

## Caracterización de aceros al Cr-Mo tratados por nitruración iónica.

Corengia P., Bermúdez L., Quintero M.

---

**E**l objetivo principal de la nitruración iónica es mejorar las propiedades superficiales de piezas para maquinaria, herramientas y matrices, obteniendo una mayor dureza superficial, resistencia al desgaste, fatiga y corrosión [1,2,3,4].

Dicho proceso es aplicable con total eficiencia en aceros, fundiciones, materiales sinterizados [5] y aceros inoxidable [6,7].

El tratamiento se realiza en vacío y bajo el efecto de un campo eléctrico, las moléculas de nitrógeno se disocian. A causa de una diferencia de potencial (300-1000 V), los iones positivos son lanzados sobre el cátodo constituido por las piezas a tratar, sobre las que se provoca un calentamiento por transformación de energía cinética de los iones, defectos en la red, pulverización de átomos en la superficie y una limpieza superficial lo que favorece la reactividad fisicoquímica necesaria para la formación de nitruros metálicos en la capa superficial [1,2]. En las piezas nitruradas aparecen dos zonas: capa blanca y zona de difusión. La capa blanca está constituida esencialmente por nitruros  $Fe_2-3N$  y  $Fe_4N$ ; dependiendo de los parámetros de tratamiento la capa puede estar ausente, presentar una mezcla de ambos nitruros o solo alguno de ellos [2,8,9].

En la zona de difusión ocurren diversas reacciones debido a la difusión de nitrógeno, éstas son precipitación de nitruros, saturación de la red de Fe, tensiones residuales, redistribución de carbono [4]. Si el acero tiene elementos tales como Cr, Al que tienen gran afinidad por el N, se facilita la formación de nitruros de  $CrN$  u  $AlN$ .

Muchas ventajas son obtenidas con la utilización de este proceso en comparación con los tratamientos convencionales, bajas temperaturas de tratamiento, aplicable a aceros inoxidable sin disminuir su resistencia a la corrosión. El preciso control de las variables de proceso posibilita obtener capas de compuestos y zona de difusión adecuadas, sin producir efluentes contaminantes [1,10,11,12,13].

El procesamiento de superficies por plasma ha tenido un gran desarrollo industrial en las últimas décadas, en especial la nitruración iónica [15].

En consecuencia el estudio de las superficies modificadas y su cinética de formación según las variables de tratamiento son de suma importancia, en virtud de predecir las estructuras resultantes, sus características y comportamiento en servicio.

El objetivo del presente trabajo es caracterizar aceros al Cr-Mo sometidos a tratamientos de nitruración por plasma con diferentes tiempos de exposición mediante las técnicas de microdureza, OM, SEM y XRD, determinando la influencia del tiempo de tratamiento en lo que respecta a espesor de capa de compuestos, tipos de nitruros, zona difusión, porosidad y microdureza.

### **1.- Procedimiento Experimental**

Se eligió un acero tipo SAE 4140 por su gran utilización industrial y bajo costo dentro de los aceros para nitruración.

La composición química de las muestras ensayadas fue: C-0,410%, P-0,014%, S-0,011%, Mn-0,820%, Si-0,300%, Cr-0,900%, Ni-0,040%, Cu-0,130%, Mo-0,170%, Al-0,015%, Sn-0,025%, y su estado inclusionario según norma ASTM E 45 responde al tipo óxido D2. Previamente a la nitruración iónica, las muestras fueron templadas y revenidas obteniendo una dureza de 300HV, y un tamaño de grano N° 7-8 según ASTM E-112.

La nitruración por plasma se realizó en un equipo industrial desarrollado por la empresa IONAR S.A., siendo los parámetros de proceso los siguientes; Temperatura 520C, Presión 7hPa, el voltaje aplicado fue de 850V, densidad de corriente 0,8 mA/cm<sup>2</sup>, atmósfera 25%N<sub>2</sub> 75%H<sub>2</sub>.

El calentamiento se realizó en forma dual, por medio de resistencias eléctricas y con energía del plasma, esto permite reducir o eliminar las distorsiones y alteraciones dimensionales en los componentes tratados [2].

Las microestructuras y las capas de compuestos fueron analizadas por XRD (Philips 1730/10), SEM (Philips SEM 505, Holanda) y Microscopía óptica.

La microdureza fue determinada en función de la profundidad desde la superficie al interior mediante un microdurómetro Vickers (Shimadzu, HMV 2000) utilizando cargas de 100gr., 50gr. y 25gr.

## **2. Resultados**

### **2.1. Microdureza**

Típicos perfiles de microdureza fueron obtenidos para los diferentes tiempos de nitruración iónica.

Los mismos indican, como era previsto, una mayor dureza superficial con un valor de 650HV100 gr para las muestras tratadas en el período de 4 hs. y de 575HV100 gr. para las expuestas 20 hs.

La zona de difusión determinada por microdureza varía para los tratamientos de 4 y 20 hs. entre 500 µm y 1000 µm respectivamente.

### **2.2. Microscopía electrónica de barrido**

En las probetas tratadas a 4 y 20 hs., se observa claramente el espesor y la homogeneidad de la capa de compuestos.

El espesor varía para ambos tratamientos entre 9 y 11µm.

La muestra tratada 20 horas presenta en la superficie una fina porosidad, no ocurriendo lo mismo para las muestras tratadas 4 hs.

### 2.3. - Difracción de rayos X

Difractogramas fueron obtenidos de los diferentes tratamientos, ellos evidencian la presencia de nitruros Fe<sub>4</sub>N y Fe para la muestra tratada 4 hs.; mientras que para la probeta de 20 hs. de proceso aparecen nitruros Fe<sub>4</sub>N y también nitruros Fe<sub>2</sub>-3N.

### 3. Discusión

#### -Capa de compuestos

La formación y crecimiento de la capa de compuestos es sensible a la modificación de las variables de tratamiento y a las características del material (substrato).

Existen diferencias en cuanto a la evolución de la capa de compuestos y su relación con la temperatura, tiempo, etc.

Los resultados obtenidos en el proceso de nitruración señalan que para las muestras tratadas durante 4 y 20 hs., los espesores de capa blanca no presentan diferencias.

Este resultado coincide con los obtenidos por diferentes investigadores [2,16,17], observándose solo una dependencia del tiempo para las primeras horas.

No están definidos cuales son los motivos, algunos consideran que la pulverización catódica es la que provoca la extracción de nitruros [15] con la consecuente estabilización del espesor de la capa de compuestos, en coincidencia con nuestro trabajo también se indica que esta estabilización es simultánea a la descomposición de la fase metaestable Fe<sub>4</sub>N, liberando nitrógeno molecular y apareciendo nitruros Fe<sub>2</sub>-3N [2,16].

Los difractogramas obtenidos presentan nitruros Fe<sub>4</sub>N en el tratamiento de 4 hs. y una mezcla de nitruros Fe<sub>4</sub>N y Fe<sub>2</sub>-3N en las muestras tratadas 20 hs., estos resultados coinciden con los obtenidos por algunos investigadores [2,5,16].

D Gerardin, H Michel, J.P. Morniroli y M. Gantois [18] indican que en la práctica, a temperaturas inferiores a 590C en una atmósfera de N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> a una presión parcial de nitrógeno de 130 Pa, una capa de nitruro Fe<sub>4</sub>N se hace presente.

Para una presión parcial de nitrógeno más elevada, se obtiene una capa superficial de Fe<sub>2</sub>-3N seguido de una subcapa de nitruro Fe<sub>4</sub>N.

Marlete Zampronio [2] y Olivier Bartier [16], reportan la presencia de nitruros Fe<sub>4</sub>N en los tratamiento cortos y a mayores tiempos la presencia de una mezcla Fe<sub>4</sub>N y Fe<sub>2</sub>-3N, con la aparición simultánea de una fina porosidad en la superficie.

También K.T.Rie y F.Schnatbaum [5] obtuvieron resultados semejantes en aceros sinterizados, donde después del tratamiento de nitruración la capa de compuestos fue formada principalmente por la fase Fe<sub>4</sub>N, y después de 10 horas de tratamiento una pequeña cantidad de fase Fe<sub>2</sub>-3N aparece en la capa de compuestos.

Sin embargo Bell [13] reporta que una monofase Fe<sub>4</sub>N puede ser producida solamente cuando la temperatura de nitruración fue muy alta o el potencial de nitruración suficientemente bajo

señalando que cuando decrece la temperatura de nitruración y el tiempo o aumenta el potencial de nitruración, la relativa cantidad de fase Fe<sub>2</sub>-3N aumenta (esto no coincide con J.Lesage [19] quien indica en oposición que cuando la temperatura aumenta se eleva la cantidad de nitruro Fe<sub>2</sub>-3N), expresando que esto puede ser explicado por la captación de nitrógeno y la redistribución de carbono en la capa nitrurada durante el tratamiento.

En cuanto a la evolución en función del tiempo de la capa blanca diferentes trabajos indican la disminución de la razón Fe<sub>2</sub>-3N/Fe<sub>4</sub>N con el tiempo señalando la transformación de la fase Fe<sub>2</sub>-3N en Fe<sub>4</sub>N [20]. Esto podría explicarse por la disminución de la velocidad de difusión debido a la presencia de la fase Fe<sub>2</sub>-3N [19].

Ahora bien, en nuestro caso esto no sucede, ya que los difractogramas muestran la aparición de la fase Fe<sub>2</sub>-3N luego de un cierto tiempo.

Se podría explicar la evolución de la capa de compuestos de la siguiente manera: para una presión parcial de nitrógeno 75H<sub>2</sub> – 25N<sub>2</sub> tenemos la presencia de la fase Fe<sub>4</sub>N. Si tenemos en cuenta que el coeficiente de difusión del nitrógeno en Fe<sub>4</sub>N es menor que en ferrita [21], se podría establecer una acumulación de nitrógeno en la superficie del material lo que llevaría a la transformación del nitruro Fe<sub>4</sub>N en nitruro Fe<sub>2</sub>-3N [16], por lo tanto en la superficie de la capa de compuestos aparece una subcapa formada por nitruros Fe<sub>2</sub>-3N, lo que coincide con lo observado por algunos investigadores [2,16].

Esto evidencia el desarrollo de la capa de compuestos hacia el exterior del material, por lo que el espesor de la capa de compuestos debiera aumentar, por lo tanto existe dentro de la capa blanca una interfase Fe<sub>2</sub>-3N - Fe<sub>4</sub>N [2,16].

#### *-Porosidad*

La formación de microporos en la capa de compuestos es debido a la recombinación de nitrógeno molecular y el número de microporos puede ser reducido por disminución del suministro de nitrógeno activo, la coalescencia de poros lleva al desarrollo de canales los cuales se ponen en contacto con la atmósfera [5].

Según un trabajo realizado por Bell [22], revela que el uso de atmósferas de alto nitrógeno en tratamientos de nitrocarburo, produce algunos poros en la capa de compuestos desarrollados en hierro Armco. Estos poros son preferencialmente localizados en bordes de grano en la subcapa superior perpendicular a la superficie.

Bell indica que la formación de porosidad es debida a la metaestabilidad de la fase? con respecto al gas nitrógeno, que puede llevar a la precipitación de nitrógeno molecular en los bordes de grano [22]. Estos poros forman canales a lo largo de borde de grano para dar contacto con la atmósfera.

Por el contrario Marlete Zampronio [2] la formación de poros son por la descomposición de la fase Fe<sub>4</sub>N y es simultáneo al apareamiento del nitruro Fe<sub>2</sub>-3N.

#### *-Zona de difusión*

El crecimiento de la zona de difusión es parabólica con el tiempo, la profundidad de la capa endurecida aumenta linealmente con la raíz cuadrada del tiempo indicando que es un proceso controlado por difusión.

Las mediciones de microdureza fueron empleadas para determinar el espesor de la zona endurecida. Los resultados obtenidos indican como era previsto una mayor profundidad para las

muestras tratadas 20 horas (1000 um); y una menor profundidad para las nitruradas 4 horas (500 um).

La máxima dureza superficial corresponde a las muestras tratadas 4 horas (650 HV100gr.), siendo la dureza superficial para las nitruradas 20 horas (575 HV100gr.).

#### **4. Conclusiones**

- El espesor de la capa de compuestos no es parabólica con el tiempo, sino que llegado a un espesor crítico el mismo se estabiliza.

- Para una mezcla de gases H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (75/25%) a una temperatura de 520°C, se infiere que la capa de compuestos presenta con el tiempo una transformación Fe<sub>4</sub>N - Fe<sub>2-3</sub>N.

Posiblemente debido a que al ser el coeficiente de difusión del nitrógeno en Fe<sub>4</sub>N menor que la ferrita, se podría establecer una acumulación de nitrógeno en la superficie lo que llevaría a la transformación del nitruro Fe<sub>4</sub>N en nitruro Fe<sub>2-3</sub>N, estableciéndose dos subcapas, una exterior formada por nitruros Fe<sub>2-3</sub>N y una interior compuesta por nitruros Fe<sub>4</sub>N.

- La zona de difusión es parabólica con el tiempo indicando la presencia de un proceso de difusión controlada.

- Si tomamos según B. Edenhofer[1] que las mejores propiedades de la capa de compuestos dependen de la homogeneidad de la misma y del espesor. Las muestras tratadas 4 horas señalan mejores características frente a las tratadas 20 horas (proceso convencional para el acero en cuestión), ya que presentan una gran homogeneidad contando solamente con nitruros Fe<sub>4</sub>N.

#### **5. Agradecimientos**

Este estudio fue realizado en la División Construcciones Mecánicas del CEMEC-INTI y la empresa Ionar S.A..

Los autores agradecen la gran colaboración de todos los Laboratorios del CEMEC, al Dr. Rodrigo y miembros del Laboratorio de Fusión Nuclear del CAC-CNEA, al Laboratorio de Metalografía de la Facultad de Ingeniería de la UBA, Dra. Marlete Zampronio de la U.F. Río de Janeiro, CIEPS-INTI.

#### **6. Referencias**

[1] B. EDENHOFER

Heat Treatment of Metals, (1) 1974 pp.23-28

[2] M. ZAMPRONIO

Thèse de doctorat en Ingénieries métallurgiques et des matériaux, U.F. Rio de Janeiro, (1995).

[3] E.J. STEFANIDES

Design News, 45,7,1989, pp.92-93

[4] T. BELL and Y. SUN

Surf. Eng. 1990 Vol.6 No.2, pp. 133-139.

[5] K.-T. RIE and F. SCHNATBAUM

Mater. Sci. and Eng., A140 (1991) pp.448-453

[6] K. OZBAYSAL and O.T. INAL

J. Mater. Sci., 21 (1986) pp.4318-4326

[7] H.KUWAHARA, H. MATSUOKA, I. TAMURA, J.TAKADA, S. KIKUCHI, Y. TOMII.

J. Mater. Sci. 27 (1992) pp. 637- 640

[8] PEDRO DE LA CRUZ

Thesis. Linkoping Studies in Science and Technology. Sweden

[9] C. LEROUX and J.P. LEBRUN

Doppe 85, 1989, EDF, pp.393-402

[10] MARTIN HUDIS

J.Appl.Phys.,vol.44,No.4,April

1973 pp. 1489

[11] Metals Handbook vol.4 (1981)

pp. 213-219

[12] T.BELL and P.A.DEARMLEY

Surf. Eng. 1994, vol10, No.2, pp.125 – 128.

[13] Y.SUN and T.BELL

Mater. Sci. and Eng., A140 (1991) pp.419-434

[14] H.E.CHANDLER

Met. Prog., September 1984, pp. 5

[15] B. EDENHOFER

Heat Treatment of Metals, (2) 1974 pp.59-67

[16] OLIVIER BARTIER

Tesis de Doctorado, Université des Sciences et Technologies de Lille, Francia, 9 de Julio 1996.

[17] E. METIN and O.T. INAL

J. Mater. Sci. 22 (1987) pp.2783 – 2788

[18] D. GERARDIN, H.MICHEL, J.P. MORNIROLI, and M. GATOIS

Mémories Scientifiques Revue Métallurgie – Juillet – Aout 1997

[19] JACKY LESAGE

Partie: Principies et Applications

Revue Francaise des Métallrgistes, Dec.1993, pp.53-56.

[20] A.S.KURNY, R.M.MALLYA and M.MOHAN RAO

Mater. Sci. and Eng., 78 (1986) pp.95-100

[21] H.C.F. ROZENDAAL, P.F. COLIJIN and E.J. MITTEMEIJER

Proceeding Heat treatment '84 (The Metals Society, London, 1984), pp.31.1-31.16.

[22] E.HARUMAN, T.BELL, and Y. SUN

Surf. Eng. 1992 Vol.8 No.4, pp.275-282

La nitruración iónica es aplicable con total efectividad en piezas donde el aspecto tribológico es de suma importancia.

Piezas para maquinaria, herramientas, matrices, engramajes son algunos ejemplos de estas, donde se han conseguido características superficiales (en cuanto a desgaste, resistencia a la corrosión, fatiga, no contaminación,etc.) superiores a los tratamientos convencionales.

Por otro lado el estudio de la cinética de formación de la capa de compuestos en las piezas tratadas y las características metalúrgicas nos permite predecir y así mejorar el futuro comportamiento de las piezas en servicio.

---

Para mayor información contactarse con: Pablo Corengia ([corengia@inti.gov.ar](mailto:corengia@inti.gov.ar))

Este material es de divulgación pública. Puede ser reproducido por cualquier medio, siempre que se conserve su integridad y se cite la fuente.