran la clara mejora de la resistencia al desgaste en ambiente seco obtenida al depositar el recubrimiento DLC sobre el sustrato, como también puede observarse en la Figura 66. Estos valores son consistentes con los resultados obtenidos en nanoindentación, donde se observó que la resistencia a la deformación

plástica y la dureza aumentaban considerablemente con el recubrimiento. Estos valores de COF y K son los esperables para recubrimientos de la familia DLC, y los hacen idóneos para aplicaciones como la matricería donde el contacto relativo entre como ponentes precisará de materiales que puedan soportar estas condiciones sin sufrir un gran desgaste que provoque la necesidad de parada y cambio de elementos.

5.5.2 Tribocorrosión. Probeta con protección catódica

Para el ensayo de tribocorrosión en el que la muestra se protege con un potencial catódico, se han empleado dos probetas, numeradas como M1, para el acero 1.2379 sin recubrir, y M2, para el acero 1.2379 recubierto por DLC.

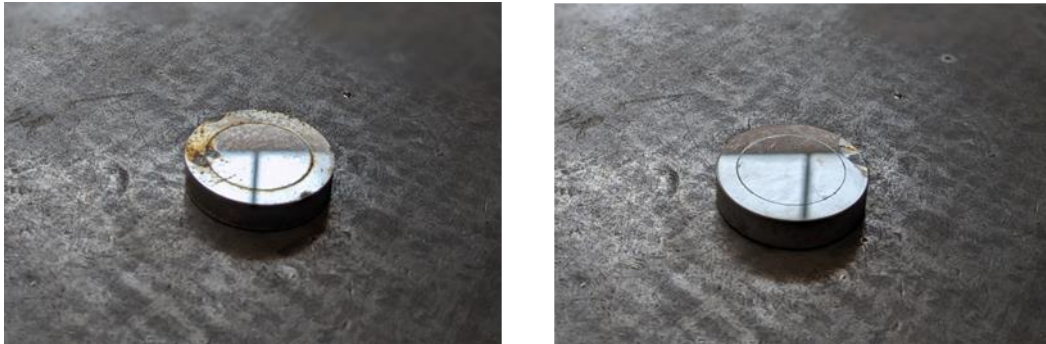


Figura 67: Vista de las dos probetas M1 (izquierda) y M2 (derecha) tras sus respectivos ensayos

Resultados de ensayo tribológico en equipo de Microtest para el Coeficiente de rozamiento:

- Acero 1.2379 sin recubrimiento (M1):

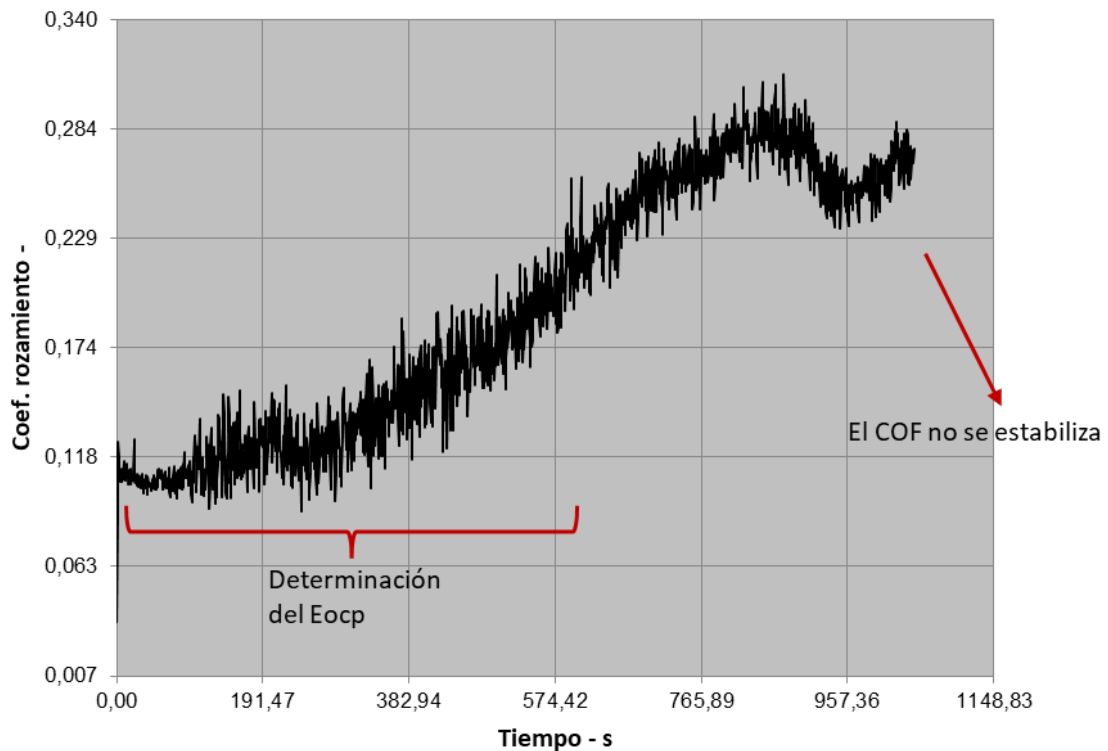


Figura 68: Gráfica de Coeficiente de fricción obtenida en tribómetro para probeta de acero 1.2379 sin recubrimiento (M1)

- Acero 1.2379 recubrimiento por DLC (M2):

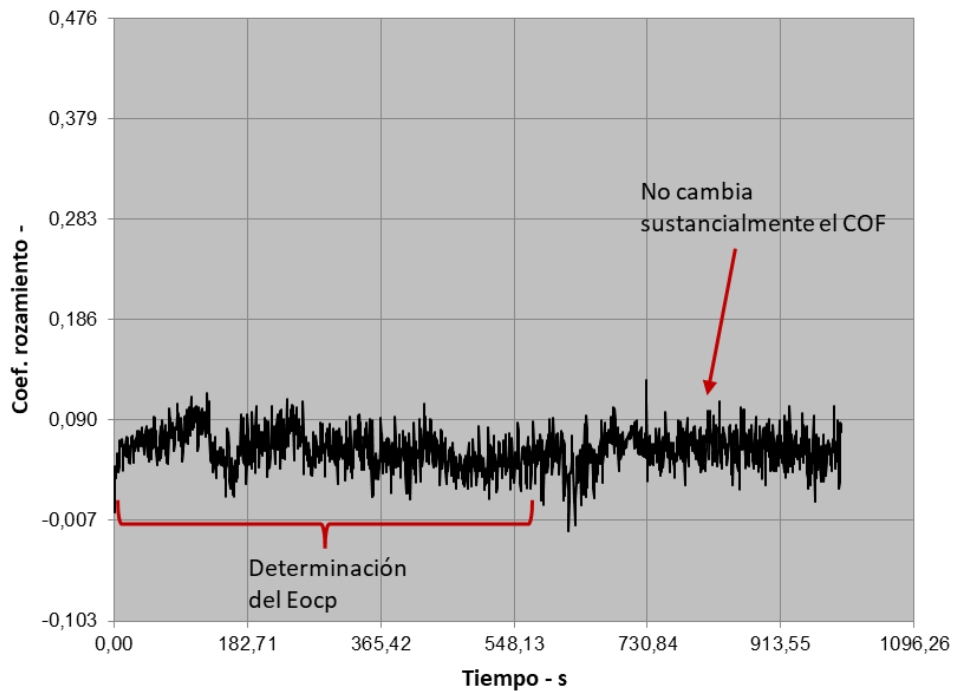


Figura 69: Gráfica de Coeficiente de fricción obtenida en tribómetro para probeta de acero 1.2379 recubierto por DLC (M2)

Análisis de la huella en microscopio óptico confocal:

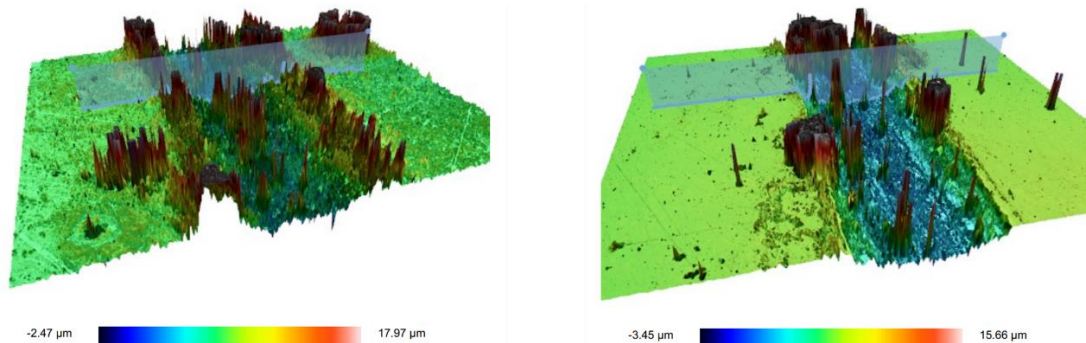


Figura 70: Vistas del surco dejado por la bola en la muestra de acero sin recubrir M1 (izquierda) y acero recubierto con DLC M2 (derecha)

De la observación de las probetas al microscopio (observación en 3 zonas) se obtienen los datos tabulados a continuación. El cálculo del volumen total perdido de material (V_{total}) en la probeta se calcula a partir del Volumen local del surco en la zona observada (V_{surco}) extrapolado a la totalidad de la longitud (L_{total}/L_{zona}):

$$V_{total} = \frac{V_{surco}}{L_{zona}} \cdot L_{total}$$

	Probeta	Zona	V surco mm ³	Lzona μm	Ltotal μm	Vtotal mm ³
Catódico 1.2379	M1	z1	5,460E-05	702,73	2,513E+04	1,95E-03
		z2	8,418E-05	706,38	2,513E+04	3,00E-03
		z3	5,435E-05	852,09	2,513E+04	1,60E-03
Catódico DLC	M2	z1	1,496E-04	843,79	2,513E+04	4,46E-03
		z2	1,171E-04	703,97	2,513E+04	4,18E-03
		z3	1,545E-04	843,62	2,513E+04	4,60E-03

Tabla 11: Obtención del V total a partir de las mediciones en el confocal

Para el cálculo de la tasa de pérdida de material, W_0 , debida únicamente a desgaste mecánico, se toma el volumen total (Vtotal) y se divide por el área de la probeta expuesta (A) y por la duración del ensayo (T). Se aplica la conversión de segundo a año y se expresa en mm/año.

$$W_0 = \frac{Vtotal}{A \cdot T} \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 365$$

	A mm ²	T s	Vtotal mm ³	W ₀ mm/año
Catódico 1.2379 M1	8,042E+02	996,00	1,95E-03	7,688E-02
	8,042E+02	996,00	3,00E-03	1,179E-01
	8,042E+02	996,00	1,60E-03	6,311E-02
Catódico DLC M2	8,042E+02	1044,00	4,46E-03	1,674E-01
	8,042E+02	1044,00	4,18E-03	1,570E-01
	8,042E+02	1044,00	4,60E-03	1,729E-01

Tabla 12: Obtención de la tasa de desgaste W_0

Se hace el promedio de los tres valores de W_0 obtenidos y se tiene que:

$$W_0 \text{ 1.2379} = 0,0860 \text{ mm/año}$$

$$W_0 \text{ DLC} = 0,1658 \text{ mm/año}$$

5.5.3 Ensayo de tribocorrosión

Para el ensayo de tribocorrosión, en el que se combinan los fenómenos de fricción y corrosión, se han empleado dos probetas, numeradas como M3, para el acero 1.2379 sin recubrir, y M4, para el acero 1.2379 recubierto por DLC.

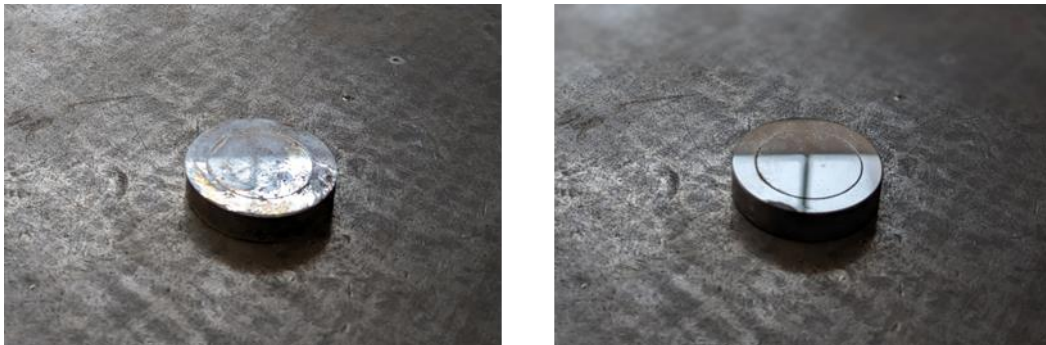


Figura 71: Vista de las dos probetas M3 (izquierda) y M4 (derecha) tras sus respectivos ensayos

Resultados de ensayo tribológico en equipo de Microtest para el Coeficiente de rozamiento:

- Acero 1.2379 sin recubrimiento (M3):

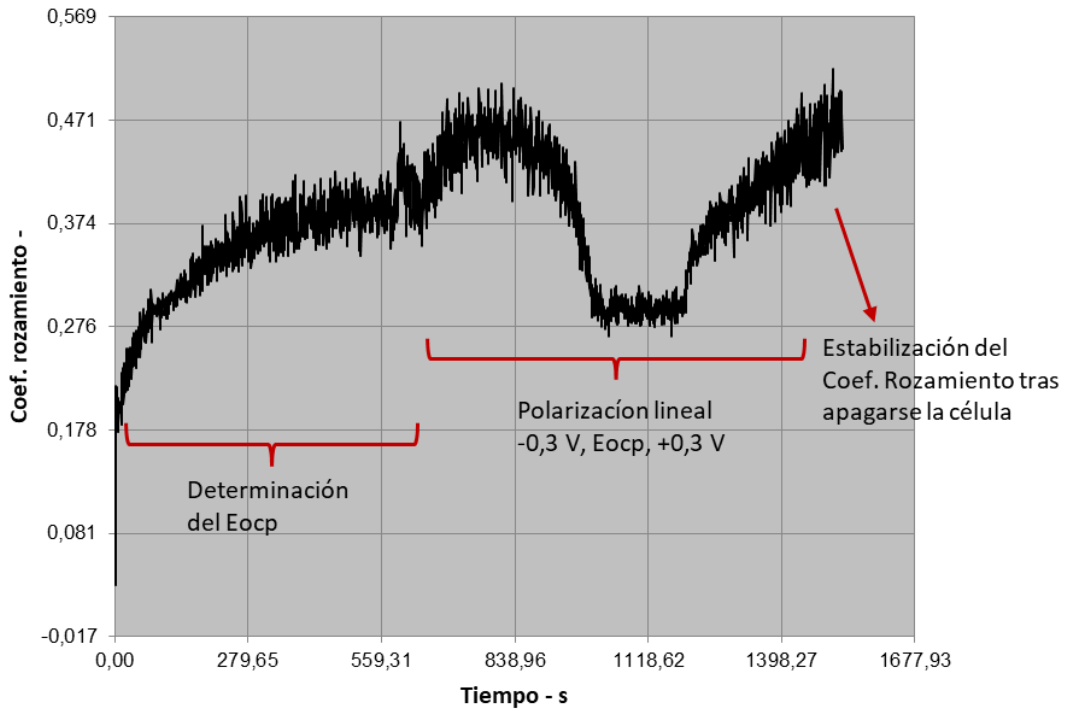


Figura 72: Gráfica de Coeficiente de rozamiento obtenida en equipo de ensayo tribológico para probeta de acero 1.2379 sin recubrimiento (M3)

- Acero 1.2379 con recubrimiento DLC (M4):

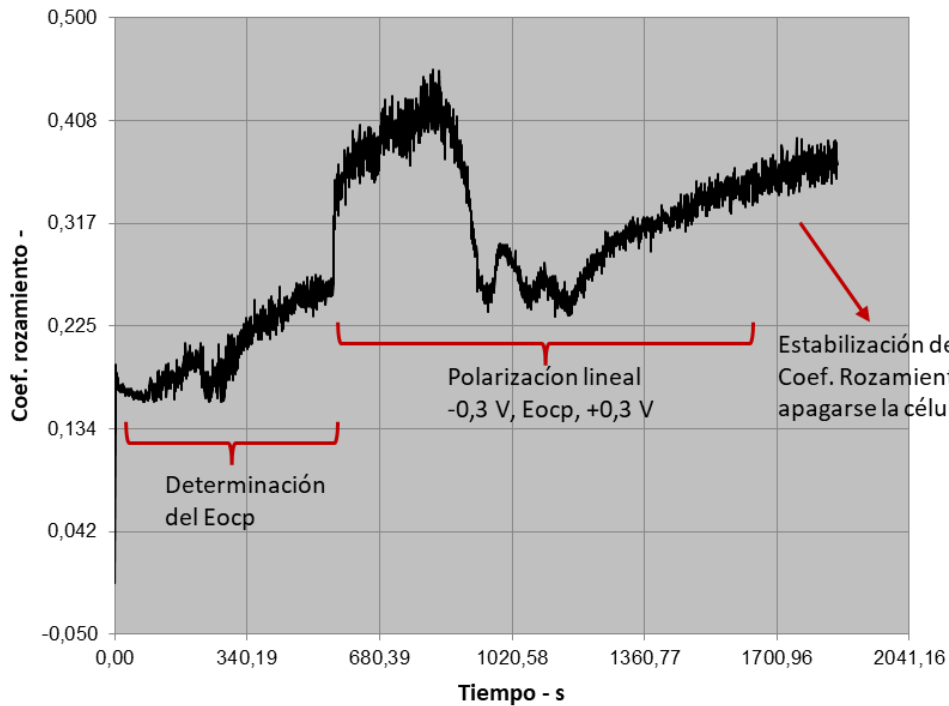


Figura 73: Gráfica de Coeficiente de rozamiento obtenida en equipo de ensayo tribológico para probeta de acero 1.2379 con recubrimiento DLC (M4)

Análisis de la huella en microscopio óptico confocal:

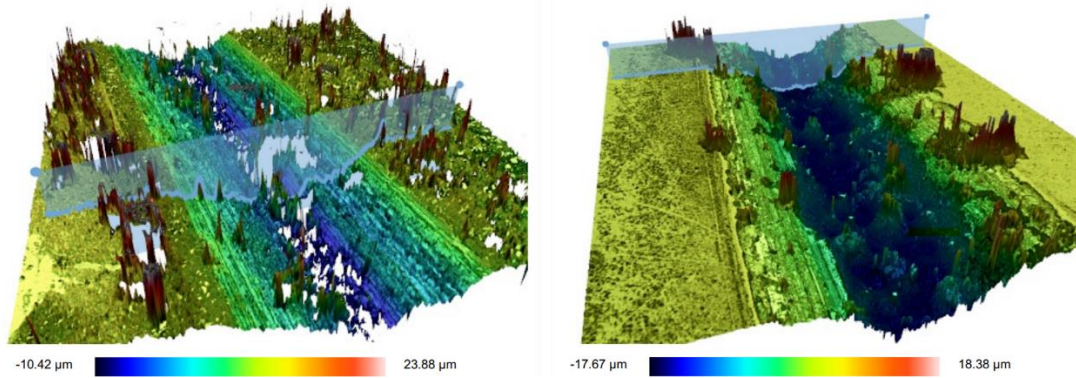


Figura 74: Vistas del surco dejado por la bola en la muestra de acero sin recubrir M3 (izquierda) y acero recubierto con DLC (derecha)

	Probeta	Zona	V surco mm ³	Lzona μm	Ltotal μm	Vtotal μm ³
Tribocorrosión SIN	M3	z1	2,660E-04	852,14	2,513E+04	7,845E+06
		z2	1,022E-04	701,51	2,513E+04	3,661E+06
		z3	1,141E-04	843,83	2,513E+04	3,398E+06
Tribocorrosión DLC	M4	z1	1,016E-03	848,32	2,513E+04	3,010E+07
		z2	8,160E-04	700,21	2,513E+04	2,929E+07
		z3	1,142E-03	850,16	2,513E+04	3,376E+07

Tabla 13: Obtención del volumen total perdido a partir de las mediciones en el confocal

Para el cálculo de la tasa de pérdida de material debida a desgaste mecánico inducido por corrosión, W_c , se toma el volumen total (V_{total}) y se divide por el área de la probeta expuesta (A) y por la duración del ensayo (T). Se aplica la conversión de segundo a año y se expresa en mm/año.

$$W_c = \frac{V_{total}}{A \cdot T} \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 365$$

	A mm ²	T s	Vtotal mm ³	W_c mm/año
Tribocorrosión SIN M3	8,042E+02	1525,00	7,85E-03	2,017E-01
	8,042E+02	1525,00	3,66E-03	9,415E-02
	8,042E+02	1525,00	3,40E-03	8,738E-02
Tribocorrosión DLC M4	8,042E+02	1855,00	3,01E-02	6,363E-01
	8,042E+02	1855,00	2,93E-02	6,191E-01
	8,042E+02	1855,00	3,38E-02	7,136E-01

Tabla 14: Obtención del valor de la tasa de desgaste inducido por corrosión W_c

Se hace el promedio de los tres valores de la tasa de desgaste por fricción inducido por corrosión W_c obtenidos y se tiene que:

$$W_c \text{ 1.2379} = 0,1278 \text{ mm/año}$$

$$W_c \text{ DLC} = 0,6563 \text{ mm/año}$$

Mediciones de parámetros eléctricos en el potenciostato

	$E_{corr, Obs}$ (V)	j_{corr} (A/cm ²)	i_{corr} (A)	C_w (mm/year)
Tribocorrosión DLC (M3)	-0,43	8,2E-05	6,6E-04	0,9541
Tribocorrosión 1.2379 (M4)	-0,38	2,1E-05	1,6E-04	0,2383

Tabla 15: Medición de la tasa de corrosión inducida por fricción C_w

A partir de las tablas de datos y gráficas obtenidas a partir del software de control del potenciostato Autolab, se ha elaborado la siguiente tabla con datos de los ensayos de tribocorrosión realizados sobre probeta de acero sin recubrir y recubierto por DLC.

Curva de polarización potenciodinámica para la probeta de acero 1.2379 sin recubrir:

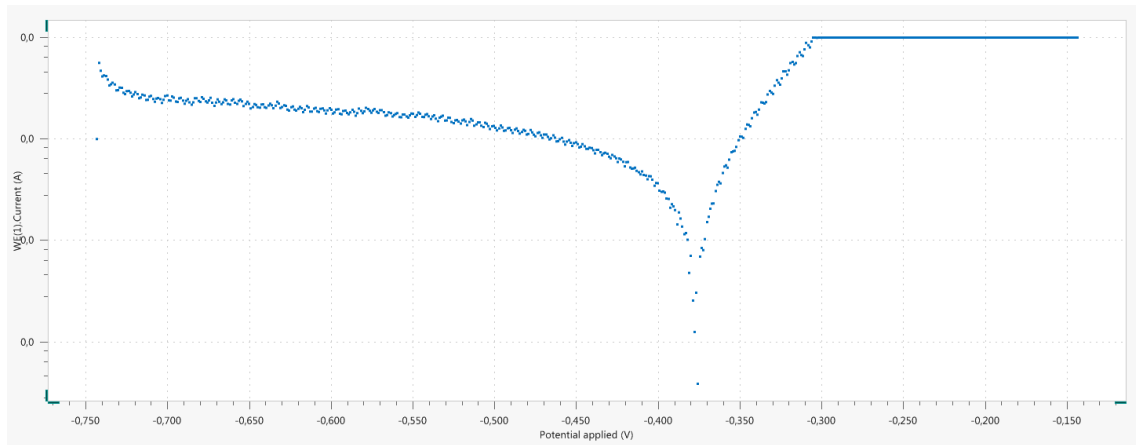


Figura 75: Curva de polarización lineal correspondiente a la M3

Curva de polarización lineal para la probeta de acero 1.2379 con recubrimiento DLC:

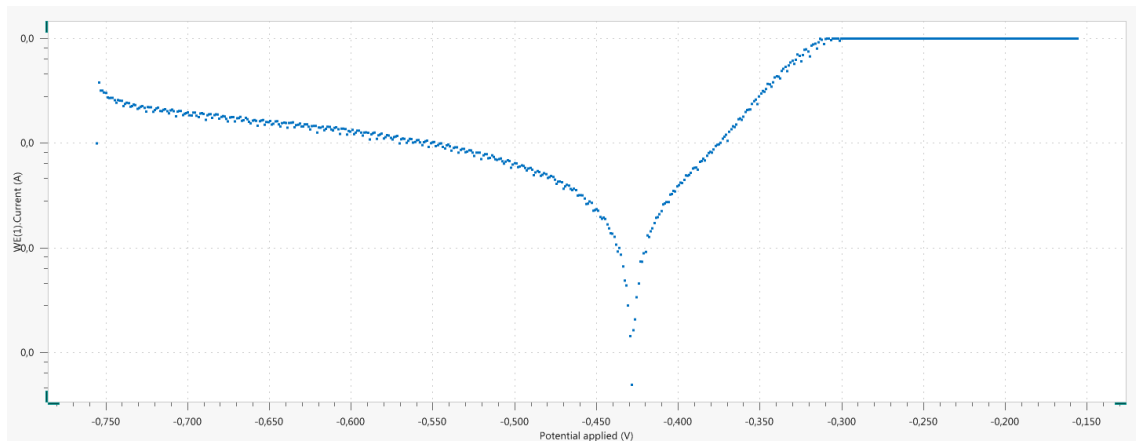


Figura 76: Curva de polarización lineal correspondiente a la M4

5.5.4 Test de corrosión estática

Para el ensayo de corrosión estática, en el que se deja actuar a la corrosión sobre la superficie de la probeta sin intervenir la fricción, se han empleado de nuevo dos probetas, numeradas como M5, para el acero 1.2379 sin recubrir, y M6, para el acero 1.2379 recubierto por DLC.

El ensayo se ha realizado según la configuración prevista. La superficie de las probetas que se expone a corrosión es la confinada por un tubo de metacrilato transparente. En el volumen del tubo se han introducido el electrodo de referencia y el contraelectrodo de platino.



Figura 77: Vista de las dos probetas con sus tubos todavía adheridos M5 (izquierda) y M6 (derecha) tras sus respectivos ensayos

A partir de las tablas de datos y gráficas obtenidas a partir del software de control del potenciostato Autolab, se ha elaborado la siguiente tabla con datos de los ensayos de corrosión estática realizados sobre probeta de acero sin recubrir y recubierto por DLC.

	$E_{corr, Obs}$ (V)	j_{corr} (A/cm ²)	i_{corr} (A)	Co: Tasa de corrosión (mm/year)
Corr. Estática DLC (M5)	-0,24	3,5E-08	2,8E-07	0,0004071
Corr. Estática 1.2379 (M6)	-0,55	4,5E-07	3,6E-06	0,0052076

Tabla 16: Obtención de la tasa de corrosión a partir del ensayo de corrosión estática Co

Curva de polarización lineal en corrosión estática para la probeta de acero 1.2379 sin recubrir:

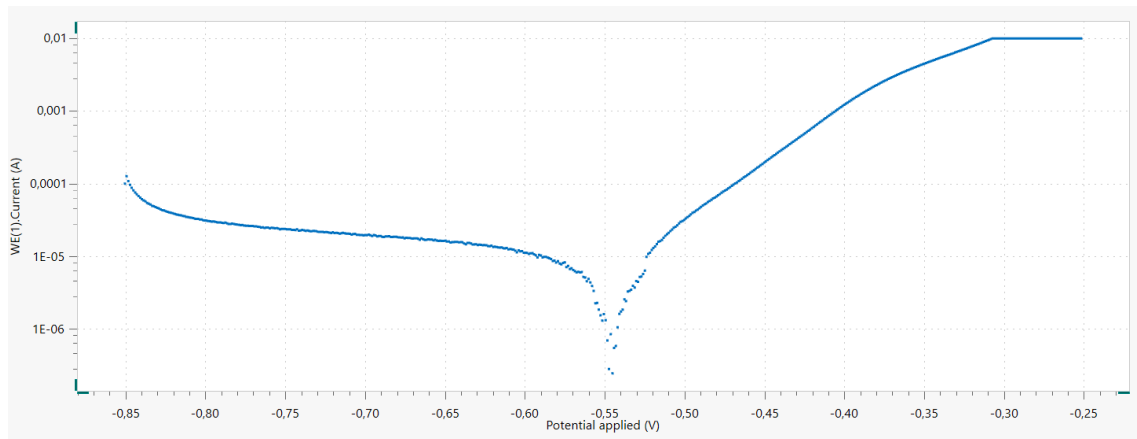


Figura 78: Curva de polarización lineal correspondiente a la M5

Curva de polarización lineal en corrosión estática para la probeta de acero 1.2379 con recubrimiento DLC:

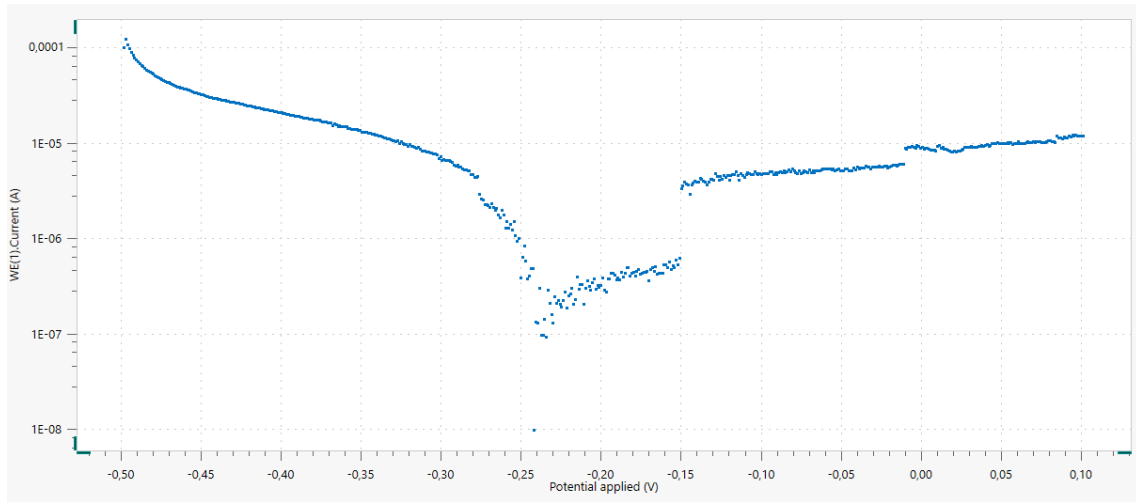


Figura 79: Curva de polarización lineal correspondiente a la M6

A partir de la observación directa de estos datos ya se puede anticipar una resistencia a la corrosión pura notablemente mejor en la probeta M6 recubierta mediante DLC.

5.5.5 Determinación de la interacción entre desgaste y corrosión

Obtenidos todos los datos de tasa de desgaste de los ensayos y los análisis anteriores, la sinergia producida por interacción del desgaste mecánico y la corrosión sobre la probeta sometida a tribocorrosión, se puede calcular según lo expresado en los puntos 6.5 y 7 del estándar ASTM G119- 4.

	C_o (mm/year)	W_o (mm/year)	C_w (mm/year)	W_c (mm/year)	T (mm/year)
Tribocorrosión 1.2379	0,005208	0,0860	0,2383	0,1278	0,3660
Tribocorrosión 1.2379 DLC	0,000407	0,1658	0,9541	0,6563	1,6105

Tabla 17: Cálculo de la tasa de desgaste total T

La sinergia entre fricción y corrosión es calculada a partir de los datos T , C_0 y W_0 según la ecuación:

$$S = T - W_0 - C_0$$

Con lo que los valores para el Factor de Sinergia quedan:

$$S_{\text{Acero1.2379}} = 0,2748 \text{ mm/año}$$

$$S_{\text{Acero 1.2379 DLC}} = 1,4443 \text{ mm/año}$$

Este valor es aproximadamente 5 veces mayor en el caso del acero 1.2379 recubierto mediante DLC, que en el mismo acero sin recubrir.

6 CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de un recubrimiento DLC sobre un acero de aleado en condiciones de fricción y corrosión.

Se han ensayado recubrimientos DLC con capa exterior de carbono amorfo (a:C) y Cromo como capa de anclaje sobre acero de herramienta 1.2379. Se ha comparado con el material sin recubrir.

En este apartado de conclusiones se van a analizar los resultados de forma desglosada y de forma global.

En los ensayos de laboratorio se ha confirmado una mejora en la dureza, la resistencia a la deformación plástica y una buena adhesión de este recubrimiento DLC aplicado con la tecnología HiPIMS, destacando el valor de carga crítica Lc3 de hasta 72 N.

En cuanto a los resultados de los ensayos tribológicos, cabría destacar que cuando se estudian los fenómenos de fricción y corrosión por separado, el recubrimiento DLC mejora las propiedades en ambos casos.

Los ensayos tribológicos en seco demostraron una mejora muy notable en el coeficiente de fricción entre la bola y el disco, ya que se redujo de 0,6 a 0,1. A su vez, el coeficiente de desgaste mejoró en dos órdenes de magnitud.

En los ensayos de corrosión estática realizados para aislar el efecto de la corrosión sobre el material, las probetas de acero recubiertas han registrado menor tasa de corrosión C_0 . Este método de ensayo se ha llevado a cabo tal como se describía en el apartado 4.3.4.

	C_0 (mm/year)
TRIBOCORROSION 1.2379	0,005208
TRIBOCORROSION 1.2379 DLC	0,000407

Tabla 18: Resumen de valores de C_0

El valor del potencial de estabilización E_{ocp} obtenido para la muestra recubierta por DLC también es más positivo que en las no recubiertas, lo que retrasa la aparición de los fenómenos de corrosión. Lo mismo se puede decir de los valores de corriente, en este caso al ser menores en el DLC indican menor tendencia a la corrosión.

		E_{corr} , Obs (V)	j_{corr} (A/cm ²)	i_{corr} (A)
CORROSION ESTATICA 1.2379	M5	-0,5451	4,5E-07	3,6E-06
CORROSION ESTATICA 1.2379 DLC	M6	-0,2411	3,5E-08	2,8E-07

Tabla 19: Resumen de valores de magnitudes eléctricas

Igual que sucedía en el caso de la fricción, se puede concluir que el recubrimiento DLC mejora notablemente la resistencia a la corrosión del acero 1.2379 cuando esta actúa de forma aislada, sin interacción con fricción.

Estos resultados no son de extrañar ya que tanto las buenas propiedades en fricción como el aumento de la resistencia de las superficies a la corrosión son características de los

recubrimientos DLC. La estructura de carbono amorfo que se forma en el DLC inertiza la superficie y la hace mucho menos sensible a la corrosión que una superficie metálica. Comparte propiedades de dureza, resistencia a la penetración y al desgaste y autolubricación del carbono en forma de diamante y en forma de grafito.

Los ensayos tribológicos tanto con protección catódica como en condiciones de corrosión activa, proporcionan el resultado diferente: el DLC no solo no mejora la resistencia del acero al desgaste sino que la interacción de fricción y corrosión causa una mayor pérdida de material en las probetas recubiertas.

En el ensayo de tribocorrosión en el que la probeta está protegida mediante un potencial catódico, según el punto 4.3.2 de este trabajo, los valores del coeficiente de fricción divergen en los dos casos estudiados. Mientras la muestra de 1.2379 no recubierta mantiene constante el valor de su coeficiente de fricción durante el ensayo en valores algo inferiores a 0,1, la muestra con recubrimiento DLC no logra estabilizarlo. En este ensayo el valor del coeficiente de fricción va aumentando hasta valores de 0,28.

La tasa de desgaste por fricción que se ha obtenido de las mediciones en el confocal, confirma el empeoramiento del comportamiento del material recubierto, en el que la tasa de desgaste es aproximadamente del doble.

$$W_0 \text{ 1.2379} = 0,0860 \text{ mm/año}$$

$$W_0 \text{ DLC} = 0,1658 \text{ mm/año}$$

Cuando se han ensayado los materiales en condiciones de interacción entre fricción y corrosión, mediante el ensayo de tribocorrosión definido en el punto 4.3.3, los resultados han vuelto a confirmar ese empeoramiento del material con recubrimiento.

Los valores de Coeficiente de fricción comparados, muestran valores algo menores para el DLC pero no tan excelentes como en el ensayo en seco.

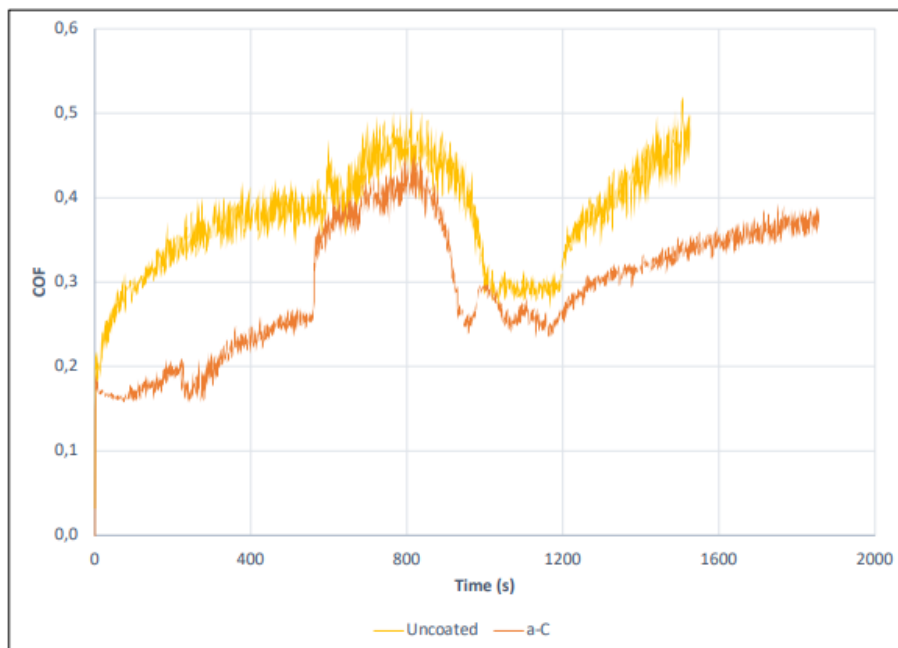


Figura 80: Comparativa de las gráficas de CoF para los dos materiales

Esto puede observarse con claridad si se observan los valores aislados de tasa de desgaste por fricción W_c y por corrosión C_w y cuando se observa el valor global T . Es significativa la comparación de los surcos observados en el confocal. El de la derecha de la figura correspondiente al material recubierto es considerablemente más profundo.

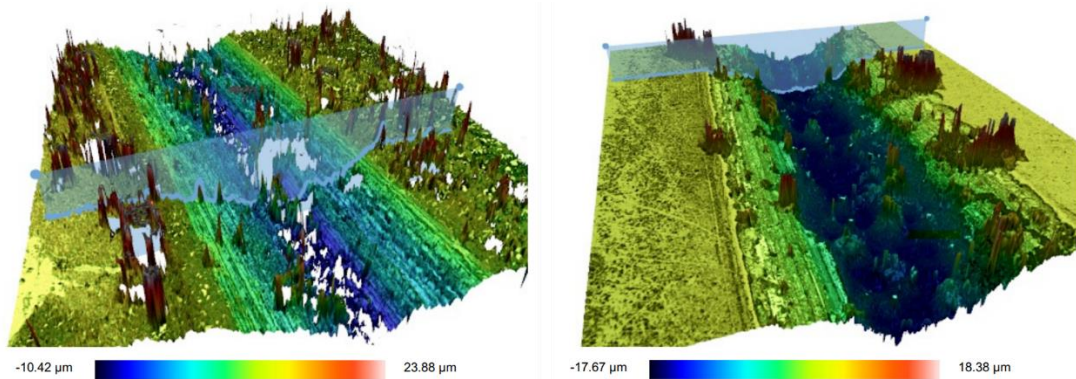


Figura 81: Surcos observados en confocal sobre los dos materiales tras ensayo en tribocorrosión

El valor obtenido para el desgaste mecánico inducido por la corrosión W_c ha sido mayor en la probeta recubierta con DLC y también lo ha sido la tasa de desgaste total T .

	W_c (mm/year)	T (mm/year)
TRIBOCORROSION 1.2379	0,1278	0,3660
TRIBOCORROSION 1.2379 DLC	0,6563	1,6105

Tabla 20: Valores de W_c y T para los dos materiales

Las mediciones eléctricas realizadas durante este ensayo en las que se ha medido el valor del potencial de estabilización E_{COR} y el de la corriente también coinciden en que la muestra con recubrimiento tiene mayor tendencia a la corrosión, necesita un potencial menor para corroerse y el valor de la corriente que circula a través del electrodo es mayor cuando hay interacción con la fricción.

	$E_{corr, Obs}$ (V)	j_{corr} (A/cm ²)	i_{corr} (A)	C_w (mm/year)
Tribocorrosión DLC (M3)	-0,43	8,2E-05	6,6E-04	0,9541
Tribocorrosión 1.2379 (M4)	-0,38	2,1E-05	1,6E-04	0,2383

Tabla 21: Valores medidos en el potencióstato para los dos materiales en tribocorrosión

En la gráfica siguiente se puede comparar las curvas de polarización lineal obtenidas en los cuatro ensayos en los que se han registrado. Se observa cómo el material recubierto sí que tiene un comportamiento más noble ante la corrosión cuando aislamos esta, en la curva verde, pero cómo empeora cuando la corrosión interacciona con la fricción, como en la curva azul.

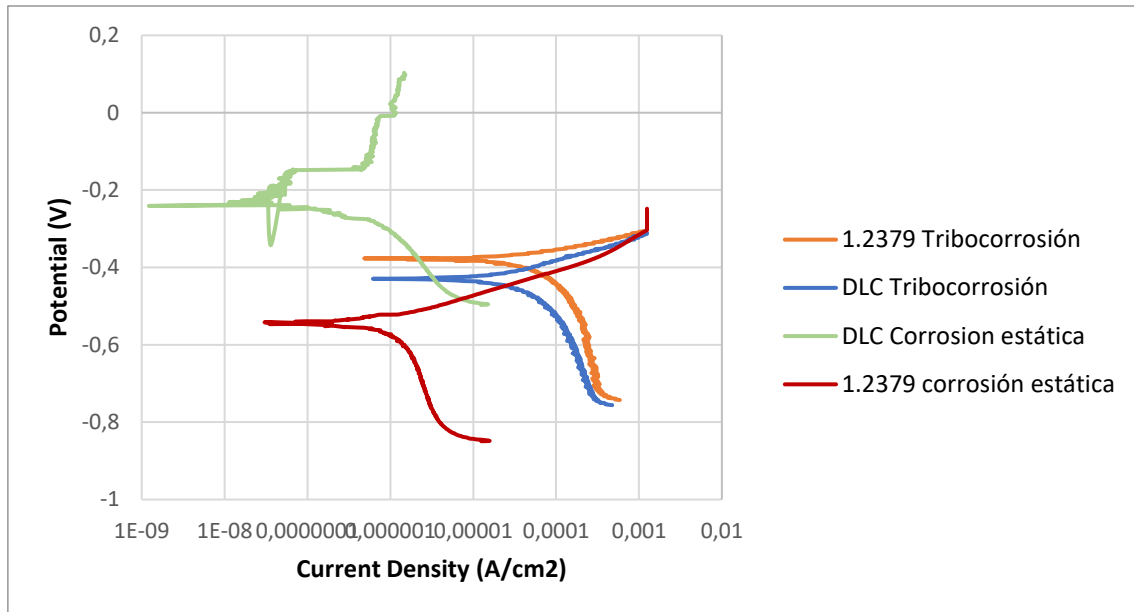


Figura 82: Comparativa de curvas de polarización lineal en todos los casos estudiados

Con el cálculo del factor de sinergia entre desgaste y corrosión obtenido tras realizar todos los ensayos, se ha podido obtener una visión global de las interacciones de los fenómenos de fricción y corrosión sobre los dos materiales de ensayo.

	C_o (mm/year)	W_o (mm/year)	C_w (mm/year)	W_c (mm/year)	T (mm/year)
TRIBOCORROSION 1.2379	0,005208	0,0860	0,2383	0,1278	0,3660
TRIBOCORROSION 1.2379 DLC	0,000407	0,1658	0,9541	0,6563	1,6105

Tabla 22: Resumen de resultados de tasas de desgaste obtenidas en los ensayos según norma G119[43]

$$S_{\text{Acero1.2379}} = 0,2748 \text{ mm/año}$$

$$S_{\text{Acero 1.2379 DLC}} = 1,4443 \text{ mm/año}$$

Cuando hay interacción entre fricción y corrosión, y se obtienen valores de Corrosión inducida por fricción C_w y de desgaste inducido por corrosión W_c , se observa cómo el material recubierto simplemente sufre mucho más desgaste que el que está sin recubrir.

Ambos valores son mayores en el material recubierto y esto se traslada tanto a la tasa de desgaste total como al factor de sinergia entre fricción y corrosión, que es el que mide el aumento en ambos desgastes por interacción entre sí.

La naturaleza de los recubrimientos permite dar una explicación a este resultado, aunque en un primer momento se podría intuir que un recubrimiento que protege frente a dos fenómenos también lo haría frente a la combinación de estos.

En una capa depositada por DLC no es posible lograr grandes espesores. La superficie del sustrato va a presentar irregularidades y porosidades en las que el líquido corrosivo puede penetrar y acelerar el proceso de corrosión. En la amalgama de efectos de arrastre, arranque, delaminación, corrosión que suceden en ambientes de tribocorrosión el pequeño espesor del recubrimiento PVD no logra proteger la superficie. Más bien, al encontrar discontinuidades y

delaminaciones gracias a la fricción, la corrosión puede penetrar más y facilitar el desgaste por fricción en una realimentación entre ambos. El gran aumento del factor de sinergia medido en la probeta recubierta se puede explicar por este motivo.

Los recubrimientos DLC tienen grandes posibilidades y ofrecen ventajas significativas como ya se ha explicado en este trabajo. A la hora de trabajar con ellos, teniendo en cuenta que pueden sufrir más de lo previsto si están sometidos a estas condiciones de tribocorrosión, con desgaste mecánico y corrosión al mismo tiempo, deberían estudiarse medidas que puedan minimizar esta interacción.

Estas medidas no serían si no aplicar técnicas que ya se emplean en arquitecturas de recubrimiento, como son las multicapas pueden retrasar el avance de la corrosión, la utilización de capas barrera que bloqueen el paso de la solución hacia el sustrato o modificar los parámetros de espesor y densidad de capa para lograr recubrimientos más resistentes a la penetración del líquido corrosivo.

Respecto a la aplicación de la fabricación en aditivo, comentar que la fabricación del útil de fijación ha solucionado con éxito un obstáculo que se encontró a la hora de llevar a cabo los ensayos en los que la probeta debía hacer contacto con el electrodo de cobre fijado al plato.

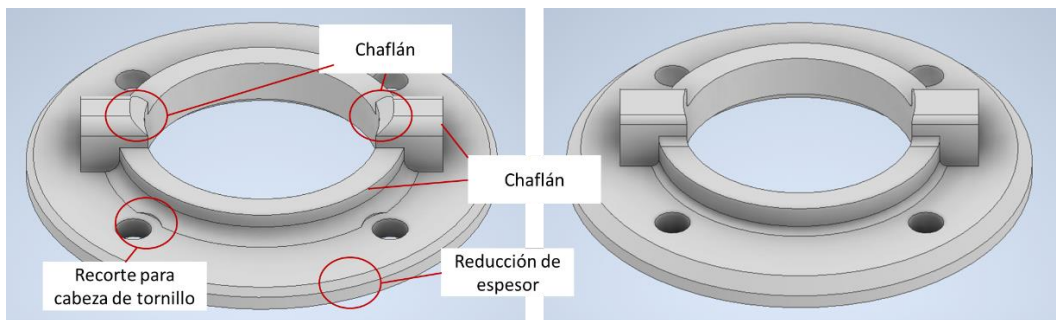


Figura 83: Modificaciones en el útil final (izquierda) respecto al prototipo (derecha)

Tras un primer prototipo que funcionó aunque con pequeños ajustes, se modificó el modelo 3D para fabricar un segundo útil que corregía defectos, mejoraba algunas dimensiones y ahorra algo de material. Los parámetros de la impresión fueron:

Material	PLA
Equipo de FDM	Flashforge
Extrusor	0,4 mm
Altura de capa	0,2 mm
Relleno	100 %
Temperatura de material	210 °C
Temperatura de cama	50 °C
Impresión con base	Si

Tabla 23: Parámetros de la impresión en FDM

El útil ha demostrado servir para esta aplicación. Podría ser interesante probar su funcionamiento en ensayos tribológicos sin corrosión para comprobar si representa una mejora respecto a otros métodos de fijación de las probetas al plato, como la aplicación de adhesivo sobre una pletina que se utiliza habitualmente.

7 REFERENCIAS

- [1] A. Claver *et al.*, «Comparative Study of Tribomechanical Properties of HiPIMS with Positive Pulses DLC Coatings on Different Tools Steels Comparative Study of Tribomechanical Properties of HiPIMS with Positive Pulses DLC Coatings on Different», vol. 11, p. 28, 2020, doi: 10.3390/coatings.
- [2] Y. Zhao *et al.*, «Enhanced tribological and corrosion properties of DLC/CrN multilayer films deposited by HPPMS», *Ceram Int*, vol. 48, n.º 17, pp. 25569-25577, sep. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.05.236.
- [3] H. Zhang *et al.*, «The mechanical properties and corrosion resistance of selective laser melting 30CrMnSiA steel», *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 67, n.º 6, pp. 575-581, ene. 2020, doi: 10.1108/ACMM-07-2020-2343.
- [4] S. Zhang, M. Yan, Y. Yang, Y. Zhang, F. Yan, y H. Li, «Excellent mechanical, tribological and anti-corrosive performance of novel Ti-DLC nanocomposite thin films prepared via magnetron sputtering method», *Carbon N Y*, vol. 151, pp. 136-147, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.031>.
- [5] «MEDICAL INDUSTRY SOLUTIONS UDDEHOLM High performance steels».
- [6] «Uddeholm Vanadis 4 Extra SuperClean Uddeholm Vanadis[®] 4 Extra SuperClean».
- [7] «3_Meusburger steel 12379_data».
- [8] «Catálogo Aceros del Vallés», 2022. <https://www.acerosdelvalles.com/catalogo/aceros-de-herramientas/12379/> (accedido 10 de junio de 2023).
- [9] Aceros Urquijo, «Aceros para utillajes y herramientas», 2022. <https://www.acerosurquijo.com/productos/division-de-planos/aceros-para-utillajes-y-herramientas> (accedido 10 de junio de 2023).
- [10] J. A. García, «Tratamientos térmicos y superficiales». 2021.
- [11] «Ipargama Aceros». <https://www.ipargama.com/> (accedido 10 de junio de 2023).
- [12] MEUSBURGUER, «1.2379 steelfor through hardening », <https://www.meusburger.com>, 2023.
- [13] «Foster», <https://www.fosterspa.com>, 2023.
- [14] Tekniker, «PVDTekniker», <https://www.tekniker.es/es/pvd>.
- [15] M. Hughes, «What is PVD Coating?», *SEMICORE*, 2013. <https://www.semicore.com> (accedido 13 de junio de 2023).
- [16] «Metales Talki, “¿Cómo se producen los recubrimientos PVD por arco catódico?”» <https://metalestalki.com> (accedido 12 de junio de 2023).
- [17] «Tecnología PVD Flubetech», <https://flubetech.com/tecnologias/>, 20203. <https://flubetech.com/tecnologias/> (accedido 12 de junio de 2023).
- [18] J. Antonio y S. Varela, «UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID Development of novel HiPIMS processes for the deposition of DLC coatings with enhanced tribomechanical performance TESIS DOCTORAL», 2020.

- [19] M. Hughes, «What is HIPIMS? High Power Impulse Magnetron Sputtering», *SEMICORE*, 2022. <https://www.semicore.com/news/119-what-is-diamond-like-carbon-dlc-tribology-coating> (accedido 13 de junio de 2023).
- [20] A. Anders, «A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS)», *Surf Coat Technol*, vol. 257, pp. 308-325, oct. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.08.043.
- [21] HEF USA, «DLC Coatings», *DLC Coatings Overview* - <https://www.hefusa.net>, 2015. <https://www.hefusa.net> (accedido 13 de junio de 2023).
- [22] M. Hughes, «What is Diamond-Like Carbon (DLC) Tribology Coating?», *SEMICORE*, 2022. <https://www.semicore.com/> (accedido 13 de junio de 2023).
- [23] R. Rodríguez, «Ingeniería de las superficies, fricción y desgaste». 2021.
- [24] J. I. Lubintsy, «Advances in Materials Science, Vol. 10». 2010.
- [25] Antoon Paar, «Coating thickness testers».
- [26] C. Berlanga-Labari, A. Claver, M. V. Biezma-Moraleda, y J. F. Palacio, «Study of Effect of Nickel Content on Tribocorrosion Behaviour of Nickel–Aluminium–Bronzes (NABs)», *Lubricants*, vol. 11, n.º 2, feb. 2023, doi: 10.3390/lubricants11020043.
- [27] F. Company Añón, «LA T RIBOCORROSIÓN Y SU DESGASTE EN LOS IMPLANTES», *UPV*. 2010.
- [28] E. Huttunen-Saarivirta, «COMPARISON BETWEEN TRIBOCORROSION BEHAVIOUR OF ALUMINIUM BRONZE AND LEADED TIN BRONZE IN SIMULATED SEA WATER», 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2018.08.0.
- [29] J. Jiang, M. Stack, y A. Neville, «Modelling the tribo-corrosion interaction in aqueous sliding conditions», *Tribol Int*, vol. 35, pp. 669-679, oct. 2002, doi: 10.1016/S0301-679X(02)00058-0.
- [30] D. Landolt, «Electrochemical and materials aspects of tribocorrosion systems», *J Phys D Appl Phys*, vol. 39, pp. 3121-3127, ago. 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/15/S01.
- [31] P. Ren, H. Meng, Q. Xia, A. Cui, Z. Zhu, y M. He, «Study on the tribocorrosion behavior of Cu–Ni–Zn alloy in deep-sea environment by in-situ electrochemical method», *Wear*, vol. 514-515, p. 204594, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204594>.
- [32] M. Stemp, S. Mischler, y D. Landolt, «Electrochemical Aspects of Tribocorrosion».
- [33] «NUADI», <https://www.nuadi.com/>, 2023.
- [34] AKASEL, «#11 Materiales Medio Duros 400-700 HV», *Ak-Brief*. Denmark, 2014.
- [35] A. Claver *et al.*, «Study of tribocorrosion of DLC coatings deposited via HiPIMS on tools steels», 2023.
- [36] A. Claver y García José Antonio, «Surface characterization of Tribological coatings: wear properties, thickness, and roughness».
- [37] K. Holmberg, «Surface & Coatings Technology ». 2006.

- [38] J. I. Lubintsky y et Al., *Advances in Materials Science*, December 2010., vol. Vol. 10, No. 4.
- [39] ASTM G99-17, «“Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus”», *ASTM International*. West Conshohocken, PA, 2017.
- [40] A. Claver y J. A. García, «Estudio comparativo de las propiedades tribomecánicas de recubrimientos DLC depositados mediante HIPIMS con pulsos positivos sobre aceros de herramientas», UPNA, 2020.
- [41] Microtest, «Control and data acquisition software for Tribological testing User manual», 2012.
- [42] Metrohm Autolab, «Nova User Manual». Utrecht, The Netherlands, 2022.
- [43] ASTM G119- 04, «“Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion”», *ASTM Standards*, 2004.
- [44] L. Zhao, J. Dai, C. Liu, y H. Wang, «Effect of three surface coatings on corrosion resistance of 35Cr2Ni4MoA steel», *Corrosion Science and Protection Technology*, vol. 31, pp. 72-78, jun. 2019, doi: 10.11903/1002.6495.2018.065.
- [45] C. Berlanga-Labari, A. Claver, M. V. Biezma-Moraleda, y J. F. Palacio, «Study of Effect of Nickel Content on Tribocorrosion Behaviour of Nickel–Aluminium–Bronzes (NABs)», *Lubricants*, vol. 11, n.º 2, feb. 2023, doi: 10.3390/lubricants11020043.

APÉNDICES

Contenido:

Apéndice 1: Resultados ensayos de laboratorio

Apéndice 2: Informes tribómetro

Apéndice 3: Informes confocal

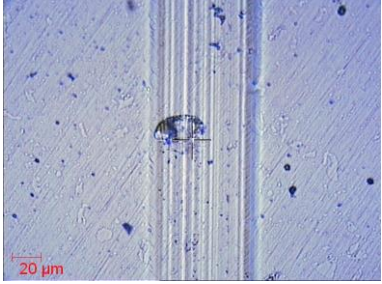
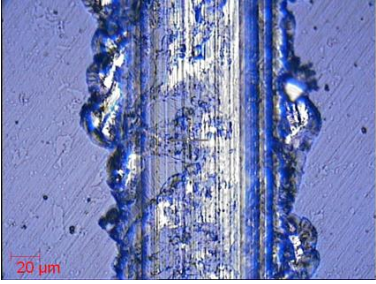
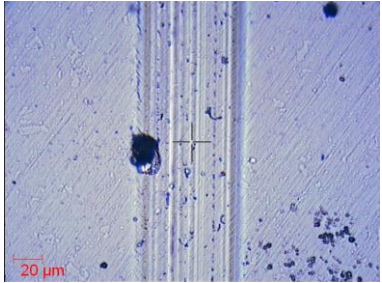
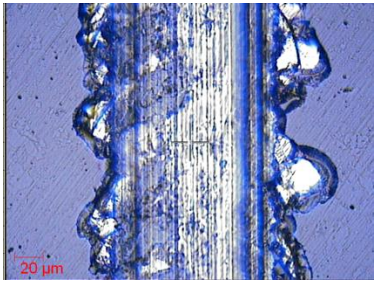
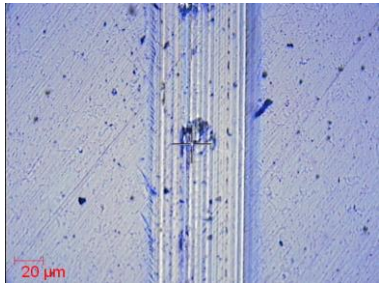
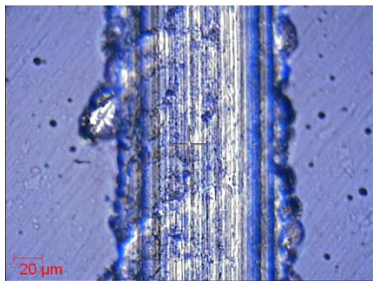
Apéndice 4: Informes Polarización lineal

Apéndice 5: Presentación de poster en Washington

Apéndice 1: Resultados ensayos de laboratorio

Scratch test

Imágenes de los puntos para las cargas críticas LC2 y LC3:

	<i>Lc2</i>	<i>Lc3</i>
Muestra 1		
Muestra 2		
Muestra 3		

Microscopio SEM. Imágenes completas de capa exterior DLC:

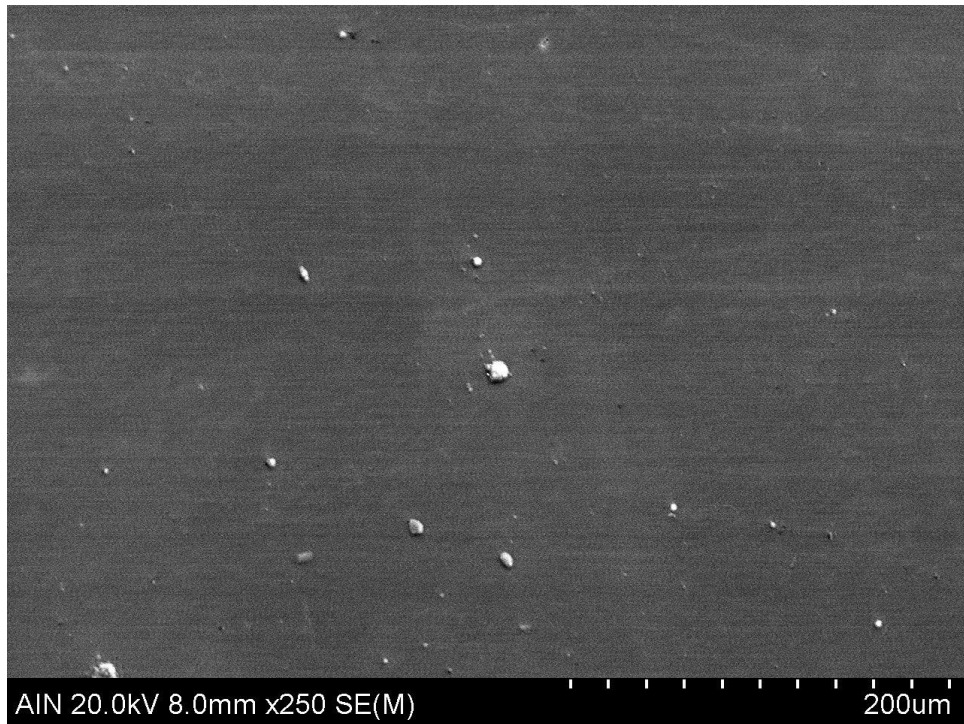


Figura 84: Vista de la superficie recubierta por DLC a:C en SEM a 250 aumentos



Figura 85: Vista de la superficie recubierta por DLC a:C en SEM a 35 aumentos

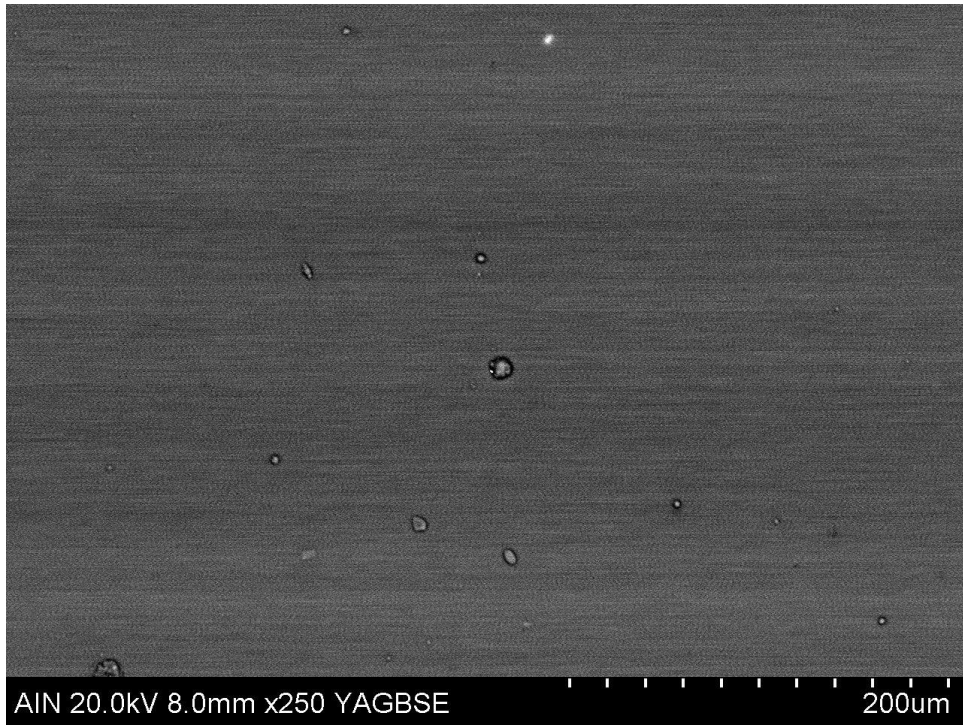
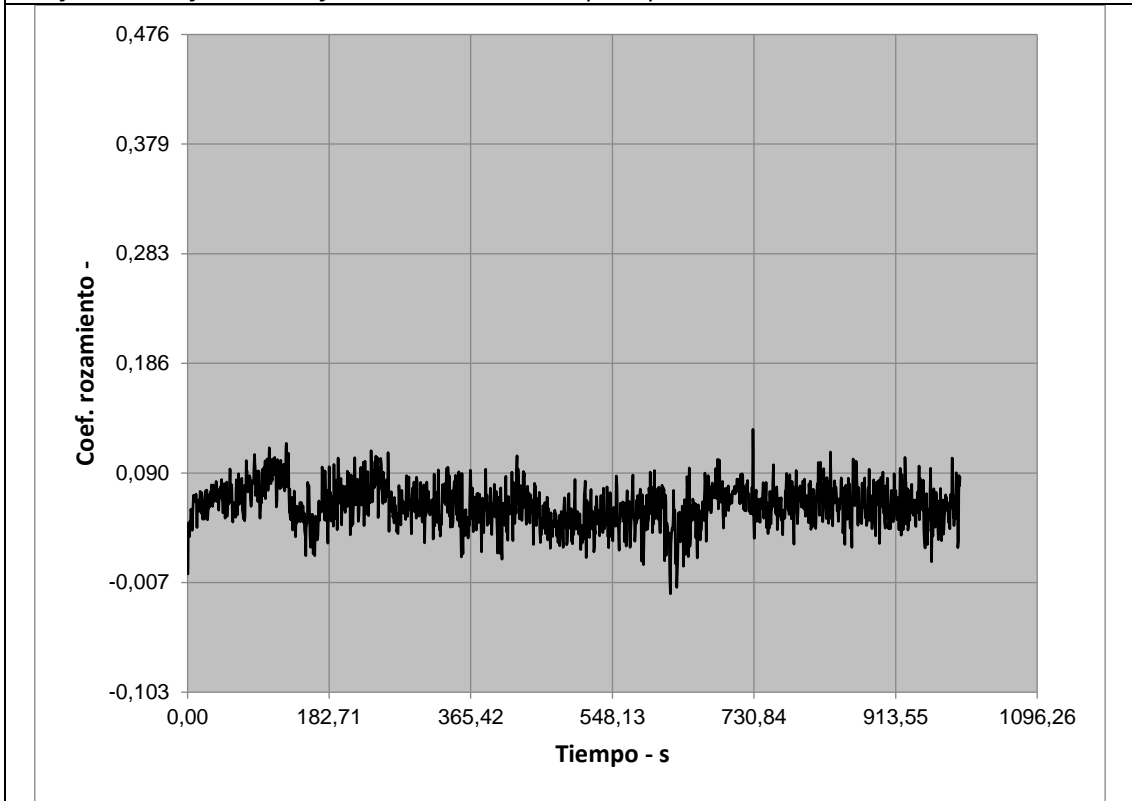


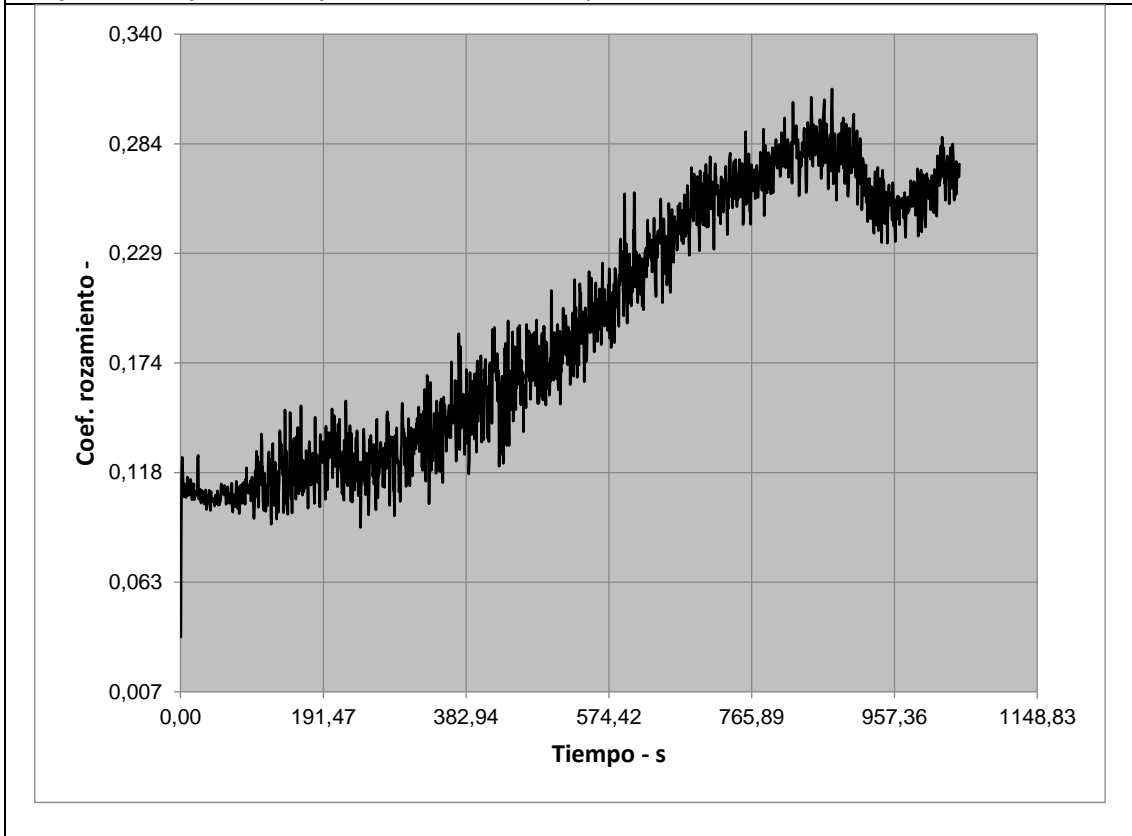
Figura 86: Vista obtenida emisión secundaria microdispersada YAG para la zona anterior

Apéndice 2: Informes tribómetro

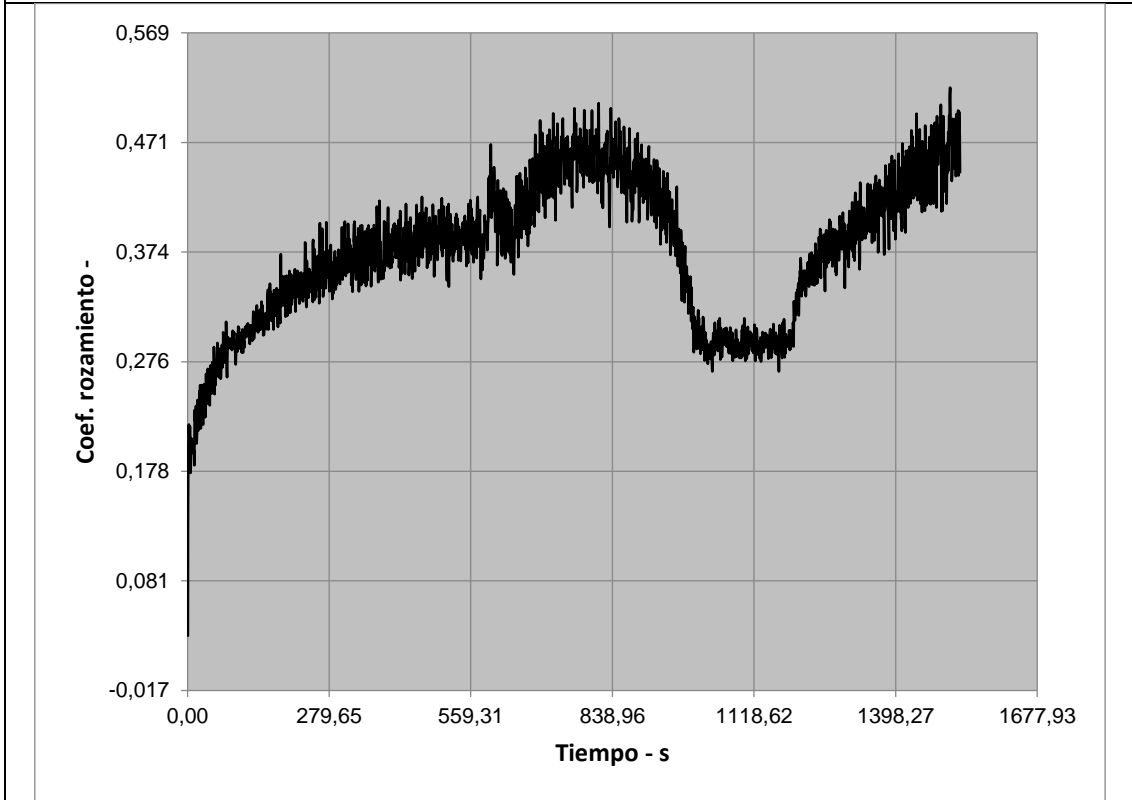
Gráfica de Coeficiente de fricción en tribómetro para protección catódica. 1.2379 – M1



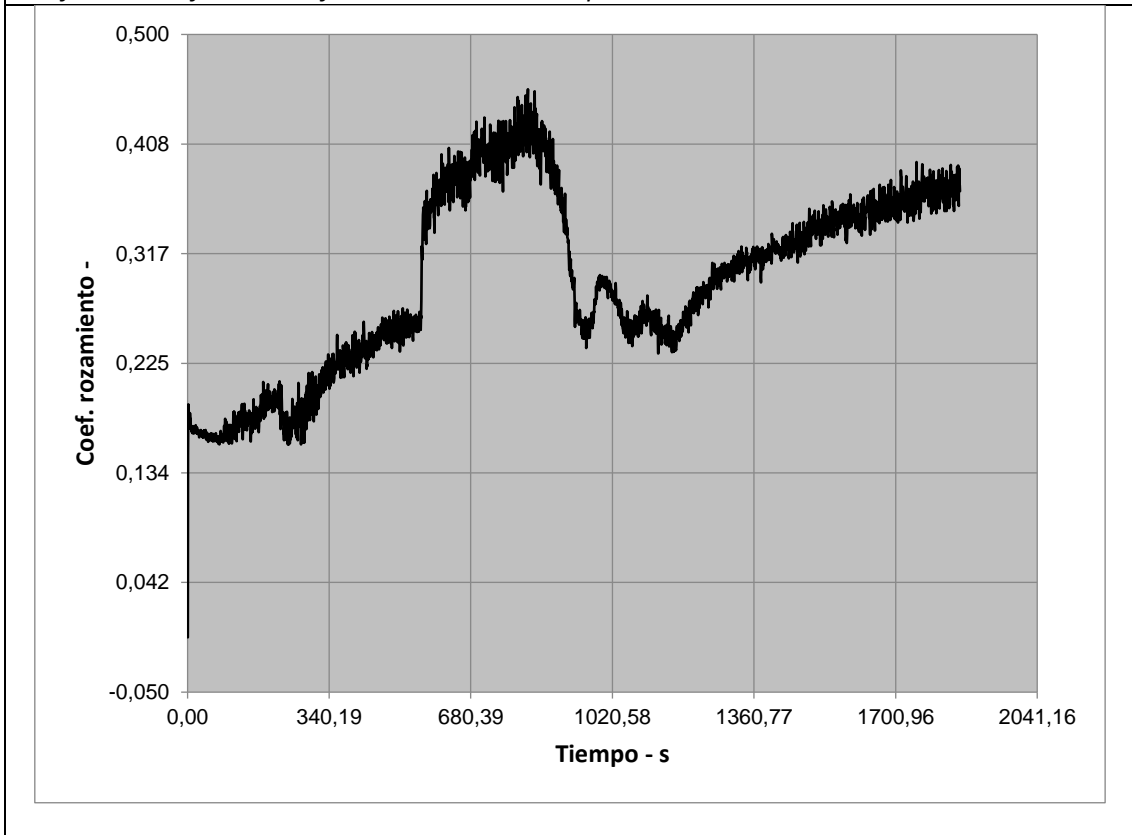
Gráfica de Coeficiente de fricción en tribómetro para tribocorrosión. DLC – M2



Gráfica de Coeficiente de fricción en tribómetro para tribocorrosión. 1.2379 – M3

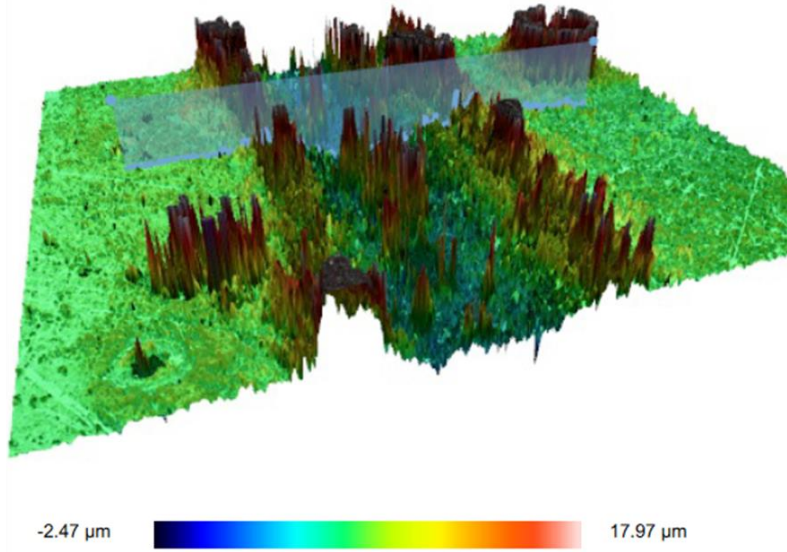


Gráfica de Coeficiente de fricción en tribómetro para tribocorrosión. DLC – M4



Apéndice 3: Informes confocal

Informe confocal. Protección catódica. 1.2379 - M1, Z1



Filename: 20230606_165630.plux

Company name: Sensofar S.L

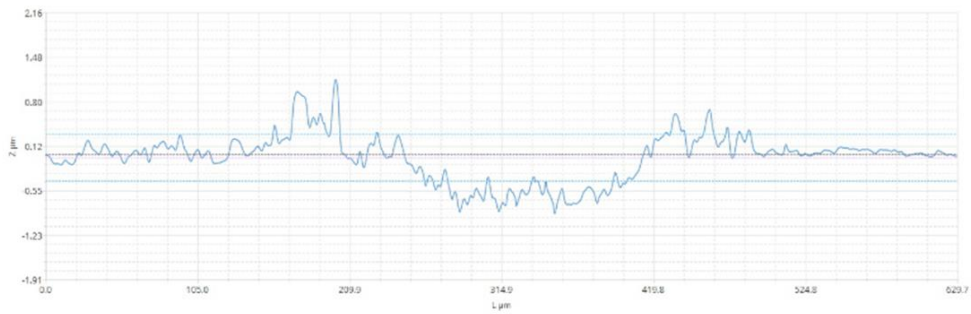
Acquisition author: Administrator

Date: 2023-06-06 17:04:16

Analysis author:

Analysis Software Version: 1.9.2.0

Profile



Notes 3D

1 Points (S) 702.73 μm

Notes Profile

1 Live profile

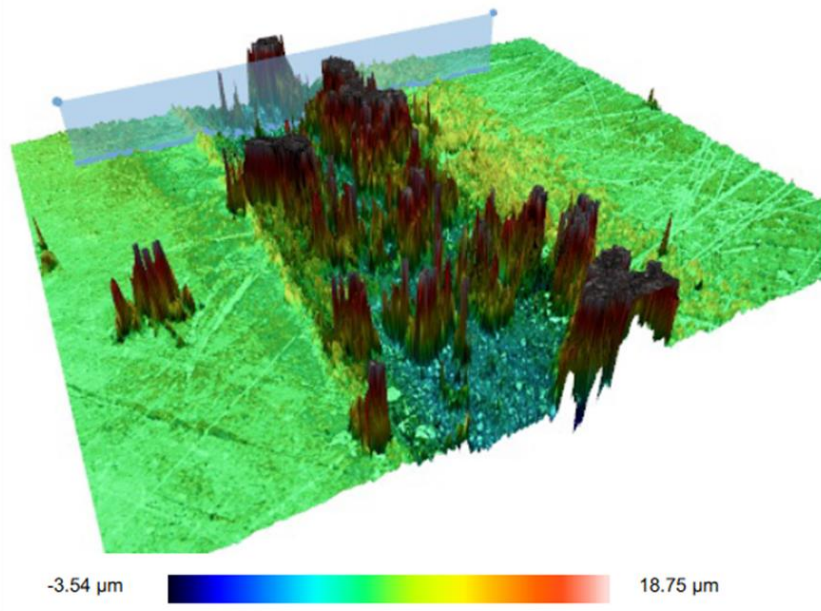
ISO 25178 / Height

Sa	0.3393 μm	Sq	0.6857 μm
Sku	117.0785	Ssk	7.4174
Smean	0.0832 μm	Sv	2.5508 μm
Sp	17.882 μm	Sz	20.433 μm

Volume1

Hills	Volume (mm ³)	Area (mm ²)	Max h/d (μm)
Full	5.460e-5	0.2447	2.4131

Informe confocal. Protección catódica. 1.2379 - M1, Z2



Filename: CATODICO_SIN_M1_2.plux

Company name: Sensorfar S.L.

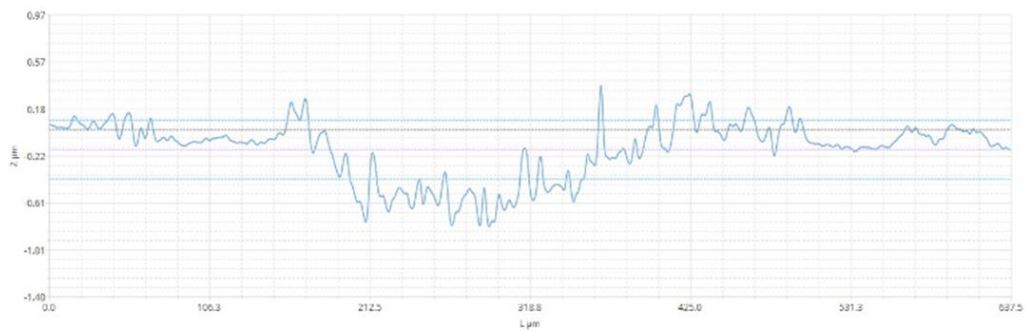
Acquisition author: Administrator

Date: 2023-06-06 17:22:16

Analysis author:

Analysis Software Version: 1.9.2.0

Profile



Notes 3D

1 Points (S) 706.38 μm

Notes Profile

1 Live profile

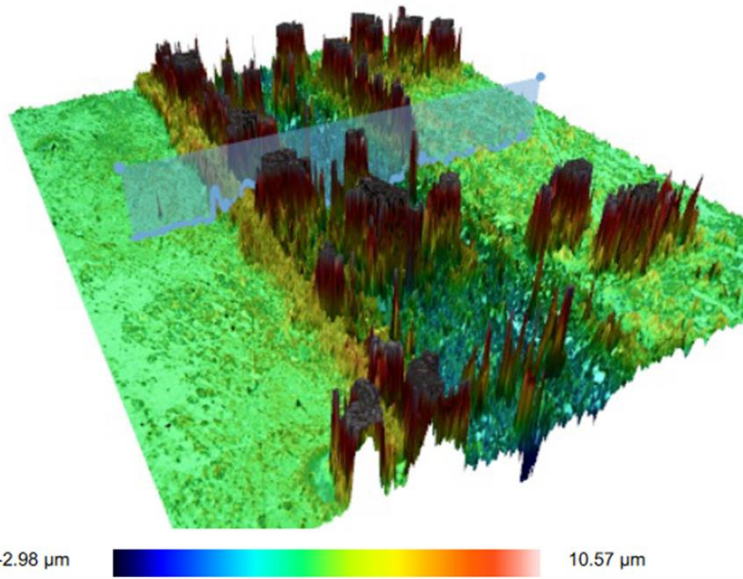
ISO 25178 / Height

Sa	0.3622 μm	Sq	0.8972 μm
Sku	114.5045	Ssk	8.3812
Smean	0.0865 μm	Sv	3.6309 μm
Sp	18.661 μm	Sz	22.292 μm

Volume1

Hills	Volume (mm ³)	Area (mm ²)	Max h/d (μm)
Full	8.418e-5	0.4286	3.5757

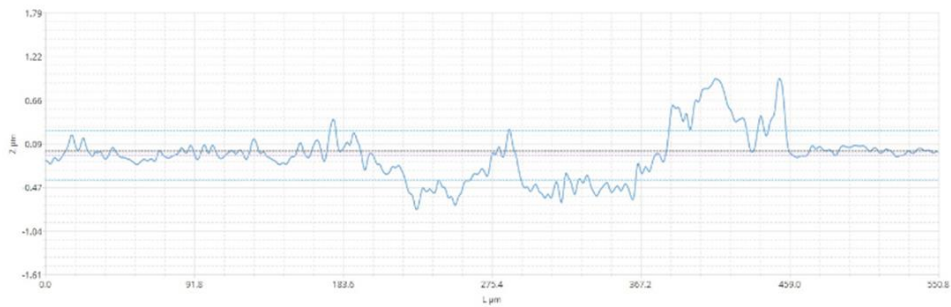
Informe confocal. Protección catódica. 1.2379 - M1, Z3



Filename: 20230606_171832.plux
 Acquisition author: Administrator
 Analysis author:

Company name: Sensofar S.L.
 Date: 2023-06-06 17:20:43
 Analysis Software Version: 1.9.2.0

Profile



Notes 3D

1 Points (S) 852.09 μm

Notes Profile

1 Live profile

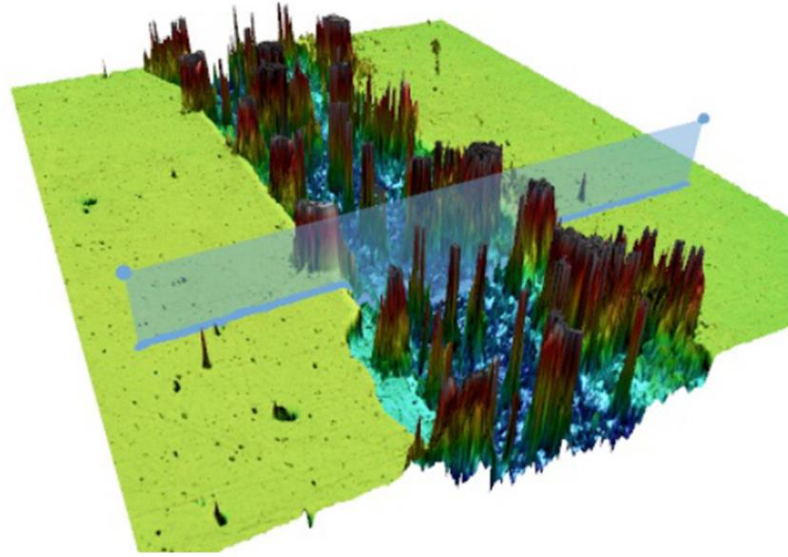
ISO 25178 / Height

Sa	0.3567 μm	Sq	0.6632 μm
Sku	29.7934	Ssk	4.1125
Smean	0.0670 μm	Sv	3.0507 μm
Sp	10.500 μm	Sz	13.551 μm

Volume1

Hills	Volume (mm ³)	Area (mm ²)	Max h/d (μm)
Full	5.435e-5	0.2624	2.9093

Informe confocal. Protección catódica. DLC - M2, Z1

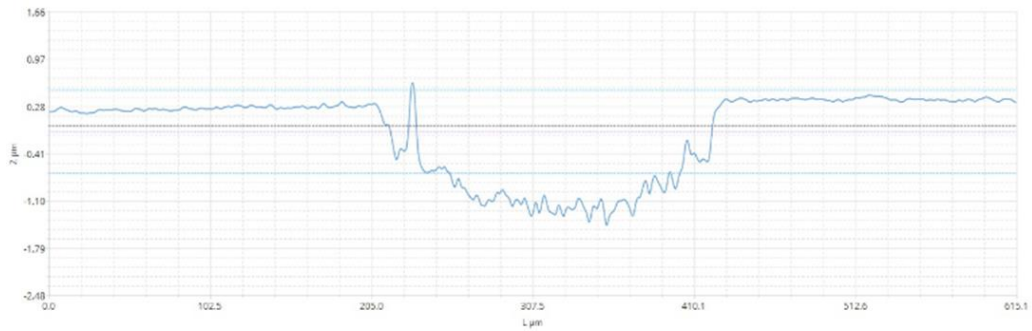


-2.96 μm 11.45 μm

Filename: 20230606_172525.plux
 Acquisition author: Administrator
 Analysis author:

Company name: Sensorfar S.L.
 Date: 2023-06-06 17:27:50
 Analysis Software Version: 1.9.2.0

Profile



Notes 3D

1 Points (S) 843.79 μm

Notes Profile

1 Live profile

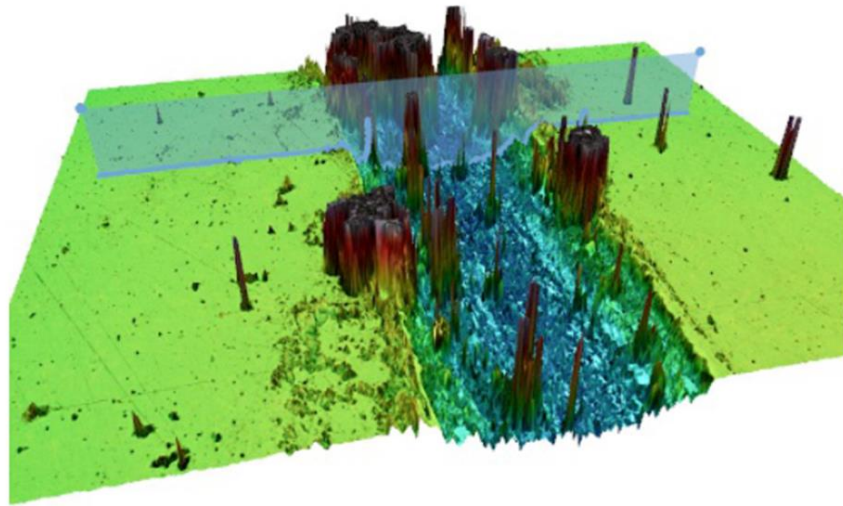
ISO 25178 / Height

Sa	0.4961 μm	Sq	0.7582 μm
Sku	31.7887	Ssk	2.6821
Smean	0.0233 μm	Sv	2.9793 μm
Sp	11.422 μm	Sz	14.401 μm

Volume1

Hills	Volume (mm^3)	Area (mm^2)	Max h/d (μm)
Full	0.0001	0.1654	2.9796

Informe confocal. Protección catódica. DLC - M2, Z2

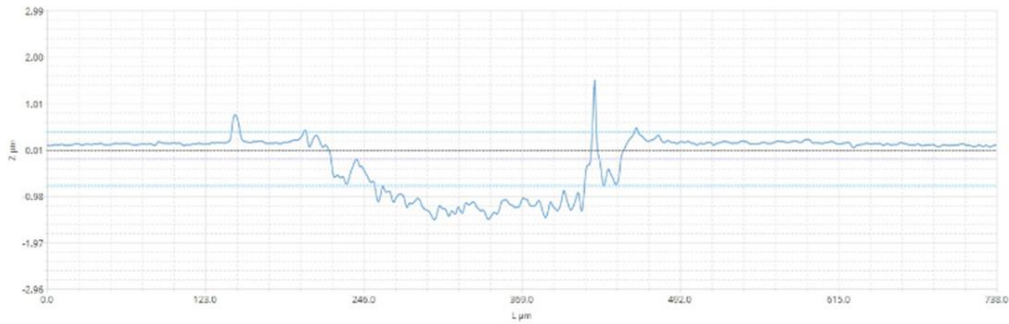


-3.45 μm 15.66 μm

Filename: 20230606_172854.plux
 Acquisition author: Administrator
 Analysis author:

Company name: Sensofar S.L.
 Date: 2023-06-06 17:31:15
 Analysis Software Version: 1.9.2.0

Profile



Notes 3D

1 Points (S) 703.97 μm

Notes Profile

1 Live profile

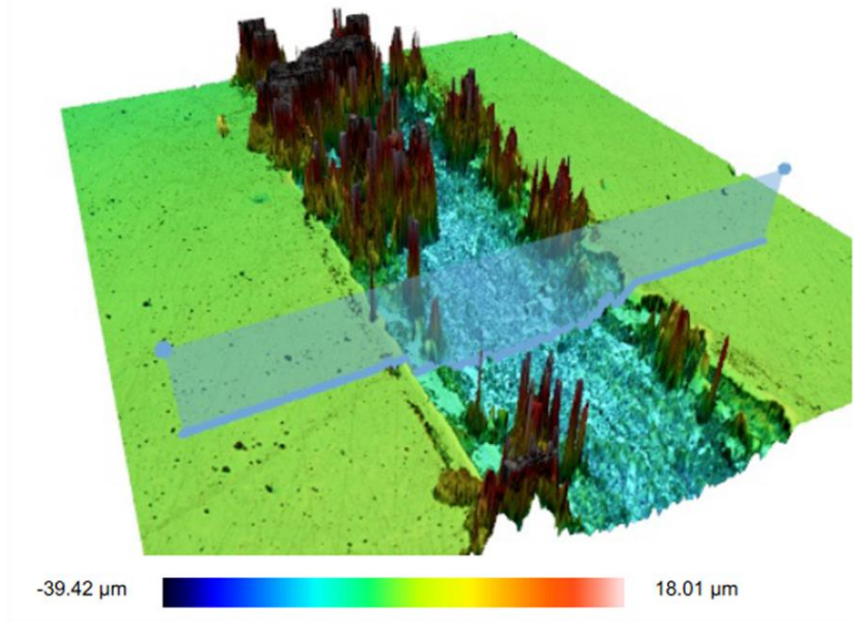
ISO 25178 / Height

Sa	0.4431 μm	Sq	0.9388 μm
Sku	51.1640	Ssk	4.8456
Smean	0.0630 μm	Sv	3.5153 μm
Sp	15.597 μm	Sz	19.112 μm

Volume1

Hills	Volume (mm ³)	Area (mm ²)	Max h/d (μm)
Full	0.0001	0.1343	3.4000

Informe confocal. Protección catódica. DLC - M2, Z3



Filename: 20230606_173215.plux

Company name: Sensorfar S.L.

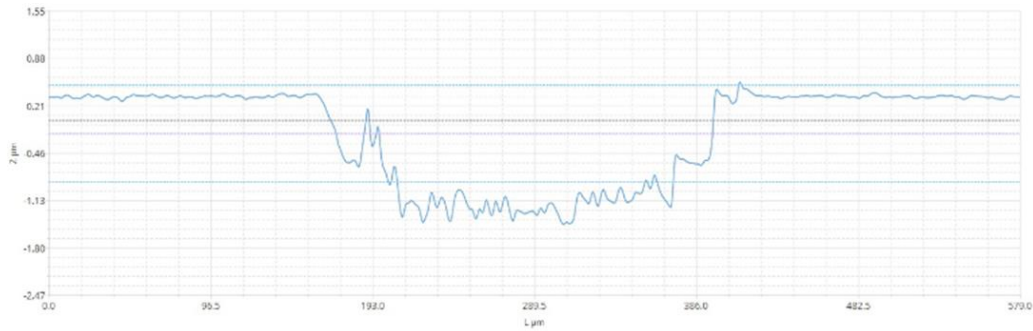
Acquisition author: Administrator

Date: 2023-06-06 17:34:03

Analysis author:

Analysis Software Version: 1.9.2.0

Profile



Notes 3D

1 Points (S) 843.62 μm

Notes Profile

1 Live profile

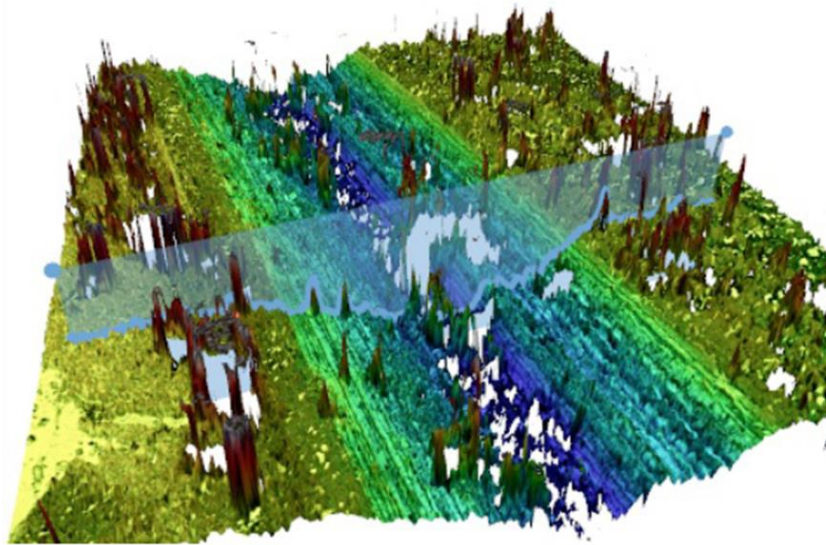
ISO 25178 / Height

Sa	0.6159 μm	Sq	1.3315 μm
Sku	38.0021	Ssk	4.6150
Smean	0.1378 μm	Sv	39.561 μm
Sp	17.875 μm	Sz	57.436 μm

Volume1

Hills	Volume (mm ³)	Area (mm ²)	Max h/d (μm)
Full	0.0002	0.1864	39.4260

Informe confocal. Tribocorrosión. DLC - M3, Z1



-10.42 μm 23.88 μm

Filename: 20230606_173833.plux

Company name: Sensofar S.L.

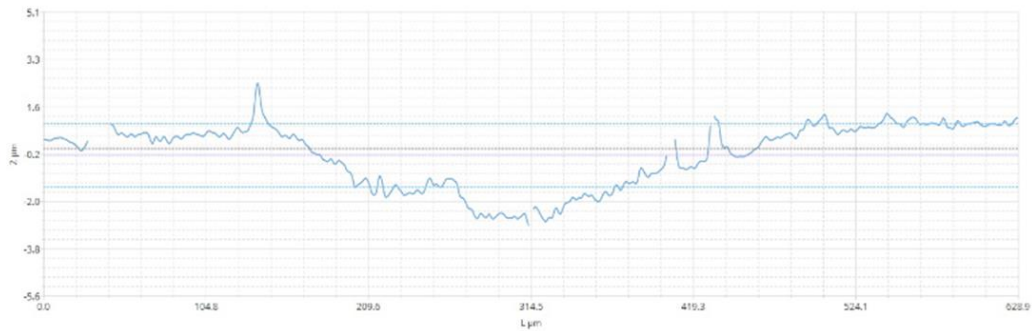
Acquisition author: Administrator

Date: 2023-06-06 17:40:37

Analysis author:

Analysis Software Version: 1.9.2.0

Profile



Notes 3D

1 Points (S) 852.14 μm

Notes Profile

1 Live profile

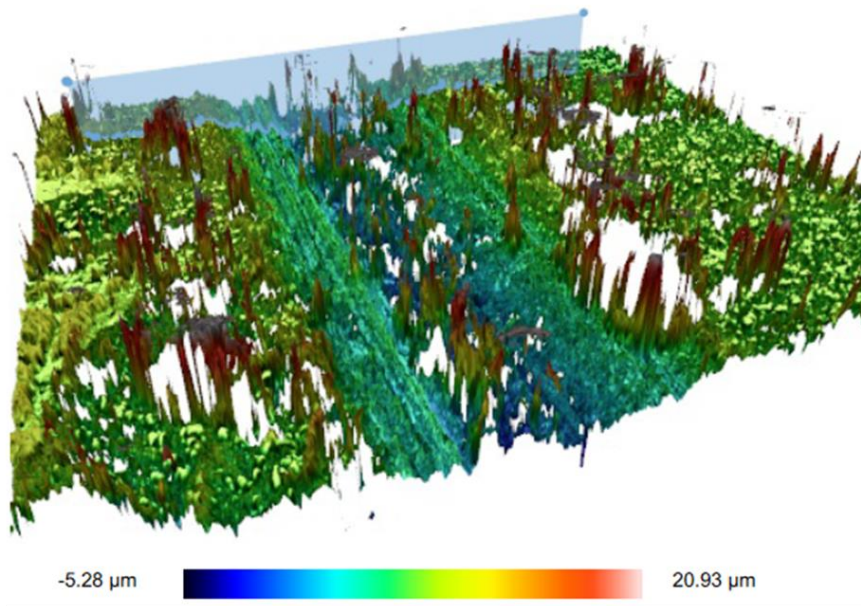
ISO 25178 / Height

Sa	0.9082 μm	Sq	1.2407 μm
Sku	21.1095	Ssk	1.3427
Smean	-4.1e-12 μm	Sv	10.423 μm
Sp	23.884 μm	Sz	34.307 μm

Volume1

Hills	Volume (mm^3)	Area (mm^2)	Max h/d (μm)
Full	0.0003	0.2200	10.5079

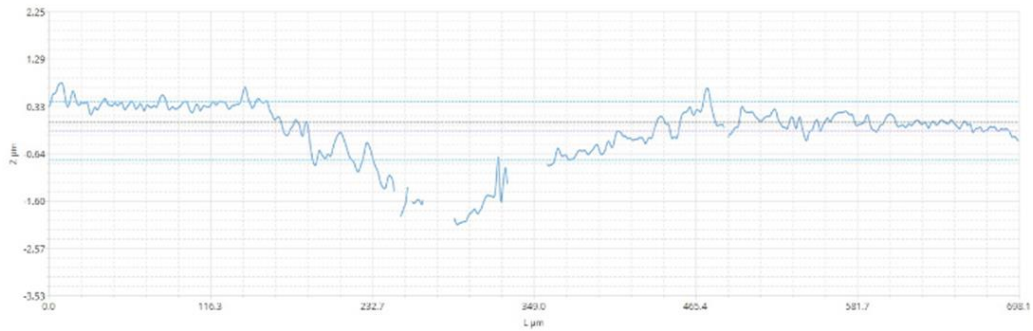
Informe confocal. Tribocorrosión. DLC - M3, Z2



Filename: 20230606_174340.plux
 Acquisition author: Administrator
 Analysis author:

Company name: Sensofar S.L.
 Date: 2023-06-06 17:45:39
 Analysis Software Version: 1.9.2.0

Profile



Notes 3D

1 Points (S) 701.51 μm

Notes Profile

1 Live profile

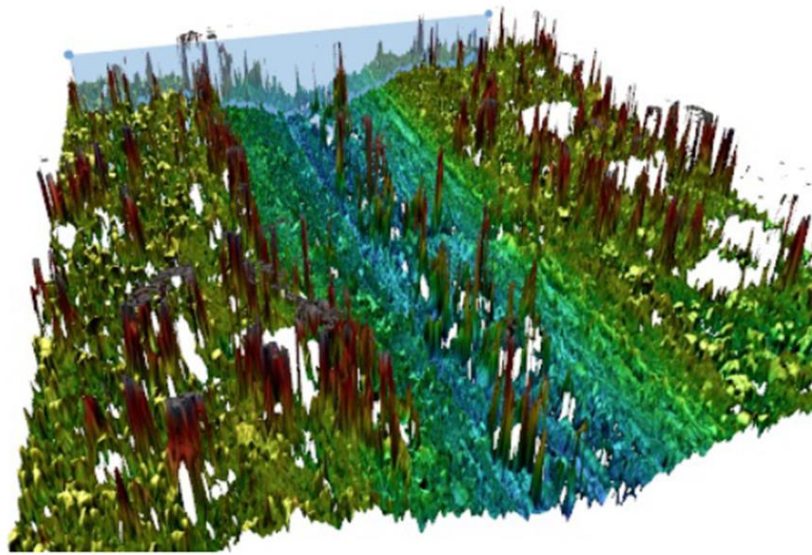
ISO 25178 / Height

Sa	0.5928 μm	Sq	1.1658 μm
Sku	36.4381	Ssk	4.2634
Smean	-6.3e-12 μm	Sv	5.2788 μm
Sp	20.927 μm	Sz	26.206 μm

Volume1

Hills	Volume (mm ³)	Area (mm ²)	Max h/d (μm)
Full	0.0001	0.1578	5.0394

Informe confocal. Tribocorrosión. DLC - M3, Z3



-16.70 μm 28.24 μm

Filename: 20230606_174650.plux

Company name: Sensorfar S.L.

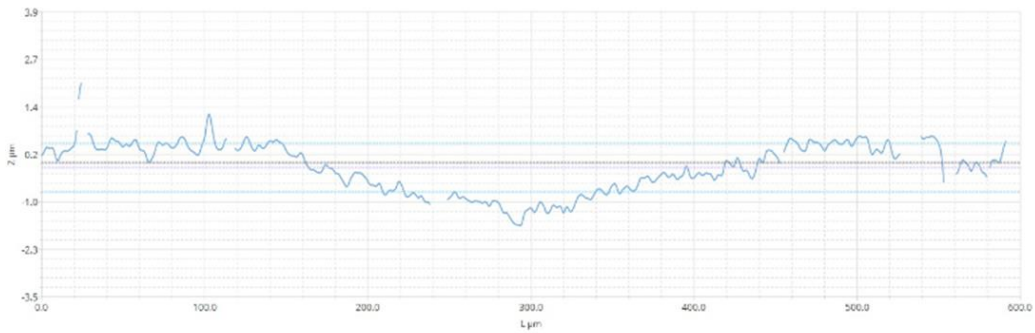
Acquisition author: Administrator

Date: 2023-06-06 17:48:42

Analysis author:

Analysis Software Version: 1.9.2.0

Profile



Notes 3D

1 Points (S) 843.83 μm

Notes Profile

1 Live profile

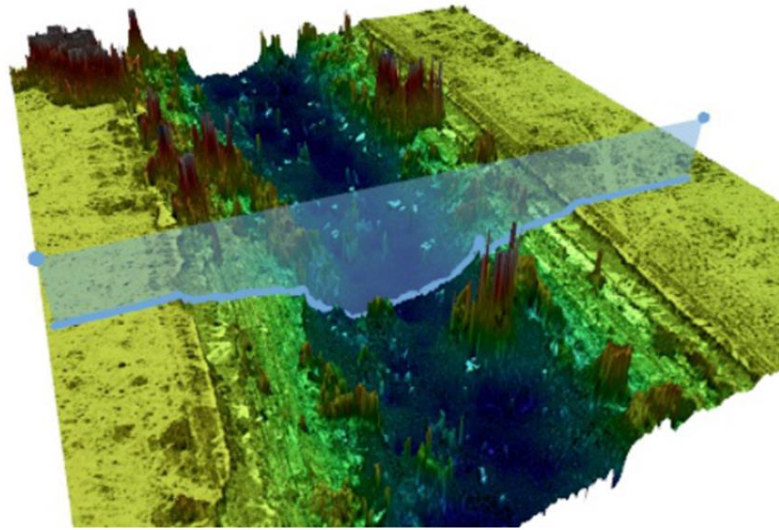
ISO 25178 / Height

Sa	0.5670 μm	Sq	0.9122 μm
Sku	86.5460	Ssk	4.9414
Smean	1.1e-11 μm	Sv	16.704 μm
Sp	28.243 μm	Sz	44.947 μm

Volume1

Hills	Volume (mm ³)	Area (mm ²)	Max h/d (μm)
Full	0.0001	0.1937	16.5360

Informe confocal. Tribocorrosión. DLC - M4, Z1



-15.68 μm 22.79 μm

Filename: 20230606_175016.plux

Company name: Sensofar S.L.

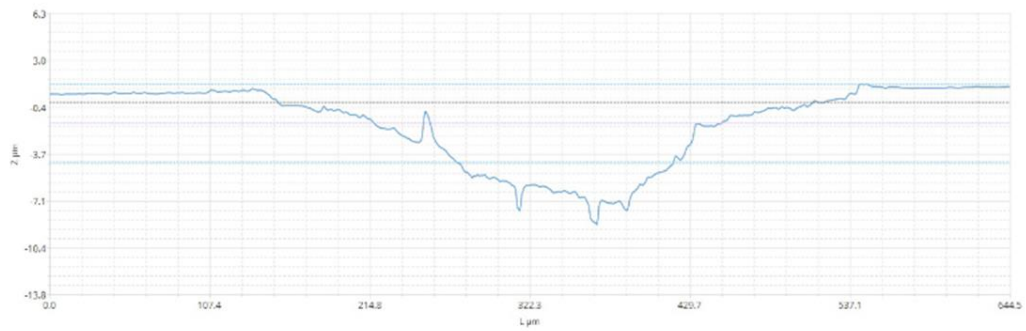
Acquisition author: Administrator

Date: 2023-06-06 17:52:17

Analysis author:

Analysis Software Version: 1.9.2.0

Profile



Notes 3D

1 Points (S) 848.32 μm

Notes Profile

1 Live profile

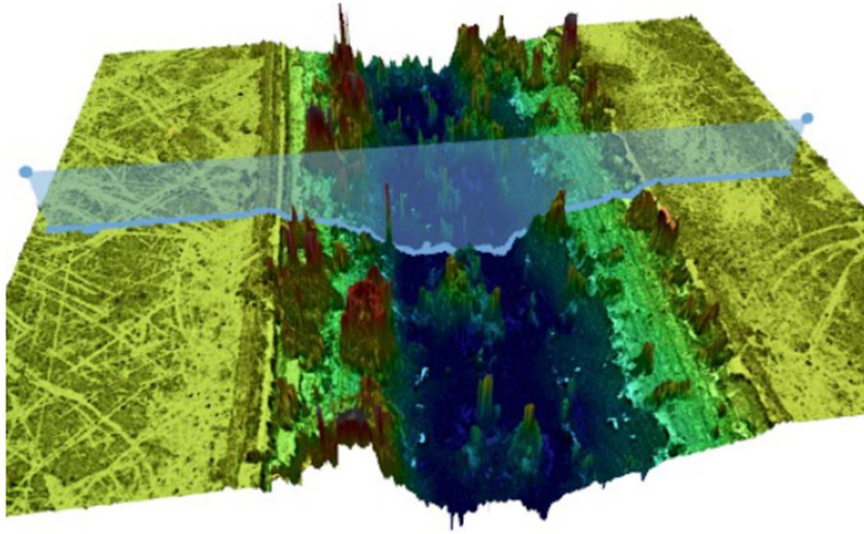
ISO 25178 / Height

Sa	2.2269 μm	Sq	2.8445 μm
Sku	4.9540	Ssk	-0.3348
Smean	-0.9353 μm	Sv	14.742 μm
Sp	23.728 μm	Sz	38.470 μm

Volume1

Hills	Volume (mm ³)	Area (mm ²)	Max h/d (μm)
Full	0.0010	0.3030	16.0572

Informe confocal. Tribocorrosión. DLC - M4, Z2



-13.69 μm 21.06 μm

Filename: 20230606_175311.plux

Company name: Sensorfar S.L.

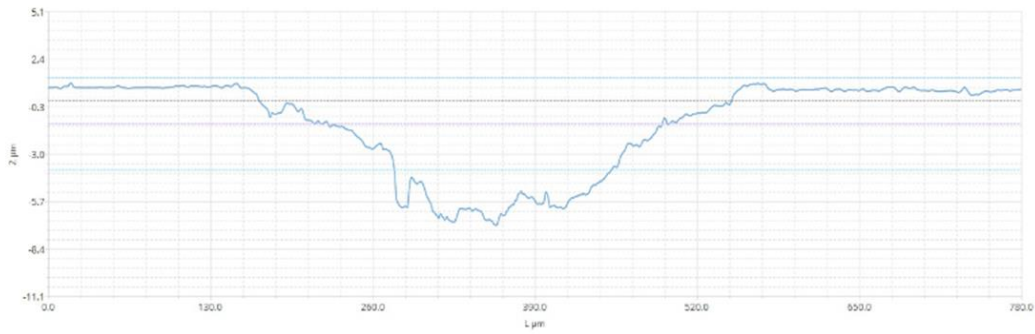
Acquisition author: Administrator

Date: 2023-06-06 17:54:45

Analysis author:

Analysis Software Version: 1.9.2.0

Profile



Notes 3D

1 Points (S) 700.21 μm

Notes Profile

1 Live profile

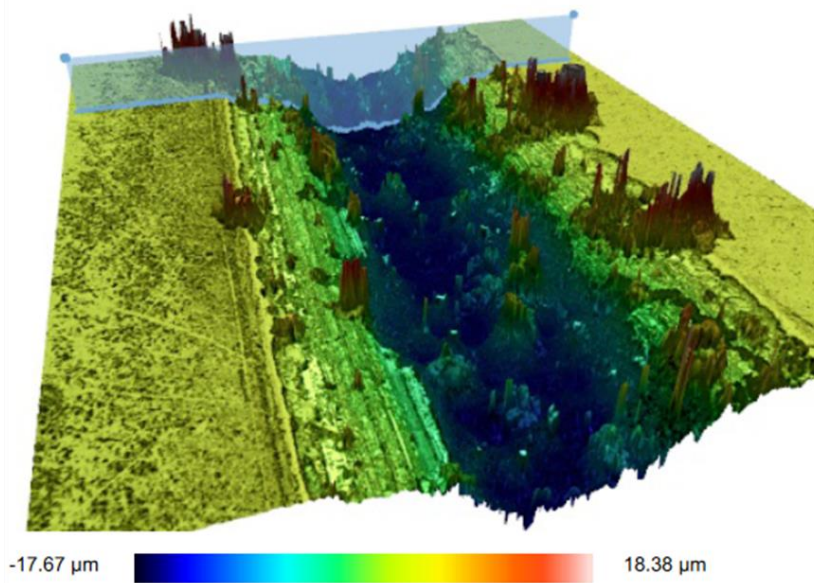
ISO 25178 / Height

Sa	1.9779 μm	Sq	2.5092 μm
Sku	4.1452	Ssk	-1.2879
Smean	-0.8038 μm	Sv	12.883 μm
Sp	21.864 μm	Sz	34.746 μm

Volume1

Hills	Volume (mm ³)	Area (mm ²)	Max h/d (μm)
Full	0.0008	0.2456	13.8604

Informe confocal. Tribocorrosión. DLC - M4, Z3



Filename: 20230606_175543.plux

Company name: Sensorfar S.L

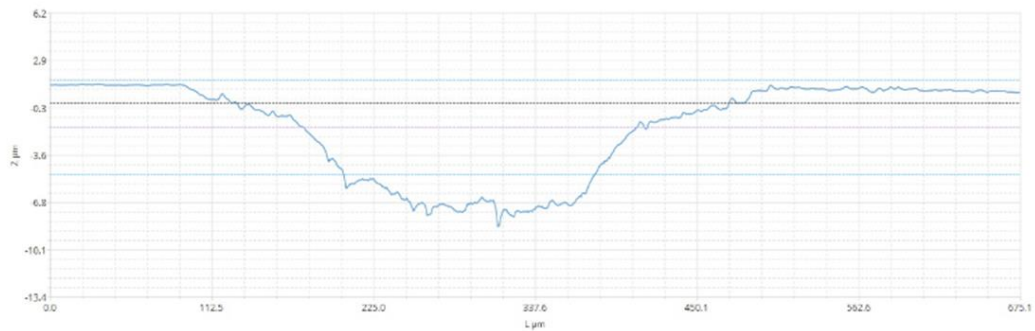
Acquisition author: Administrator

Date: 2023-06-06 17:57:35

Analysis author:

Analysis Software Version: 1.9.2.0

Profile



Notes 3D

1 Points (S) 850.16 μm

Notes Profile

1 Live profile

ISO 25178 / Height

Sa	2.6346 μm	Sq	3.2144 μm
Sku	3.2298	Ssk	-0.7782
Smean	-1.2059 μm	Sv	16.462 μm
Sp	19.588 μm	Sz	36.049 μm

Volume1

Hills	Volume (mm ³)	Area (mm ²)	Max h/d (μm)
Full	0.0011	0.2995	17.8481

Cálculos a partir de mediciones en confocal:

ASTM G99

T is obtained from measurements of volumen loss rates per unnit area

w0 is calculated by dividing the mass loss by the specimen density and exposed surface area

Probeta		V surco mm3	Lzona µm	Ltotal µm	A mm2	T s	V total mm3	W ₀ mm/año	W ₀ mm/año
CATODICO 1.2379	M1-1	5,460E-05	702,73	2,513E+04	8,042E+02	996,00	1,95E-03	7,688E-02	1.2379 W ₀ = 0,086
	M1-2	8,418E-05	706,38	2,513E+04	8,042E+02	996,00	3,00E-03	1,179E-01	
	M1-3	5,435E-05	852,09	2,513E+04	8,042E+02	996,00	1,60E-03	6,311E-02	
CATODICO DLC	M2-1	1,496E-04	843,79	2,513E+04	8,042E+02	1044,00	4,46E-03	1,674E-01	DLC W ₀ = 0,1658
	M2-2	1,171E-04	703,97	2,513E+04	8,042E+02	1044,00	4,18E-03	1,570E-01	
	M2-3	1,545E-04	843,62	2,513E+04	8,042E+02	1044,00	4,60E-03	1,729E-01	
Probeta		V surco mm3	Lzona µm	Ltotal µm	A mm2	T s	V total mm3	W ₀ mm/año	W ₀ mm/año
TRIBOCOR 1.2379	M3-1	2,660E-04	852,14	2,513E+04	8,042E+02	1525,00	7,85E-03	2,017E-01	1.2379 W _c = 01278
	M3-2	1,022E-04	701,51	2,513E+04	8,042E+02	1525,00	3,66E-03	9,415E-02	
	M3-3	1,141E-04	843,83	2,513E+04	8,042E+02	1525,00	3,40E-03	8,738E-02	
TRIBOCOR DLC	M4-1	1,016E-03	848,32	2,513E+04	8,042E+02	1855,00	3,01E-02	6,363E-01	DLC W _c = 0,06563
	M4-2	8,160E-04	700,21	2,513E+04	8,042E+02	1855,00	2,93E-02	6,191E-01	
	M4-3	1,142E-03	850,16	2,513E+04	8,042E+02	1855,00	3,38E-02	7,136E-01	

Apéndice 5: Presentación de poster en Washington.



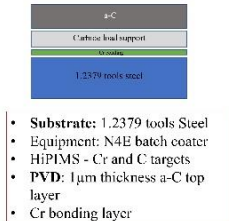
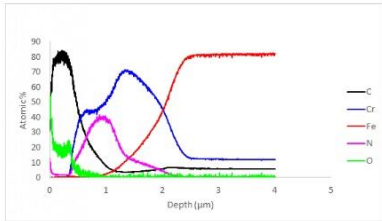
Study of tribocorrosion of DLC coatings deposited via HiPIMS on tools steels



Diamond Like Carbon (DLC) coatings deposited via PVD have proven to be a solution to improve the wear resistance of materials such as steels for different applications like, forming or cutting tools, automotive industry, or bipolar plates. However, for many of today's applications it is necessary to cope with the most extreme conditions where materials can be found working in aggressive environments and combined corrosion and wear process. DLC coatings provide the substrate properties such as high hardness, low coefficient of friction, and excellent wear and corrosion resistance, but adhesion problems between the substrate and the coating due to the high internal stresses generated in the deposition could lead to sudden failure of the protective layer. The synergistic effect of corrosion and wear could be determinant in this case. In this work, Diamond Like Carbon (DLC) coatings were deposited on 1.2379 tools steel via High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) with positive pulses. With this technique it has been possible to achieve denser coatings with improved adhesion to the substrate. Tribological tests, scratch tests and nanoindentation were performed in order to obtain information about the mechanical and tribological properties of the coatings. The corrosion and tribocorrosion resistance of the coatings were studied using electrochemical tests that were combined with pin-on-disk tests to evaluate the synergistic effect of both wear methods.

Adrián Claver, Eneko Barba, Javier Zamora, Iván Fernández, José Antonio Santiago, Pablo Díaz-Rodríguez, José Fernández Palacio, Joseba Esparza, Daniel Salcedo, José Antonio García
 Paper: P07
 adrian.claver@unavarra.es

Coating composition and thickness



Roughness, nanohardness and adhesion

	Roughness (nm)	Hardness (Gpa)	E (Gpa)	H ³ /E ²	LC2 (N)	LC3 (N)
a-C	159 ± 1	20 ± 5	128 ± 13	0.49	29 ± 3	72 ± 4
1.2379	149 ± 1	6 ± 1	235 ± 3	0.004	-	-

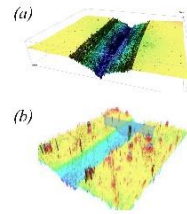
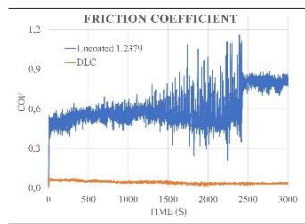
Scratch obtained after adhesion tests and wear marks indicative of Lc2 and Lc3



- After the coating deposition Surface roughness is maintained ✓
- Expected results obtained for hardness and adhesion ✓

Wear resistance analysis

- Pin-on-disk tests with Φ 6 mm alumina balls
- Test parameters: 30 N, 10000 Cycles, 200 rpm, T_{amb}

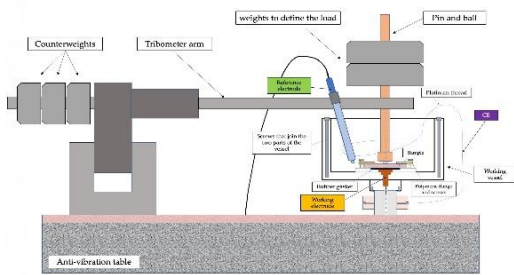


Wear tracks: Uncoated (a) and DLC coated (b)



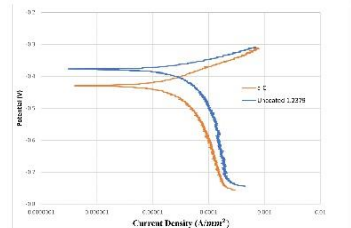
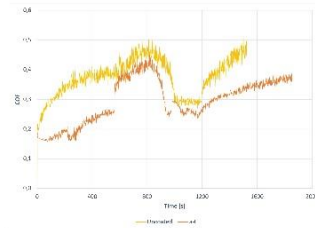
- Friction coefficient (COF) reduced from 0.6 to 0.1.
- Wear coefficient reduced in two magnitude orders.
- Clear wear resistance improvement with the DLC coating.

Tribocorrosion analysis



- Connections of the electrodes are made directly to the tribo-corrosion equipment
- The working vessel is filled with the working solution

Tribocorrosion equipment set-up



- Pin-on-disk tests with Φ 6 mm alumina balls – Potentiodynamic Polarization
- Test parameters:
 - 10 N, 1800 s, 100 rpm, T_{amb}
 - Range: ± 300 mV, scanning rate 1 mV/s, System stabilized in NaCl (1M) for 15 min
- Similar results in Corrosion potential (E_{corr}) and Current density.
- DLC coating still presents lower COF values, but higher than in dry conditions.

Conclusions

- DLC coating with an a-C top layer and Cr as bonding layer was deposited in 1.2379 tools steel.
- DLC coating showed improved hardness, resistance to plastic deformation (H³/E²) and good adhesion with the coating with Lc3 values up to 72 N.
- In dry conditions the coated sample presented a great improvement of wear resistance reducing wear coefficient in 2 orders of magnitude.
- Tribocorrosion tests: similar results were obtained for both samples → the studied layer is not sufficient for aggressive conditions of corrosion and wear.
- Future plans: multilayers and/or thicker coatings in order to avoid penetration of corroding solution.

Funding: Funded in part by Gobierno de Navarra through project SOPSIMAT - ref: 0011-1365-2022-000108

66th Annual SVC Technical Conference • May 8 - 11, 2023
 Education Program • May 6 - 11 | Technology Exhibit • May 9 - 10