

NITRURACIÓN POR PLASMA DC-PULSADO DE UN ACERO AISI 4140: MICROESTRUCTURA Y TOPOGRAFÍA

P. Corengia^a, M. G. Traverso^a, D. García Alonso-García^a, D. A. Egidí^a, G. Ybarra^b, C. Moina^b y A. Cabo^c

^a Centro de Investigación y Desarrollo en Mecánica (CEMEC), Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), C.C. 157, (B1650WAB) San Martín, Buenos Aires, Argentina. corengia@inti.gov.ar

^b Centro de Investigación y Desarrollo en Electrodeposición y Procesos Superficiales (CIEPS), Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), C.C. 157, (B1650WAB) San Martín, Buenos Aires, Argentina. gabriel@inti.gov.ar

^c IONAR S.A., Arias 3422, C1430CRB Ciudad de Buenos Aires, Argentina. ionar@uolsinectis.com.ar

RESUMEN

En este trabajo se investigó la influencia del tiempo de nitruración iónica DC-pulsada en las propiedades de superficie de un acero AISI 4140 templado y revenido.

Las muestras fueron nitruradas en un equipo industrial empleando una mezcla de gases compuesta por 25% N₂ + 75% H₂ bajo una descarga tipo *glow* DC-pulsada durante intervalos entre 1 h y 28 h.

Las superficies nitruradas fueron caracterizadas mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, como también difracción de rayos X, microanálisis (EPMA) y microdureza. La evolución topográfica y la rugosidad fueron estudiadas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y perfilometría.

Se observó que según se incrementa el tiempo de nitruración se modifican las estructuras presentes en la capa blanca pasando de una mezcla bifásica Fe₂₋₃N + Fe₄N a una capa monofásica de Fe₄N. Asociada a esta variación, se determinó una disminución del espesor de la capa de compuestos para largos tiempos de nitruración. Para analizar esto fueron discutidos diferentes mecanismos.

Luego de la nitruración, las muestras presentaron un aumento de todos los parámetros de rugosidad estudiados, observándose un mayor incremento en las primeras horas de proceso.

Las microformaciones desarrolladas durante la nitruración tuvieron un aspecto cónico con morfologías diferentes.

Palabras claves: nitruración por plasma pulsado, aceros de baja aleación, topografía.

1. INTRODUCCIÓN

La nitruración iónica es un método termoquímico asistido por plasma que es ampliamente usado para incrementar la vida a fatiga, dureza y resistencia al desgaste de aceros de baja aleación, aceros para herramientas y aceros inoxidables [1,2].

Al nitrurar un acero de baja aleación se pueden identificar dos zonas en la superficie, llamadas capa blanca o de compuestos y zona de difusión. La primera, dependiendo de los parámetros de proceso puede estar ausente o estar compuesta de ambos o alguno de los nitruros Fe₄N-Fe₂₋₃N. En la zona de difusión pueden ocurrir diversas reacciones debido a la difusión del N, tales como precipitación de nitruros, saturación α-Fe, cambios en las tensiones residuales y redistribución del carbono [2].

El estudio de las superficies nitruradas y los mecanismos de formación son de gran interés para predecir las estructuras resultantes y, consecuentemente, su respuesta en servicio.

Diversas investigaciones han sido realizadas en tal sentido, sin embargo, los fenómenos involucrados en la evolución estructural de la capa de compuestos y el espesor de la misma, como así la evolución topográfica no están totalmente comprendidos.

A. Çelik y colaboradores [3], no observaron variaciones en los compuestos formados durante la nitruración iónica de un acero AISI 4140 según se incrementa el tiempo de tratamiento entre 1 y 10 h a

diferentes temperaturas, siendo la fase presente en todos los casos (γ-Fe₄N), mientras que S. W. Kurny y colaboradores [4], en un acero En40B observaron en la capa blanca la existencia de una transformación de nitruros ε-Fe₂₋₃N en γ-Fe₄N según se incrementa el tiempo de tratamiento.

Además, otros investigadores [5-7] observaron que en la superficie de la capa blanca de un acero API X65L nitrurado se producía la transformación opuesta (Fe₄N en Fe₂₋₃N) según se incrementa el tiempo de nitruración. Ellos determinaron la formación de una sub-capa de nitruro ε-Fe₂₋₃N a mayores tiempos de nitruración, e interpretaron que esta transformación era provocada por la acumulación de nitrógeno en la superficie, debido a que el coeficiente de difusión de N en la capa de compuestos es inferior frente al α-Fe.

Del análisis se desprende que es necesaria la realización de estudios que contribuyan al mejor entendimiento de la evolución de la capa de compuestos, según se empleen diferentes condiciones de proceso.

Se estudió la evolución microestructural y las características mecánicas de la capa nitrurada mediante microscopía óptica, electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), microanálisis (EPMA) y microdureza. La evolución topográfica y la rugosidad fueron estudiadas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y perfilometría, y se

discutieron los mecanismos asociados a los cambios topográficos producidos durante la nitruración.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La composición química del acero AISI 4140 empleado es la siguiente: (peso. %): C, 0.41; P, 0.014; S, 0.011; Mn, 0.82; Cr, 0.90; Mo, 0.17; Si, 0.30; Ni, 0.04; Fe, balance.

Una barra de acero fue templada desde 1113 K y revenida a 823 K durante 2 h, y finalmente enfriada en aire, resultando un material con una dureza final de 320 HV_{25gr}. Las muestras fueron maquinadas en discos de 45 mm de diámetro y 8 mm de espesor, luego fueron desbastadas hasta papel grado 600; algunas de ellas fueron pulidas con alumina 1 μm para el estudio topográfico. Después de la limpieza con acetona en un baño ultrasónico, los sustratos fueron situados dentro del reactor de nitruración por plasma DC-pulsado; los parámetros de proceso usados fueron los siguientes: tiempo: 1, 2, 4, 15, 20 y 28 h; tensión: 750 V, pulso on/off: 70–200 μs; densidad de corriente: 1,03 mA.cm⁻²; presión: 60 Pa; temperatura 773 K; atmósfera: 75% H₂ - 25%N₂. Las microestructuras fueron reveladas usando el reactivo nital 3% y fueron examinadas con un microscopio óptico Zeiss Axiotech y un microscopio electrónico de barrido Philips SEM 505. La microdureza fue determinada con un microdurómetro Vickers (Akashi, MVK-H2) usando una carga de 25 g. El espesor de la capa de compuestos fue determinado por SEM, y la profundidad de la zona de difusión fue obtenida de los valores de microdureza. Las mediciones de difracción de rayos X fueron realizadas en un difractómetro Philips PW 1810 usando radiación Co Kα. Las mediciones AFM fueron llevadas a cabo en el centro y borde de las muestras con un microscopio de fuerza atómica UltraObjective (Surface Imaging Systems GmbH) en modo no contacto, usando cantilevers de Si (NanoProbes GmbH) de constante de fuerza de 48 N/m. El contenido de C y N en la sección de las muestras fue determinado por microanálisis (EPMA). El equipo empleado fue un instrumento Cameca SX100 equipado con cinco espectrómetros dispersivos en longitud de onda.

3. RESULTADOS

3.1. Microdureza

La Figura 1 muestra los perfiles de microdureza de un acero AISI 4140 nitrurado por plasma DC-pulsado a 773 K durante 2, 15, y 28 h. Como se observa en la figura, cuando se incrementa el tiempo de proceso, la interfase capa/núcleo es menos pronunciada y el endurecimiento alcanza una mayor profundidad. La dureza en superficie alcanza un valor máximo para 2 h de tratamiento, y para mayores tiempos de tratamiento se obtienen valores menores. Este resultado puede ser explicado por la dependencia con el tiempo de la dispersión de los nitruros precipitados en la matriz.

[8]. Los precipitados con un cierto tamaño serán los más efectivos en obstruir el movimiento de las dislocaciones y en producir el máximo endurecimiento.

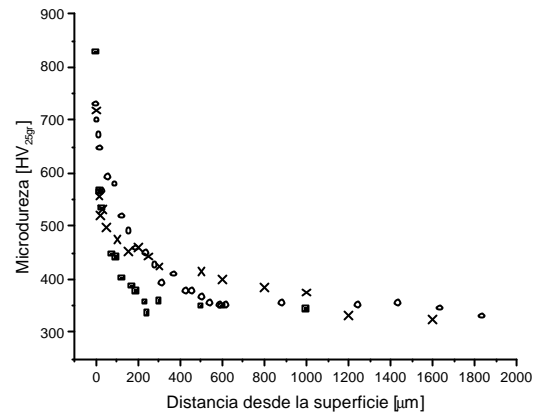


Figura 1. Perfiles de microdureza de muestras nitruradas por plasma DC-pulsado por (■) 2 h, (○) 15 h y (x) 28 h.

A mayores tiempos de proceso, las partículas precipitadas son más grandes en tamaño, llevando a una menor densidad de precipitados y así menor dureza. Por lo tanto, existe un óptimo tiempo de nitruración para el cual se obtiene el mayor valor de dureza de superficie

3.2. Microestructura

3.2.1. Capa de compuestos

La Figura 2 muestra una imagen SEM de la sección de la muestra nitrurada durante 4 h. En todas las probetas se observó una capa blanca continua y uniforme, la cual no ha sido atacada por el reactivo metalográfico nital. Debajo de esta capa se observa la microestructura correspondiente a la zona de difusión, donde el N se encuentra en solución o formando nitruros de elementos de aleación. El desarrollo de la capa blanca está determinado por la temperatura y tiempo de tratamiento, como también por el potencial de nitruración [8]. De la observación de las muestras nitruradas a diferentes tiempos se observa que el espesor de la capa blanca se incrementa según se incrementa el tiempo de nitruración. El espesor crece muy rápido para las primeras horas, pero después la velocidad de crecimiento disminuye. Este comportamiento tiene una considerable desviación respecto al crecimiento parabólico observado en la nitruración gaseosa [9], el cual puede ser explicado en términos del *sputtering* (pulverización catódica) que produce la eliminación de los nitruros formados [10], la denitruración [4] y el rol de la capa como una barrera para la formación de átomos libres de Fe [11]. Marciniak [12] propuso un modelo para explicar la evolución del espesor de la capa blanca con el tiempo.

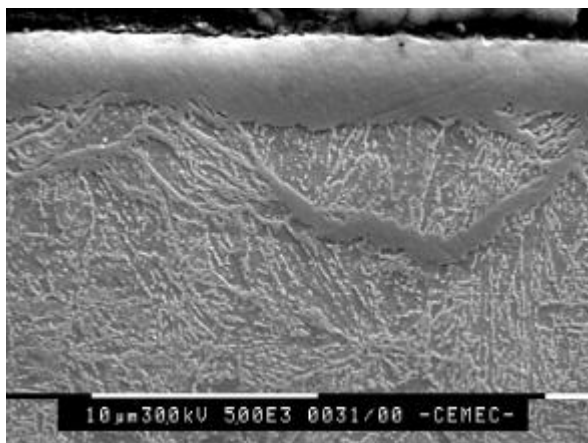


Figura 2. Micrografía SEM de un corte de una muestra de acero AISI 4140 nitrurado por plasma a 773 K durante 4 h.

En nuestro caso, la cinética de crecimiento para la capa de compuestos puede ser explicada por la siguiente ecuación:

$$T_h = a t^{1/2} + b t + c \quad (1)$$

donde T_h es el espesor de la capa de compuestos en [μm], a es el coeficiente de crecimiento por difusión en [$\mu\text{m h}^{-1/2}$], b es la velocidad de *sputtering* en [$\mu\text{m h}^{-1}$], y c es el espesor de capa de compuestos formado durante el *ramp-up time* en [μm] [13].

La tasa de *sputtering* (SR) depende de la presión de gas, voltaje de aceleración, densidad de corriente de descarga y el material a ser removido. Si consideramos que el SR permaneció constante durante el proceso, y que en nuestra experiencia la nitruración comenzó cuando las muestras alcanzaron la temperatura de proceso (773 K), debido a la presencia de calefactores auxiliares que posee el reactor, entonces $c = 0$ (no hay capa de compuestos a $t=0$). Si ajustamos los valores experimentales con la ecuación (1) obtenemos que $a = 2.278 \mu\text{m h}^{-1/2}$ y $b = -0.168 \mu\text{m h}^{-1}$.

Los difractogramas de las muestras indican que para tiempos de nitruración cortos la presencia de dos nitruros, $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ y $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$, mientras que para largos tiempos de nitruración (>15 h) solo se detecta la fase γ . Es bien conocido que las mejores características en ductilidad y fatiga se obtienen cuando la capa de compuestos consiste de solamente una fase, $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ o $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ [14]. La fase dual ($\gamma+\epsilon$) produce tensiones internas asociadas a la diferencia de estructuras cristalinas. Por tal motivo, se espera que las muestras tratadas por más de 15 h presenten una mejor performance ya que las mismas muestran una alta homogeneidad y una capa blanca consistente de una sola fase ($\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$).

Una variación de fases similar fue observada por Kurny y colaboradores [4] para un acero En40B. Sin embargo, Çelik y colaboradores [3], no observaron variaciones en la capa de compuestos durante la

nitruración iónica de un acero AISI 4140 para tratamientos entre 1 y 10 h a diferentes temperaturas, siendo la fase observada ($\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$). Otros investigadores [6, 7, 8] han observado que según se incrementa el tiempo de nitruración (0.5 a 28 h) de un acero API X65L, se observa en la superficie de la capa blanca la transformación opuesta ($\text{Fe}_4\text{N} \rightarrow \text{Fe}_{2-3}\text{N}$). Ellos encontraron la formación de una sub-capa $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ para largos tiempos de tratamiento, e interpretaron que esta transformación es una consecuencia de la acumulación de N en la capa de compuestos producida por el menor coeficiente de difusión del N en la capa blanca respecto a el sustrato ($\alpha\text{-Fe}$).

Dos factores influyen la cinética de la formación de la capa de compuestos durante la nitruración iónica: el SR [12,13] y la cantidad de C en el acero [8]. En nuestra investigación, la mayor cantidad de fase ϵ en el comienzo del proceso puede estar asociada a la cantidad de C en el acero, ya que el mismo estabiliza esta fase. La evolución ($\epsilon + \gamma$)? γ , podría ser una consecuencia del *sputtering* y/o generada por una transformación de fase ϵ ? γ . Si consideramos que para las primeras horas de proceso la capa de compuestos está dividida en dos subcapas, una capa superior rica en fase ϵ y una inferior rica en fase γ , el *sputtering* removerá la fase ϵ durante las primeras horas del proceso. Esta hipótesis es sostenida por Marciniak [12] y Sun [10], quienes mostraron la distribución de fases en función de la distancia desde la superficie teniendo en cuenta el efecto de *sputtering*.

Respecto a la evolución de la fase ($\epsilon + \gamma$)? γ debido a la transformación de fases ϵ ? γ , algunos investigadores [15] sugieren que esta podría ser el resultado de la difusión de C fuera del acero durante la nitruración, llevando a la decarburización de la superficie del acero y la desestabilización de la fase ϵ . En nuestro experimento este mecanismo no puede ser considerado debido a que los perfiles de C obtenidos mediante EPMA no muestran variaciones en la cantidad de C en la superficie de la muestra nitrurada a diferentes tiempos de procesamiento.

3.2.2. Zona de difusión

Como era esperado, los mayores valores de espesor de la zona de difusión se obtuvieron para los mayores tiempos de tratamiento. Si el ancho de la capa nitrurada está asociado a la zona de difusión d , entonces este puede ser estimado de los perfiles de microdureza a diferentes tiempos de tratamientos t (Fig.1). Se encontró una relación lineal entre d y $t^{1/2}$ (con un coeficiente de difusión efectivo de nitrógeno de $3.18 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y un *onset* c de 0.11 h), como era esperado para un proceso controlado por difusión.

3.3. Topografía

Mediante observaciones SEM y mediciones AFM en la región central de los sustratos se detectó una típica

morfología de marcas de pulido espaciadas regularmente.

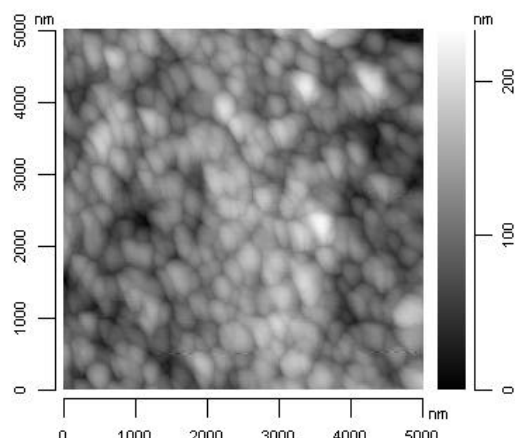


Figura 3. Imagen AFM de la superficie de un acero AISI 4140 después de la nitruración a 773 K por 1 h.

El valor de rugosidad media de la superficie determinado por AFM es de aproximadamente 14 nm con una máxima altura entre pico-valle de H_{pv} de 35 nm sobre el área medida de $25 \mu\text{m}^2$. La Figura 3 muestra una imagen AFM de la región central de una muestra nitrurada durante 1 h. Las marcas originales han desaparecido y la superficie aparece cubierta con pequeñas microformaciones. La rugosidad media se incrementa a 111 nm con $H_{pv} = 232$ nm después de la nitruración por 1 h. La nucleación y crecimiento de microformaciones en la superficie nitrurada está determinada por la intensidad relativa de *sputtering* y re-deposición [16,17]. El incremento del tiempo de nitruración produce un incremento de las microformaciones que comienzan a superponerse, dando como resultado grandes conos de diferentes morfologías de menor densidad de superficie. De la observación de la evolución de los parámetros de rugosidad determinados mediante perfilometría y AFM obtenidos en la región central de las muestras, se observa que la rugosidad de superficie aparentemente se incrementa con la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento.

3. CONCLUSIONES

- El espesor de la capa de compuestos no sigue una ley parabólica con el tiempo. Una ecuación ha sido derivada de acuerdo a los datos experimentales, que puede predecir el espesor bajo las condiciones de proceso investigadas.
- Cuando el tiempo de nitruración se incrementa, la capa de compuestos pasa de una fase dual $\{\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N} + \gamma\text{-Fe}_4\text{N}\}$ a una mono-fase $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$. Se espera que las muestras tratadas a largos tiempos de nitruración (>15 h) presentarán una mejor ductilidad y resistencia a la fatiga, debido a que las mismas muestran una alta homogeneidad consistiendo de solamente de una fase $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$.

- Se encontró una relación entre el espesor de la capa nitrurada y la raíz cuadrada del tiempo de nitruración, como fue esperado para un proceso controlado por difusión. El coeficiente de difusión efectivo de N determinado fue $3.18 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, de acuerdo a los datos experimentales.

- La dureza de superficie depende del tiempo de nitruración. Existe un incremento en las primeras dos horas, donde alcanza un máximo, y después disminuye debido al engrosamiento de los nitruros precipitados.

- Todos los parámetros de rugosidad se incrementan con el tiempo de nitruración. La velocidad de incremento es mayor durante las primeras horas de nitruración, que podría estar relacionada a la intensidad relativa de *sputtering* y re-deposición.

- El incremento del tiempo de nitruración produce un incremento de microformaciones produciendo grandes conos de menor densidad de superficie.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la colaboración recibida por Adolfo Rodrigo, Fernando Rodriguez y Fabian Alvarez de CNEA - CAC.

REFERENCIAS

- [1] B. Edenhofer, Heat Treat. Met. 1 (1974) 23.
- [2] T. Bell and Y. Sun, Surf. Eng. 6 (2) (1990) 133.
- [3] A. Çelik and S. Karadeniz, Surf. Coat. Technol. 80 (1996) 283.
- [4] S. W. Kurny, M. Mallya and M. Mohan Rao, J. Mater. Sci. Eng. 78 (1986) 95.
- [5] O. Bartier, Ph. D. Thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 1996.
- [6] M. A. Zampronio, O. Bartier, J. Lesage and P. E. V. Miranda, Mater. Manufact. Process. 10 (2) (1995) 315.
- [7] D. Chicot, O. Bartier, M. Zampronio, P.E.V. de Miranda and J. Lesage, Materiaux & Techniques N° 1-2 (1995).
- [8] Y. Sun and T. Bell, Mater. Sci. and Eng. A 140 (1991) 419.
- [9] K. Schwerdtfeger, P. Grieveson and E. T. Turkodogan, Trans. AIME 245 (1969) 2461.
- [10] Y. Sun and T. Bell, Mater. Sci. Eng. A 224 (1997) 33.
- [11] E. Metin, O.T. Inal, J. Mater. Sci. 22 (1987) 2783.
- [12] A. Marciniak, Surf. Eng. 1 (4) (1985) 283.
- [13] E. Rollinski and G. Sharp, J. Mater. Eng. Perform. 10 (4) (2001) 444.
- [14] L. Frenzhao, S.A. Plumb and H.C. Chold, Proc. of Heat Treatment of Materials, Vol.1, Budapest, 1986.
- [15] T. Lampe, S. Eisenberg and G. Laudien, Surf. Eng. 9 (1993) 69.
- [16] L. Pranevicius, C. Templier, J-P. Riviere, P. Méheust, L.L. Pranevicius and G. Abrasonis, Surf. Coat. Technol. 135 (2001) 250.
- [17] Y. Sun, N. Luo and T. Bell, Surf. Eng. 10 (4) (1994) 279.