



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL
Facultad Regional Concepción del Uruguay
INGENIERIA ELECTROMECHANICA

PROYECTO FINAL DE CARRERA
(P F C)

Estudio de las condiciones óptimas de nitruración iónica
para el acero AISI 420

Proyecto N°: PFC 1611-B

Autor: Regis, Matias Sebastián

Tutores: Ing. Charadía, Raúl
Dra. Dalibón, Eugenia

Dirección de Proyectos:
Ing. Puente, Gustavo
Ing. De Carli, Anibal

AÑO 2018

Resumen

Los aceros inoxidable son un grupo de aceros de alta aleación que poseen una buena resistencia a la corrosión en diferentes ambientes.

Esta característica se debe al contenido de cromo que tienen en su composición (superior al 10%), el cual forma una película delgada de óxido que lo aísla del ambiente agresivo, por lo cual estos aceros son muy utilizados en la industria alimenticia, petroquímica, médica, etc.

Estos aceros de acuerdo a su estructura se pueden clasificar en ferríticos, austeníticos y martensíticos. Estos últimos poseen buenas propiedades mecánicas y aceptable resistencia a la corrosión.

Para mejorar sus propiedades superficiales, pueden ser sometidos a tratamientos de modificación superficial asistidos por plasma. La nitruración iónica es una buena opción para incrementar la dureza superficial y resistencia al desgaste en estos aceros, sin disminuir la resistencia a la corrosión característica del material.

En este trabajo se realizaron diferentes ensayos de nitruración, analizando como afecta a la capa modificada la variación del tiempo y la temperatura de los mismos, sobre un único sustrato de acero inoxidable martensítico, el AISI 420.

De acuerdo a los resultados obtenidos, puede indicarse que con tratamientos de corta duración y mayor temperatura se obtienen valores similares de dureza y espesor de capa que en los tratamientos tradicionales. En cuanto al comportamiento a la corrosión y al desgaste, algunos de los tratamientos cortos de nitruración presentaron una mayor resistencia en ambas propiedades que los ensayos característicos de largo tiempo.

Abstract

Stainless steels are a group of high alloy steels that have good resistance corrosion in different environments. This characteristic is due to their chromium content (greater than 10%), which allow forming an oxide film that isolates it from the aggressive environment, so these steels are used in the food, petrochemical, and medical industry.

These steels can be subjected to plasma-assisted surface modification treatments in order to improve their surface properties. Plasma nitriding is a good technique to increase the surface hardness and wear resistance without affecting the corrosion resistance of the material.

In this work, nitriding was carried out in different conditions, the influence of the variation of process time and temperature on the nitrided layer formation for AISI 420 martensitic stainless steel was studied.

According to the results, it can be indicated that with treatments of short time and higher temperature, similar hardness and layer thickness values to the of traditional treatments can be obtained.

With respect to the corrosion and wear resistance, some of the short nitriding treatments showed better behavior than the long treatments.

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
1. INTRODUCCIÓN	6
1.1 PLANTEO DEL PROBLEMA	6
1.2 HIPÓTESIS	8
1.3 OBJETIVOS	8
1.4 METODOLOGÍA GENERAL	9
2. MARCO TEÓRICO	10
2.1 ACEROS INOXIDABLES	10
2.1.1 <i>Aceros inoxidables martensíticos</i>	11
2.1.1.1 Tratamiento térmico de los aceros inoxidables martensíticos	12
2.1.1.2 Acero inoxidable martensítico AISI 420	15
2.2 INGENIERÍA DE SUPERFICIES	17
2.2.1 <i>Tratamientos termoquímicos de difusión</i>	19
2.2.2 <i>Tratamientos superficiales asistidos por plasma</i>	22
2.2.2.1 Procesos termoquímicos de difusión asistidos por plasma.....	23
2.2.2.1.1 Nitruración iónica	25
2.3 RESUMEN DE ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	28
3. MATERIALES Y MÉTODOS	31
3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	31
3.1.1 <i>Equipo de nitruración</i>	31
3.1.2 <i>Preparación de las probetas</i>	40
3.1.3 <i>Ensayos de nitruración de las muestras</i>	41
3.1.4 <i>Ensayos posteriores a la nitruración</i>	42
3.1.4.1 Dureza superficial.....	42
3.1.4.2 Corte e inclusión de las muestras (Metalografía).....	43
3.1.4.3 Microscopía óptica	45

3.1.4.4 Difracción de rayos X – DRX	46
3.1.4.5 Espectroscopía óptica en descarga glow – GDOES.....	46
3.1.4.6 Dureza en profundidad	47
3.1.4.7 Corrosión.....	47
3.1.4.8 Desgaste.....	48
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	51
4.1 DUREZA Y MICROESTRUCTURA.....	51
4.1.1 Dureza superficial.....	51
4.1.2 Dureza en profundidad.....	52
4.1.3 Microscopía óptica	54
4.1.4 Modelo matemático.....	57
4.1.5 Difracción de rayos X - DRX	59
4.1.6 GDOES	60
4.2 DESGASTE	62
4.3 CORROSIÓN.....	68
5. CONCLUSIONES	78
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

1. Introducción

1.1 Planteo del problema

La industria moderna requiere constantemente una mejora en los materiales que constituyen diferentes piezas de las máquinas y herramientas. Esto se debe a que se necesita incrementar el tiempo de productividad de las máquinas, sin tener la necesidad de aumentar la frecuencia de los mantenimientos; lo cual trae consigo paradas de planta.

En la mayoría de los casos, no se pueden cambiar los materiales con los que están construidas las piezas, por lo cual, debe pensarse en realizar algún tipo de modificación en la superficie del material. Se habla de la superficie del material, debido a que es la región más expuesta a situaciones de desgaste, erosión, corrosión, etc.

Los aceros inoxidables son los más utilizados en las industrias que requieren piezas y materiales con una determinada resistencia a la corrosión.

Para cada aplicación, hay un tipo de acero inoxidable que se adapta mejor a las condiciones de trabajo. Cuando se requieren altas propiedades anticorrosivas, los aceros inoxidables austeníticos son los indicados por excelencia. Esta clase de aceros inoxidables, tienen la desventaja que poseen muy baja dureza; es aquí cuando aparece la aplicación de los aceros inoxidables martensíticos. Estos aceros son endurecibles por tratamiento térmico de temple y revenido. Se utilizan ampliamente en ejes, elementos de corte, para lo cual, es necesario lograr una alta dureza superficial, y una elevada resistencia al desgaste. Esto se puede lograr aplicándoles algún tipo de tratamiento de modificación superficial, posterior al tratamiento térmico.

Las técnicas asistidas por plasma son una buena alternativa para esto, debido a que se pueden manipular las variables del ensayo y así encontrar los parámetros que mejor se adecúen al tipo de acero.

La nitruración iónica es un tratamiento indicado para este tipo de acero, la cual produce el endurecimiento superficial del acero mediante la difusión de nitrógeno desde la superficie hacia el centro del material hasta las decenas de micrones.

Este tratamiento, si bien eleva la dureza del material, puede disminuir la resistencia a la corrosión propia del acero inoxidable, debido a que existe la posibilidad de que se formen nitruros de cromo. Al formarse estos nitruros, el cromo en solución se ve disminuido en la superficie del material, debido a que parte de éste se enlazó con el nitrógeno para formar el nitruro de cromo.

Si bien, la información que existe acerca de la nitruración iónica de aceros inoxidables austeníticos es muy abundante, actualmente no hay datos certeros acerca de los parámetros que mejor se adapten a los martensíticos, los cuales deben aportar una alta dureza y una aceptable resistencia a la corrosión. Por este motivo, se deben determinar qué variables tienen mayor preponderancia, tanto en la difusión del nitrógeno, como en la formación de nitruros.

1.2 Hipótesis

Es posible encontrar los parámetros de nitruración iónica que mejor se adecúen al acero inoxidable martensítico AISI 420, obteniendo la mayor resistencia al desgaste y dureza posible, sin disminuir la resistencia a la corrosión propia de este acero.

1.3 Objetivos

Objetivo general:

- Estudiar la influencia de distintos parámetros de la nitruración iónica en el acero AISI 420, en cuanto a la morfología de las capas modificadas y sus propiedades: dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión.

Objetivos específicos:

- Determinar la influencia de los parámetros, principalmente temperatura y tiempo, en el proceso de nitruración iónica.
- Describir las características de las capas nitruradas según la variación de los diferentes parámetros de ensayo.
- Estudiar la resistencia al desgaste a través de ensayos en una máquina de pin on disk, y definir los mecanismos de falla.
- Determinar la resistencia a la corrosión mediante ensayos de pasivación, y potencial de corrosión.

1.4 Metodología general

Las probetas a estudiar serán circulares de 1” de diámetro obtenidas por punzonado de una chapa de 2mm de espesor, las cuales son sometidas a un tratamiento térmico de temple y revenido para elevar la dureza base del material.

Después de haber pasado por el tratamiento térmico, las muestras llevan un acabado superficial lijado, hasta una granulometría 1000 de lija al agua. Con esto, se puede decir que las muestras están listas para la medición de dureza previa, y luego ser nitruradas. El valor de dureza previa obtenido nos indicará en que porcentaje se incrementó o no la dureza superficial del material luego del tratamiento de nitruración.

El proceso de nitruración, comienza con una etapa de sputtering, la cual es común para todas las condiciones de nitruración que se realicen. Luego se colocan los parámetros establecidos para la nitruración, como por ejemplo proporción de gases, corriente, temperatura, etc.

Una vez culminada la nitruración, se mide dureza superficial en todas las muestras. Luego se destinan algunas muestras al ensayo de desgaste de pin on disk (mecanismo bola-plano), otras a las pruebas de corrosión, y otras a la realización del perfil de dureza en profundidad con posterior obtención de micrografías ópticas. Para éstas dos últimas, las probetas deben ser cortadas y luego incluidas en una matriz de bakelita para luego realizar un “ataque” con un reactivo llamado Vilella, y así poder revelar las capas modificadas.

Una vez obtenidos los resultados se realiza un análisis de los mismos, y se elaboran conclusiones.

2. Marco teórico

2.1 Aceros inoxidables

Lo aceros inoxidables, poseen buenas propiedades anticorrosivas debido a que tienen un alto contenido de cromo (10% a 30%) en su composición química. Al ser un elemento reactivo, el cromo se combina con el oxígeno del aire y forma una película de óxido pasivante que lo aísla del medio agresivo.

Esta propiedad no se manifiesta en los aceros estructurales al bajo cromo y existe solo cuando el contenido de cromo en solución excede el 10%.

Esta capa de óxido protectora, es fina, no porosa, continua, insoluble, tenaz, y tiene la capacidad de autoregenerarse, en caso de ser dañada por abrasión o desgaste.

[1]

Los aceros inoxidables, al poseer una amplia gama de propiedades, tales como, elevada resistencia al desgaste, buena soldabilidad, durabilidad, buena resistencia a la corrosión, etc.; son los indicados para las diversas aplicaciones industriales que, por lo general, requieren la combinación de varias de las características antes mencionadas.

Para seleccionar un acero inoxidable, deben tenerse en cuenta ciertas condiciones específicas de la aplicación y el ambiente de la misma, como temperatura, PH, concentración del medio agresivo, etc. Cabe destacar que estas condiciones no se deben extrapolar a otras similares, ya que el desempeño del acero inoxidable no será el esperado. [1]

Los aceros inoxidables no son atacados por el ácido nítrico u otros ácidos oxidantes, sino más bien estos ácidos facilitan la formación de la película protectora. Por otra parte, estos aceros no resisten la presencia de ácidos reductores como el ácido

clorhídrico o fluorhídrico, y son atacados por las sales de ellos (cloruros, fluoruros, bromuros y yoduros).

Cuando los aceros inoxidableables sufren corrosión, ésta no es uniforme como en el caso de los aceros al carbono, sino que es localizada, por picaduras (pitting) o fisuras por corrosión bajo tensión.

Los aceros inoxidableables pueden ser clasificados en cinco familias diferentes: ferríticos, austeníticos, martensíticos, dúplex y endurecibles por precipitación. [2] En este trabajo se hará foco en los aceros inoxidableables martensíticos, principalmente en el AISI 420.

2.1.1 Aceros inoxidableables martensíticos

Los aceros inoxidableables martensíticos son una rama de los aceros inoxidableables, llamados simplemente al Cromo. Poseen un contenido de carbono entre 0,15% y 1,2%, y cromo entre 11,5% y 18%. Tienen estructura austenítica a elevada temperatura, que puede transformarse en martensita después de un tratamiento térmico de temple con enfriamiento en aire o aceite, elevando su dureza y resistencia al desgaste.

La resistencia a la corrosión de este tipo de aceros inoxidableables está asociada a su contenido de cromo y a su microestructura. Las aleaciones de mayor contenido de carbono exhiben una menor resistencia a la corrosión en condición de temple y revenido, debido a la mayor susceptibilidad a la precipitación de carburos de cromo que presentan estos materiales. En términos generales se puede decir que los aceros inoxidableables martensíticos presentan menor resistencia a la corrosión que las demás familias de aceros inoxidableables, pero tienen resistencia mecánica elevada.

Estos aceros son magnéticos, pueden trabajarse en frío y en caliente sin dificultad, especialmente con bajo contenido de carbono, pueden maquinarse satisfactoriamente, tienen buena tenacidad, y tienen una baja conductividad térmica. Algunos ejemplos son los tipos 403, 410, 414, 416, 418, 420, 420F, 431, 440A, 440B, 440C, 440F. Tienen como aplicaciones álabes de turbinas de vapor, válvulas, cuchillería, instrumentos quirúrgicos, cojinetes, rodillos, etc.

En este trabajo se estudiará en particular el proceso de nitruración iónica sobre el AISI 420.

2.1.1.1 Tratamiento térmico de los aceros inoxidables martensíticos

El tratamiento térmico de los aceros inoxidables martensíticos es esencialmente similar al de los aceros al C o de media aleación, donde la máxima dureza depende principalmente del contenido de Carbono. La principal diferencia es que el alto contenido de elementos aleantes que poseen estos aceros lentifica la transformación, y la templabilidad tan elevada hace que la máxima dureza se produzca por enfriamiento en aire, aún en el centro de espesores importantes. Estos aceros inoxidables son más sensibles a las fallas de tratamiento térmico que los aceros al Carbono de media aleación, de allí que los rechazos son muy elevados.

Cuando se requiere la utilización de un acero inoxidable martensítico, es porque se necesita además de una alta dureza, una aceptable resistencia a la corrosión, de lo contrario utilizaríamos sólo un acero de media aleación al carbono, sin gastar tanto dinero. Debido a esto, los procesos térmicos indicados están limitados a mantener la resistencia a la corrosión [3].

El tratamiento térmico de temple en estos aceros tiene las siguientes etapas:

- ✓ **Limpieza previa:** Para evitar contaminación, todas las piezas y dispositivos deben estar perfectamente limpios antes de ser introducidos en el horno para el tratamiento térmico.
- ✓ **Precalentamiento:** Para ser endurecidos, los aceros inoxidables martensíticos deben calentarse por encima del rango de transformación a temperaturas de 930°C a 1060°C.

La conductividad térmica de los aceros inoxidables es sensiblemente inferior a la de los aceros al carbono o de baja aleación, por lo tanto, los altos gradientes térmicos con la consecuencia de elevadas tensiones, pueden provocar fisuras en las piezas si el calentamiento es rápido. Para evitar estos problemas usualmente se recomienda el precalentamiento a 760-790°C con el tiempo suficiente para asegurar que todas las porciones alcancen la misma temperatura. Las piezas con grandes espesores a veces deben precalentarse a 540°C antes de llevarse a 790°C. Las clases de menores porcentajes de carbono requieren menos precalentamiento que los tipos con elevado carbono.

- ✓ **Austenizado:** La temperatura, tiempos de calentamiento y medios de temple se indican en la tabla 1. Cuando se desee la máxima resistencia mecánica y a la corrosión, el acero debería ser austenizado a la mayor temperatura del rango, tal como se observa en la figura 1. Las probetas corresponden a aceros inoxidables martensíticos de 0,15%C máx.

La dureza de temple de los diferentes grados martensíticos, aumenta con el incremento de la temperatura de austenización hasta los 980°C; después de esto decrece debido a la austenita retenida y ocasionalmente por la formación de ferrita.

Tabla 1. Procedimientos de temple y revenido de aceros inoxidable martensíticos, niveles de resistencia y durezas alcanzadas.

Tipo	Temp. de austenización, °C	Medio de temple	Temp de revenido, °C		Resistencia a la tracción (MPa)	HRC
			Min	Máx		
403, 410	930 a 1010	Aire o aceite	560 200	600 370	760 a 960 1100 a 1500	25 a 31 38 a 47
414	930 a 1050	Aire o aceite	600 230	650 370	760 a 960 1100 a 1500	25 a 31 38 a 49
416, 416Se	930 a 1010	aceite	560 230	600 370	760 a 960 1100 a 1500	25 a 31 35 a 45
420	980 a 1065	Aire o aceite	200	370	1550 a 1930	48 a 56

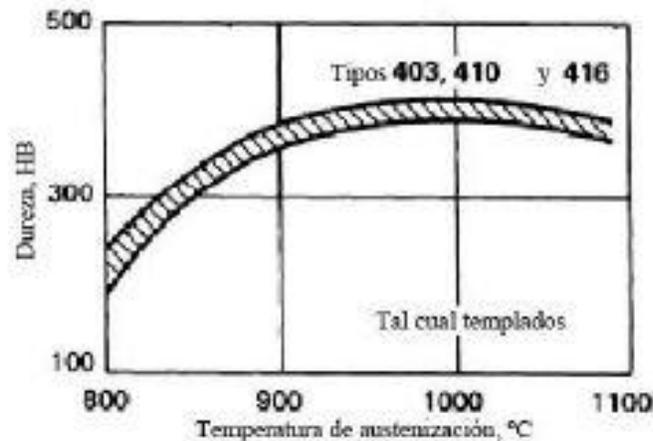


Figura 1. Efecto de la temperatura de austenización sobre la dureza tal cual templados.

- ✓ **Tiempo de calentamiento:** Los tiempos empleados en el endurecimiento de los aceros inoxidable martensíticos representan un compromiso entre el logro de la máxima disolución de los carburos de hierro y cromo para la máxima resistencia mecánica y a la corrosión, evitar la descarburización, el excesivo agrandamiento del grano, austenita retenida, fragilidad y fisuras de temple. Para espesores de 12mm o menores, se recomienda un tiempo de 30 a 60 minutos de calentamiento.

Para las demás piezas se debe aumentar 30 minutos por cada 25mm adicionales de espesor.

- ✓ **Temple:** A causa de su alta templabilidad, todos los aceros inoxidable martensíticos pueden ser templados en aire o en aceite. El temple en aceite garantiza la máxima resistencia a la corrosión y tenacidad en estas aleaciones. Con el temple en aire se puede disminuir la resistencia a la corrosión y la tenacidad especialmente en los tipos 414, 420, 431 y 440. En estos aceros pueden precipitar carburos en los bordes de grano cuando se enfrían lentamente piezas de espesores grandes.

Aunque es preferible el temple en aceite, puede requerirse el temple en aire para espesores grandes o complejos donde resulta difícil prevenir fisuras de temple y distorsión, debido a la diferencia del tiempo de enfriamiento de las diferentes regiones, siendo más rápido en la superficie que hacia el interior del material.

2.1.1.2 Acero inoxidable martensítico AISI 420

Con el fin de estandarizar la composición de los diferentes aceros que existen en el mercado, la Sociedad de Ingenieros en Automoción (SAE) y el Instituto Americano del Hierro y el Acero (AISI) han establecido métodos para identificar los diferentes tipos de acero. En el sistema de numeración de tres dígitos AISI, el primero indica el tipo general y los dos últimos dan el grado específico dentro del tipo.

La serie 400 fue la primera desarrollada industrialmente aplicada a la cuchillería, se la llama simplemente al cromo, está formada por aceros que en general contienen del 11,5% al 18% de cromo y del 0,15% al 1,2% de carbono, tienen estructura martensítica, son magnéticos, y endurecibles por tratamiento térmico.

El tipo 410 es el grado base de la serie, como se muestra en la figura 2, contiene del 11,5 al 13,5% de cromo y el 0,15% de carbono como máximo.

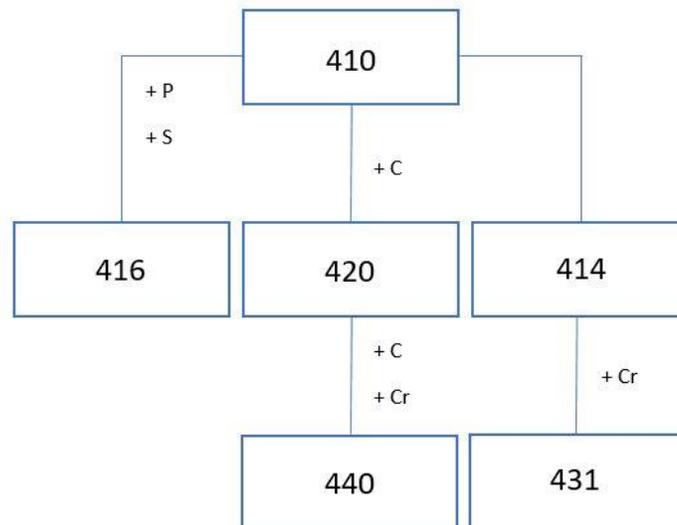


Figura 2. Clasificación de aceros inoxidables serie AISI 400

El AISI 420 es una modificación del 410, tiene una composición química de 84.921% Fe, 0.37%C, 0.36%Si, 0.75%Mn, 13,56%Cr, 0.035%P, 0.004%S.

Con el tratamiento térmico adecuado puede alcanzar una dureza de 50HRc. Resiste la oxidación debida al agua dulce, agentes naturales de la intemperie, no es apto para soldar sin previo calentamiento.

Entre sus aplicaciones se pueden destacar cuchillería, instrumental quirúrgico, ejes, resortes, y válvulas.

2.2 Ingeniería de superficies

El tratamiento de superficies como forma de protección de piezas frente a agentes externos es muy antiguo. Un caso frecuente, es el de la deposición de pinturas en la industria metalúrgica, el cual es un método de protección frente a la corrosión. Este simple proceso de pintado, es naturalmente un tratamiento superficial.

Las necesidades de tratamiento superficial, aparte de la protección contra la corrosión, pueden requerir otras características, tales como reducir el desgaste, el coeficiente de fricción, y aumentar la dureza. El desafío consiste entonces en diseñar un tratamiento con el fin de conferir a la superficie propiedades diferentes a las del material base. Un ejemplo claro es el de combinar en una pieza tenacidad y resistencia al desgaste, como se busca en árboles de levas, bielas, etc. Normalmente un material tenaz no posee una dureza elevada ni tampoco una gran resistencia al desgaste. Una solución a este caso es utilizar un material tenaz para la construcción de la pieza, y luego aportarle a la superficie las propiedades de dureza y resistencia al desgaste requeridas por la aplicación. A la tarea de diseñar un método o proceso de tratamiento superficial sobre un determinado material con el fin de dar a la superficie propiedades específicas, se la conoce como *Ingeniería de Superficies*. [4].

Los fenómenos de desgaste y corrosión son las causas más frecuentes del deterioro o rotura de las piezas de maquinarias en todas las industrias, lo que lleva a tener que realizar tareas de mantenimiento y/o paradas de producción más frecuentes.

Es por esto que surge la necesidad de incrementar la vida útil de las piezas a través de los diferentes métodos de tratamientos superficiales.

Una superficie puede ser alterada de dos formas fundamentales:

- Modificando las capas superficiales del material base.
- Depositando una capa de un determinado compuesto sobre la superficie del material base (recubrimientos).

A continuación, se presentan los diferentes métodos de tratamientos superficiales.

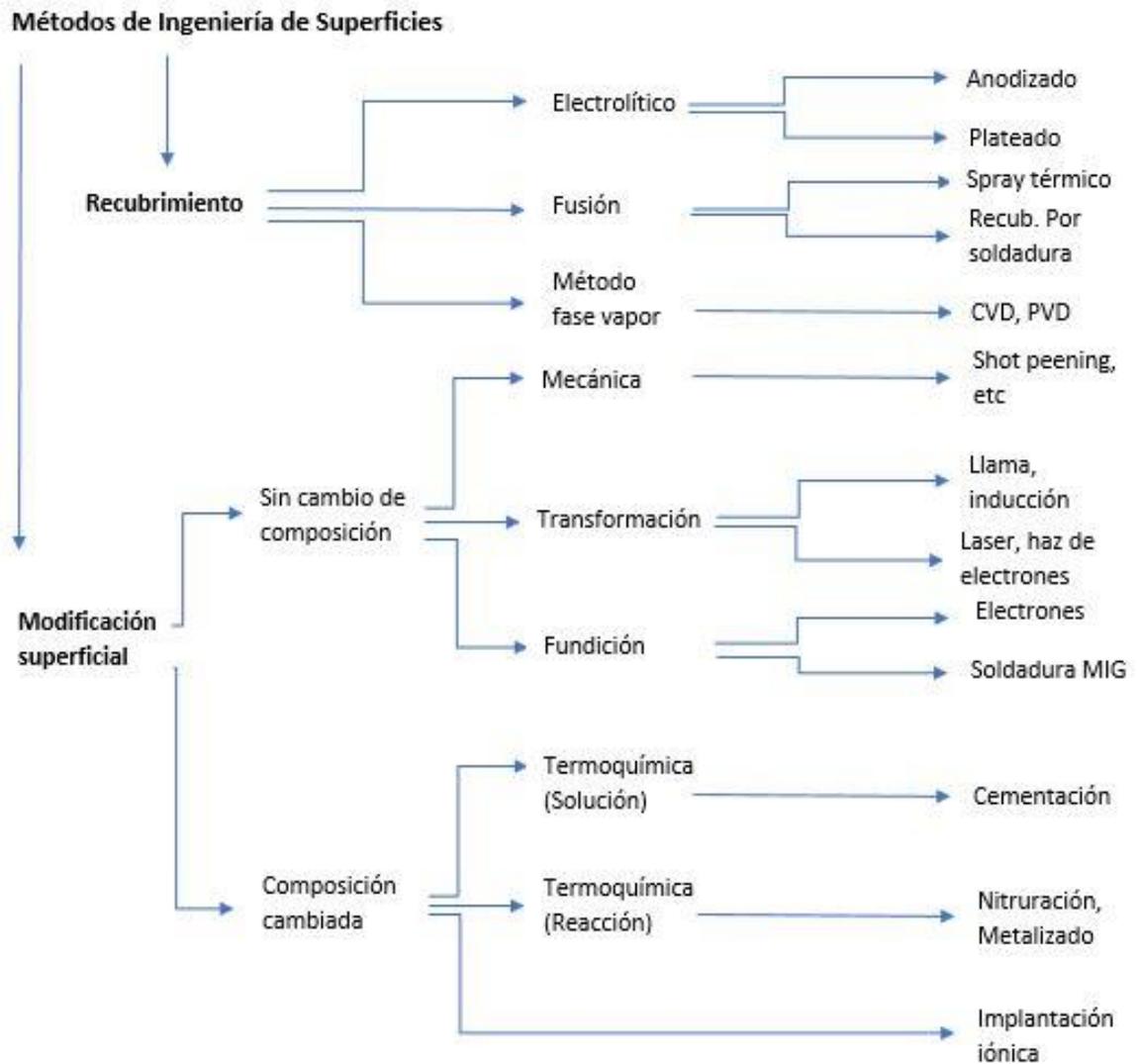


Figura 3. Métodos de ingeniería de superficies

2.2.1 Tratamientos termoquímicos de difusión

Son tratamientos de modificación de las capas superficiales del material mediante la difusión de distintos elementos que quedan en solución sólida o forman compuestos, entre estos pueden nombrarse la cementación, carbonitruración, nitrocarburation, nitruración, entre otros.

En todos los procesos de difusión, se producen tres etapas fundamentales:

- **Disociación:** es el proceso por el cual se separan los átomos del elemento que se va a difundir.
- **Adsorción:** en esta etapa, el material adsorbe los átomos del elemento activo bajo el efecto de la agitación térmica.
- **Difusión:** es el proceso de migración de átomos dentro de los materiales y como éstos son más pequeños, pueden difundirse intersticialmente formando una solución sólida intersticial.

La descripción matemática de la difusión, está basada en las Leyes de Fick. La primera ley de Fick obtenida para la difusión estacionaria, cuando la concentración del elemento difusor no depende del tiempo, tiene la forma:

$$I = -D(\partial c / \partial x)$$

Demuestra que el flujo de la sustancia difusora durante la difusión estacionaria es proporcional al gradiente de concentración, y está dirigido hacia la disminución de la concentración y D es el coeficiente de difusión que caracteriza la velocidad de difusión, depende de la temperatura, de la naturaleza de la sustancia difusora y del sustrato.

Si la concentración cambia con el tiempo, se emplea la ecuación de difusión que refleja la variación de la concentración por unidad de tiempo en un punto determinado de la zona difusiva. Con esto queda definida la segunda ley de Fick, la cual se expresa como:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Para la solución unívoca de esta ecuación en derivadas parciales es indispensable fijar las condiciones iniciales y de frontera a las que deben satisfacer la concentración del elemento difundidor. [5]

En la práctica una solución es la de sólido semiinfinito cuya concentración superficial se mantiene constante (una barra de longitud L se considera semiinfinita si cumple con: $L > 10Dt$). Antes de la difusión, todos los átomos de soluto están uniformemente distribuidos en el sólido a concentración c_0 . El valor de x en la superficie es cero y aumenta con la distancia dentro del sólido. El tiempo se toma igual a cero en el instante inmediatamente antes de empezar la difusión.

Estas condiciones límites son:

$$\text{Para } t = 0, \quad c = c_0 \quad \text{a } 0 \leq x \leq \infty$$

$$\text{Para } t > 0, \quad c = c_s \quad (\text{La concentración superficial constante}) \quad x = 0$$

$$c = c_0 \quad \text{a } x = \infty$$

Aplicando las condiciones límites a la segunda ley de Fick se obtiene la siguiente solución:

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 1 - f_{err} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

Donde c_x representa la concentración a la distancia x después del tiempo t , la expresión $f_{err}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ es la función error gaussiana. Los parámetros de concentración que aparecen en la ecuación anterior están representados en la siguiente figura con un perfil de concentración a un determinado tiempo.

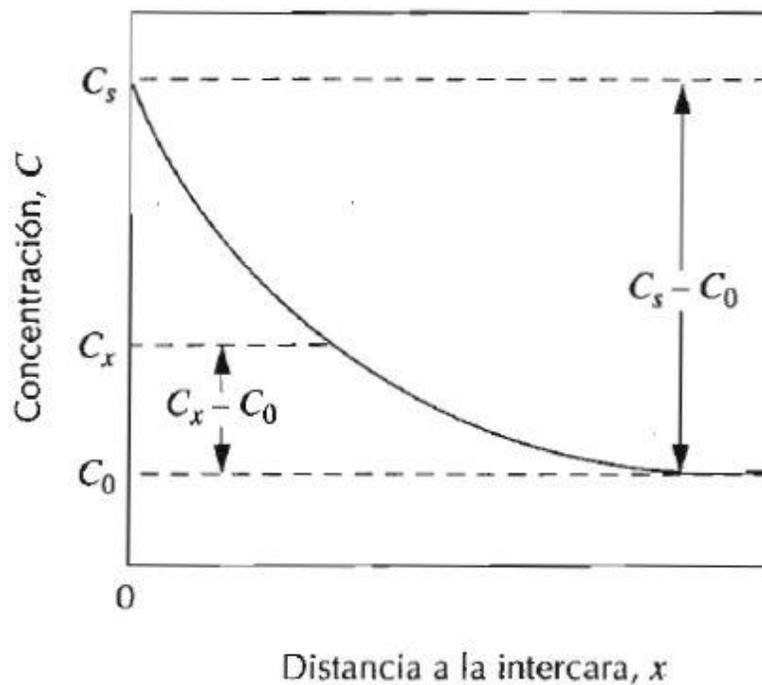


Figura 4 – Perfil de concentración teórico

Esta ecuación demuestra la relación entre concentración, posición y tiempo siempre que c_x se pueda determinar en un tiempo y en una posición fijos, y sean conocidos los parámetros c_0 , c_s y D .

Existen distintos factores que influyen en el proceso de difusión, por ejemplo, la temperatura. La dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura cumple la siguiente relación:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right)$$

donde:

D_0 = factor de frecuencia independiente de la temperatura

Q_d = energía de activación para la difusión

R = constante de los gases

T = temperatura absoluta

2.2.2 Tratamientos superficiales asistidos por plasma

Estas técnicas modifican las propiedades de los materiales a través de un tipo especial de gas ionizado. La utilización del plasma en los tratamientos superficiales presenta dos características fundamentales:

- **Bombardeo iónico:** Tiene como fin la limpieza del sustrato antes y durante de deposición, aporte de energía térmica que aumenta la movilidad de las especies depositadas y favorece su difusión, influye en la solidez del recubrimiento y mejora su adherencia.
- **Activación de las especies:** Debido al estado de no equilibrio termodinámico, aunque la temperatura de los iones se mantenga baja, los electrones al tener menor masa tienen velocidad, temperatura y alta energía, y por colisiones con otras especies favorecen las reacciones químicas que de otro modo requerirán elevadas temperaturas.

Dentro de las ventajas que presentan los procesos asistidos por plasma se pueden destacar [6]:

- Control de proceso de deposición mediante parámetros eléctricos e hidrodinámicos.
- Menores temperaturas de proceso y en consecuencia el aumento en la cantidad de materiales tratables.
- Menor tiempo de proceso, lo que lleva a un ahorro de energía.
- Ausencia de residuos durante y luego del ensayo, por lo que son técnicas inocuas para el medio ambiente.

2.2.2.1 Procesos termoquímicos de difusión asistidos por plasma

En estos procesos se encuentran los diferentes tratamientos que modifican las capas superficiales del material mediante la difusión de elementos transportados por el plasma como carbono, nitrógeno, oxígeno y boro que quedarán en solución sólida o formarán compuestos, sin que se afecten sus propiedades estructurales, produciendo un cambio en la composición química de la superficie.

La configuración eléctrica para estos procesos es de tipo diodo, donde la pieza a tratar se coloca en el cátodo, o bien la pieza actúa como él, y enfrente se encuentra un ánodo colocado con potencial a tierra. El cátodo está conectado a potencial negativo, así de esta manera, los iones del plasma son atraídos por él. El plasma se genera en un reactor a baja presión en una mezcla de gases puros (N_2 , H_2 , Ar, CO_2 , CH_4) mediante la aplicación de una diferencia de potencial, que, transcurridos unos pocos segundos, la descarga se enciende y el plasma es visible a simple vista, cubriendo las superficies a tratar [7].

El calentamiento de la pieza se produce por efecto joule, debido a la circulación de corriente por la pieza y el impacto de los iones sobre la superficie de la misma. Además de este aporte de calor, se puede agregar una resistencia calefactora.

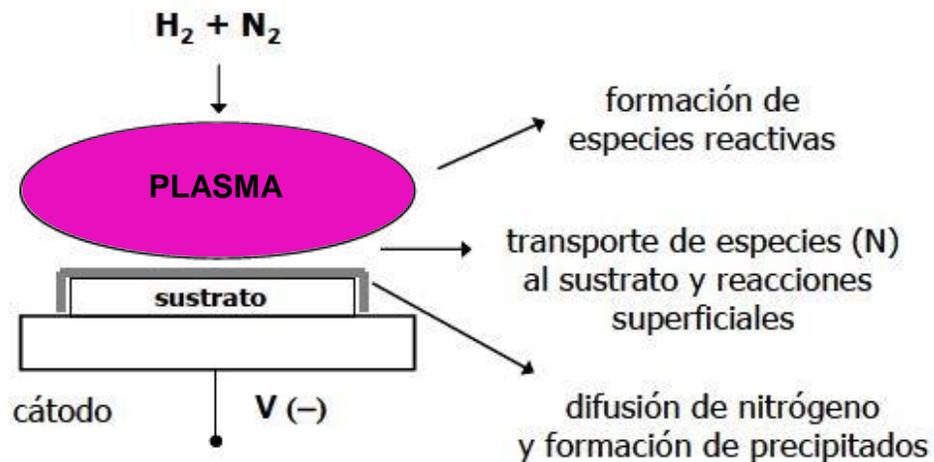


Figura 5. Esquema del proceso termoquímico asistido por plasma

Como se puede observar en la figura 5, en el proceso se pueden identificar tres etapas fundamentales: Disociación de los elementos que permite la formación de las especies activas, luego se produce la adsorción de estas especies al sustrato, y finalmente se produce la difusión de las mismas en el sustrato y la formación de compuestos.

Las variables que controlan el proceso y determinan los resultados son: porcentajes de gases, presión de trabajo, tensión aplicada, frecuencia, densidad de corriente, tiempo de proceso, y temperatura de trabajo.

2.2.2.1.1 Nitruración iónica

Es un método de endurecimiento superficial que utiliza la tecnología asistida por plasma para difundir nitrógeno elemental en las piezas metálicas.

El gas de trabajo es una mezcla de H_2-N_2 , algunos utilizan también NH_3 , y el objetivo es introducir N al material proveniente de las distintas especies activas que se producen en el plasma, como, por ejemplo: N^+ (ion nitrógeno), N_2^+ (nitrógeno molecular ionizado). Estas especies activas son aceleradas por el campo eléctrico hacia el cátodo que se encuentra a potencial negativo, los iones colisionan con las moléculas del gas, pierden su carga positiva y alcanzan la superficie de la pieza como átomos N y se difunden por temperatura hacia el interior del material siempre que exista un gradiente de composición química.

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

En un acero de baja o media aleación, la superficie endurecida por nitruración consta de dos zonas bien diferenciadas: una es la capa de compuestos, también conocida como capa blanca por el color que presenta al ser observada en el microscopio luego del ataque con el ácido reactivo. Está formada por dos fases conocidas como γ' que son nitruros del tipo Fe_4N y ϵ que son nitruros del tipo $Fe_{2,3}N$. La concentración de cada fase depende de la composición química del acero, primariamente de la concentración de carbono y del potencial de nitrógeno. Mientras más alto sea el contenido de carbono, más crece la fase ϵ .

Esta capa de compuestos presenta una dureza muy superior a la del material base, aportando una gran resistencia al desgaste, aunque también puede ser frágil y desprenderse en determinadas condiciones de servicio.

Inmediatamente de la zona de compuestos, se encuentra la zona de difusión formada por precipitados de nitruros de los aleantes (Al, Cr, V, W) en una matriz de hierro donde también hay nitrógeno en solución [7].

El espesor de la zona de difusión depende del gradiente de concentración de nitrógeno, relación tiempo-temperatura y la composición química del material, no tiene una interfase brusca con el material base, sino que es un área donde la dureza va decreciendo progresivamente hasta alcanzar la dureza del material base (núcleo).

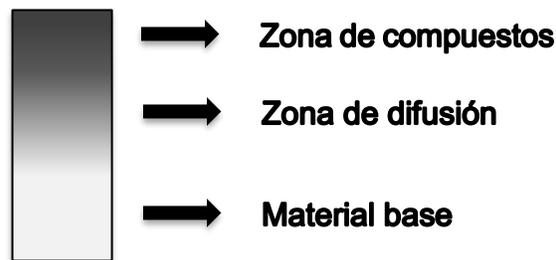


Figura 6. Características de la zona nitrurada.

Si bien se pueden nitrurar diferentes aceros, para obtener resultados óptimos se debe tener en cuenta la composición del material y si es necesario un tratamiento térmico previo, las condiciones del mismo.

Las ventajas que se pueden destacar de la nitruración iónica respecto a la tradicional son las siguientes:

- Se puede aplicar a bajas temperaturas.
- Debido a las bajas temperaturas es aplicable en un rango más amplio de materiales.
- Se puede aplicar en forma parcial en una pieza utilizando una máscara metálica.
- Es la única técnica aplicable en aceros inoxidable que permite mantener las propiedades anticorrosivas.
- EL control preciso de los parámetros permite encontrar el ensayo adecuado para cada tipo de acero.
- Como el plasma puede penetrar en ranuras, agujeros o copiar geometrías complejas, permite obtener capas modificadas homogéneas y uniformes.

En el caso de la nitruración de aceros inoxidable, la capa nitrurada no está formada por una capa de compuestos como en el caso de los aceros de media aleación antes mencionados, sino que está constituida por una solución sólida supersaturada de nitrógeno retenido dentro de la estructura cristalina del acero, seguida de una zona de difusión que corresponde a una región de nitrógeno en solución con menor concentración que la anterior. Dependiendo de las condiciones de proceso pueden precipitar los nitruros Fe_4N y $Fe_{2,3}N$, incluso en algunos casos se produce la precipitación no deseada de nitruros de cromo (CrN). Estos disminuyen la cantidad de cromo en solución lo que impide que se vuelva a formar la capa de óxido pasivante en la superficie del acero, trayendo como consecuencia una pérdida en la resistencia a la corrosión.

En este tipo de materiales, es muy conveniente utilizar la nitruración asistida por plasma dado que además de permitir operar a temperaturas más bajas que la nitruración tradicional, permite realizar un proceso de sputtering previo a la nitruración en un plasma

de hidrógeno y argón, que sirve para remover la capa de óxido pasivante propia del acero inoxidable, permitiendo la posterior difusión de nitrógeno en el material, y además remover cualquier tipo de contaminantes que se encuentren en la superficie del mismo. Esta mezcla de gases combina las propiedades de remoción mecánica del ion argón y el efecto químico reductor del hidrógeno [8].

2.3 Resumen de antecedentes bibliográficos

Los aceros inoxidables martensíticos son comúnmente usados para la fabricación de componentes que requieren buenas propiedades mecánicas y moderada resistencia a la corrosión, como por ejemplo herramientas de corte, válvulas, cuchillería y engranajes. Para estas aplicaciones, incrementar la dureza superficial y la resistencia al desgaste por medio de la nitruración asistida por plasma puede ser beneficiosa para mejorar la performance e incrementar la vida útil de las piezas [9].

Algunos estudios han sido llevados a cabo con respecto al efecto de la nitruración en los aceros inoxidables martensíticos. Alphonsa et al. [10] y Pinedo y Monteiro [11] han investigado las microestructuras de los aceros inoxidables martensíticos AISI 420. Marchev et al. [12] han mostrado que la nitruración por plasma es efectiva en el mejoramiento de las propiedades tribológicas de los aceros inoxidables martensíticos AISI 410 y 420 bajo diferentes condiciones de ensayos. Kim et al. estudió la microestructura de un acero AISI 420 nitrurado por plasma RF y encontró que cuando la nitruración se realiza a una temperatura inferior a la cual el nitruro de cromo se forma, la capa nitrurada retiene su estructura martensítica, pero con un parámetro de red mayor que se denomina “martensita expandida” [12]. En este tipo de aceros incluso a baja temperatura se ha detectado la precipitación de nitruros de hierro γ' - Fe₄N y ϵ - Fe₂₋₃N.

La capa nitrurada presenta una zona de mayor concentración de nitrógeno cercana a la superficie (la incorporación de nitrógeno en la (matriz) martensita genera tensiones de compresión) [13], seguida por una zona de difusión con una concentración decreciente, la cual se corresponde con el perfil de dureza en profundidad.

Varios estudios han demostrado que los aceros inoxidable martensíticos pueden ser nitrurados para mejorar su resistencia al desgaste. Su mejoramiento es el resultado de la combinación de la microestructura y la mayor dureza superficial de la capa nitrurada que imparte mayor resistencia a la deformación plástica. [14] En ensayos más severos como los de erosión, además de las propiedades de las capas nitruradas anteriormente mencionadas, las altas tensiones residuales compresivas mejoran su resistencia en este tipo de mecanismo de desgaste. [15]

Con respecto a la resistencia a la corrosión, existe poca información en la literatura acerca del efecto que produce la nitruración sobre la misma.

Li y Bell demostraron que el mejoramiento en la resistencia a la corrosión fue atribuido a la formación de una capa de compuestos en la superficie del acero inoxidable martensítico AISI 410, formada mayoritariamente por nitruros de hierro, que protege al material base del ataque corrosivo, tanto en ensayos de inmersión como electroquímicos [16], incluso cuando la nitruración se llevó a cabo a alta temperatura, precipitando CrN en baja proporción comparado con los FeN. En cambio, Corengia et al. demostraron que el acero inoxidable martensítico nitrurado por plasma a baja temperatura, presentó menor densidad de corriente de corrosión y mayor potencial de corrosión debido a la formación de una capa compuesta principalmente por martensita expandida por nitrógeno, con una incipiente precipitación de nitruros de hierro del tipo Fe₄N. Cuando la nitruración se llevó a cabo a alta temperatura se redujo la resistencia a la corrosión debido a la precipitación de CrN, los cuales reducen la cantidad de cromo en solución, el cual permite la formación

del óxido pasivante característico de los aceros inoxidable [17]. Xi et al. reportaron que el acero inoxidable martensítico nitrurado a baja temperatura presentó buena resistencia a la corrosión debido al efecto combinado del cromo en solución, la presencia de martensita expandida y del nitruro $Fe_{2-3}N$, el cual resulta químicamente estable. Cuando se aumenta la temperatura del tratamiento, la resistencia a la corrosión se ve disminuida [18].

Todos estos estudios anteriores fueron realizados con tiempos de nitruración tradicionales que varían entre 10 y 20hs de duración.

Se han publicado algunos trabajos donde se estudió el proceso de nitruración de corta duración. L. Ferreira et al. estudiaron tratamientos cortos de nitruración en aceros inoxidables martensíticos con diferente composición a diversas temperaturas y alto porcentaje de nitrógeno. En estas condiciones, sólo en los tratamientos llevados a cabo a alta temperatura se obtuvo una capa nitrurada de mayor espesor, pero con una considerable precipitación de CrN que afectan el comportamiento a la corrosión [19].

Además de los tratamientos tradicionales de nitruración asistida por plasma por descarga DC pulsada donde las piezas están sometidas a altos potenciales catódicos, y el plasma actúa directamente sobre la superficie de los componentes, se han desarrollado tratamientos cortos mediante la técnica de ASPN cuyas siglas significan active screen plasma nitriding, en la cual los componentes a tratar se encuentran a un potencial flotante o a un pequeño potencial catódico. Una configuración eléctrica permite que el plasma se forme principalmente en la superficie de la “jaula metálica” y no sobre los componentes a tratar. De Sousa et al. observó homogeneidad de la dureza en las capas modificadas de los aceros inoxidables martensíticos nitrurados por ASPN, sin la formación de anillos de erosión característicos de la nitruración asistida por plasma convencional debido a los efectos de borde. Dichos autores, obtuvieron buena resistencia al desgaste y a la corrosión cuando el acero inoxidable martensítico fue nitrurado a baja

temperatura y corto tiempo (440°C y 6hs) debido a la formación de martensita expandida y $Fe_{2-3}N$. Cuando el mismo tratamiento fue llevado a mayor temperatura se obtuvo una capa de mayor espesor, pero sin embargo precipitaron CrN, y se formaron micro “cracks” en la capa nitrurada y el acero presentó baja resistencia a la corrosión [20].

3. Materiales y métodos

3.1 Descripción del proceso

3.1.1 Equipo de nitruración

El equipo de nitruración consiste en un reactor de acero inoxidable, con equipos auxiliares como generador de vacío, sistema de calefacción, sistema de potencia, aporte de gases, controlador, y diferentes sistemas de medición de los anteriores.

Reactor: es una cámara de acero inoxidable cilíndrica de 32cm de diámetro y 50cm de altura. El exterior del reactor es una campana de acero inoxidable, la cual es izada por un sistema de contrapesos para poder colocar las probetas dentro de él.

En esta campana, se encuentra la entrada de gases, succión de la bomba, el sistema de medición de vacío, y un visor de vidrio en la parte superior de la misma.

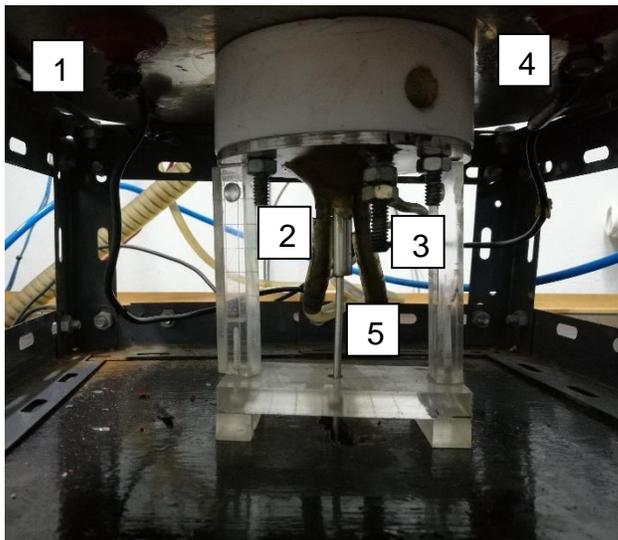
En el interior del reactor, en la parte central, se encuentra un electrodo circular, el cual posee 6 cavidades donde se alojan las probetas a tratar. Este electrodo está roscado a una barra de 25mm la cual está a potencial de cátodo y denominamos vela.

Este electrodo está rodeado por el sistema de calefacción y por encima de él hay una chapa anular concéntrica, la cual hace de ánodo.

El sellado de la campana y la base del reactor se realiza por medio del vacío a través de O´rings.



Figura 7 – Campana del reactor



Referencia	Parte
1	Conexión resistencia calefactora
2	Sist. refrigeración
3	Conex. Vela (cátodo)
4	Conex. ánodo
5	Termocupla

Figura 8 – Base del reactor y conexiones

Sistema de vacío: consta de una bomba de desplazamiento positivo de paletas rotativas, con una capacidad de 10^{-3} mbar, un vacuómetro pirani con dos cabezales para distintas escalas.



Figura 9 – Bomba de vacío

Sistema de calefacción: el aporte de calor está dado por una resistencia espiralada concéntrica con el electrodo. La fuente de potencia que la alimenta es un transformador de 220V en la parte de alta tensión, y con 5 salidas diferentes de tensión para realizar un escalonamiento de temperaturas, comandado por un selector de 5 posiciones. La tensión de salida es rectificadora por un puente de diodos.

La temperatura es medida con una termocupla tipo K envainada, la cual está alojada en el interior de la vela. Esta termocupla envía la señal de salida a un controlador PID el cual a través de contactores realiza la conexión y desconexión de la alimentación de tensión a la resistencia.

Sistema de refrigeración: internamente, hay un circuito abierto de circulación de agua de muy poco caudal, suficiente para mantener la vela refrigerada y no se dañen los O-rings que producen el sello de la vela.

Externamente se refrigera la base del reactor con un ventilador, con el fin de que no se deforme el O´ring que sella la campana con la base del reactor, producto de la alta temperatura.

Sistema de ingreso y medición de flujo de gases: el equipo está preparado para operar hasta con 3 gases a la vez, aunque en la nitruración sólo se utilizan mezclas de 2 gases a la vez, hidrógeno-argón, y nitrógeno-hidrógeno.

Los gases se encuentran en tubos, los cuales cuentan con sus correspondientes reguladores de presión.

Los gases de alta pureza son transportados desde los tubos hacia el exterior del reactor a través de caños de cobre de ¼” de diámetro.

La siguiente figura muestra el esquema hidrodinámico.

El control de los gases de ingreso se realiza a través de flujómetros de columna y caudalímetros digitales.

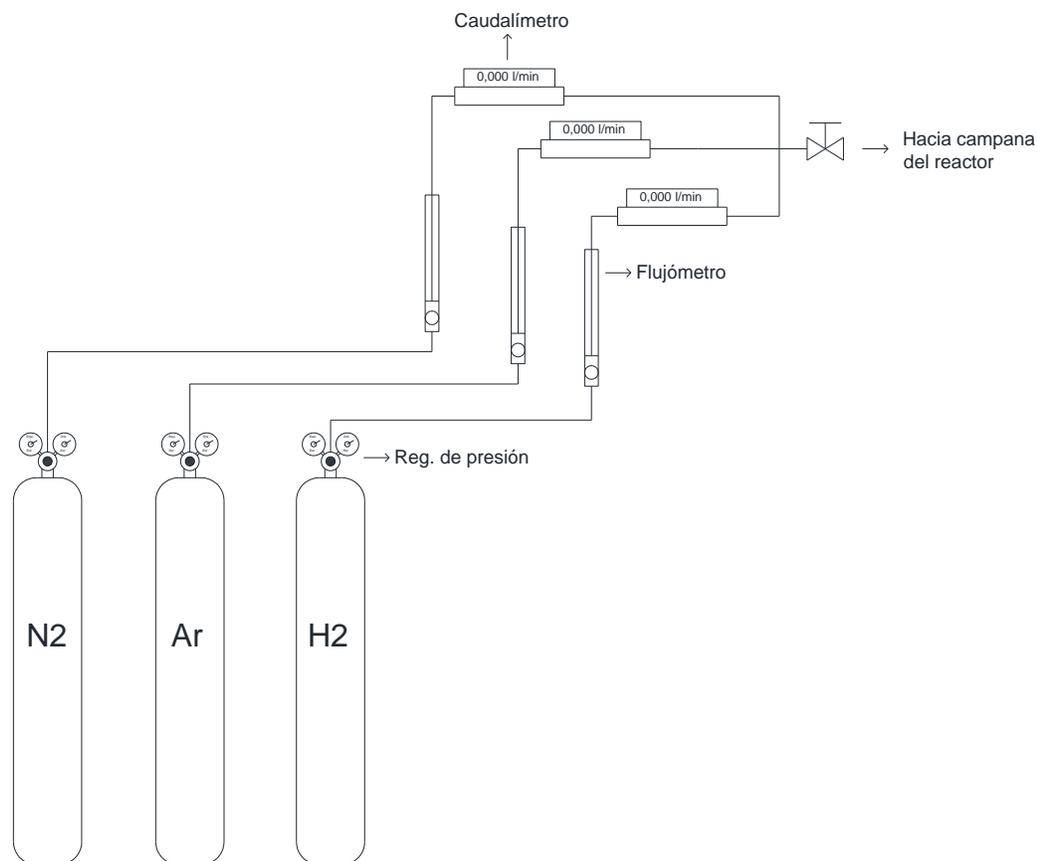


Figura 10 – Esquema de gases

Sistema de potencia y control de onda: Esta compuesto por una fuente elevadora de tensión, la cual en la parte de baja tensión está comandada por un variador de tensión y en la salida se encuentra un circuito rectificador a Vdc. Aguas debajo de esta fuente, se encuentra conectado en serie un variador de frecuencia y recortador de onda, el cual envía una señal a un transistor, y éste es el que realiza la acción on-off directamente sobre el circuito eléctrico. Luego de este transistor, se encuentra conectado el cátodo del reactor.

Sobre la otra rama del circuito serie (+), se encuentra una resistencia y luego el ánodo del reactor. Ésta resistencia, denominada “resistencia de carga” tiene la función de limitar la corriente, ya que, una vez generado el plasma, entre ánodo y cátodo se produce un cortocircuito.



Figura 11 – Tablero de mando

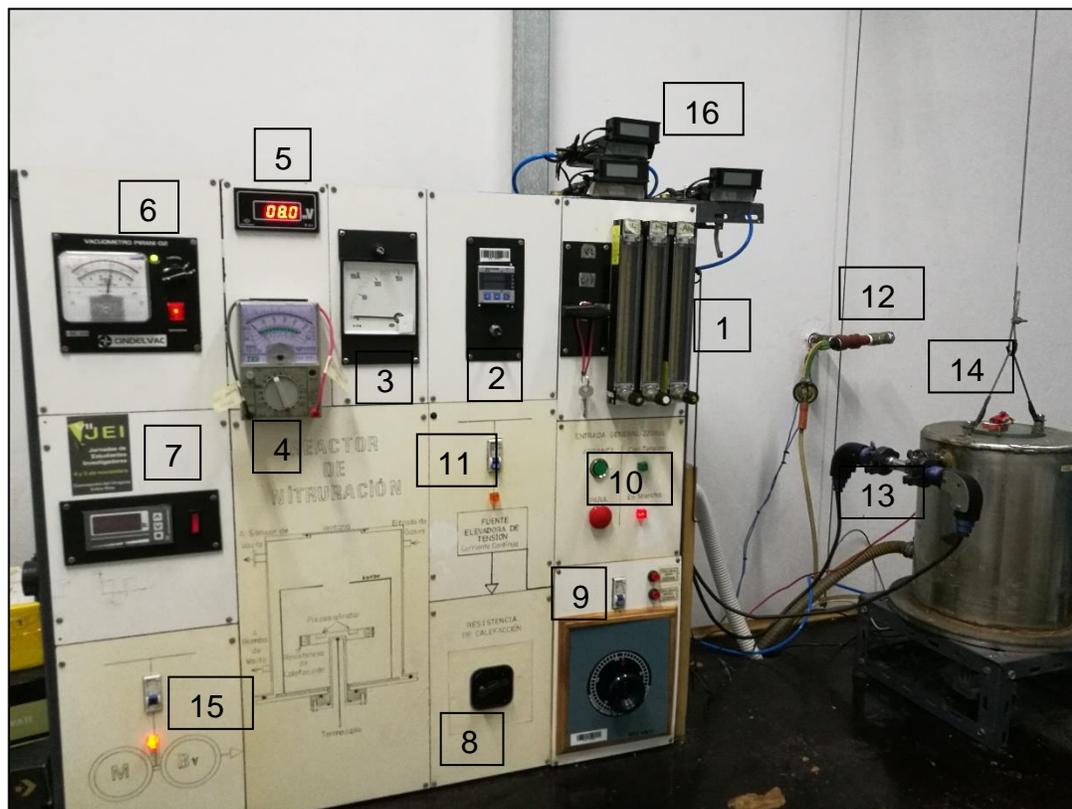


Figura 12 – Equipo de nitruración completo

Referencia	Nombre	Referencia	Nombre
1	Flujómetros	9	Variac
2	Indicador de temp.	10	On-Off
3	Miliamperímetro	11	Termomagnética p/transformador
4	Voltímetro	12	Agua p/ refrigeración
5	Milivoltímetro (indica vacío)	13	Cabezales p/ medición de vacío
6	Vacuómetro	14	Campana
7	Variador de frecuencia	15	Termomagnética p/ bomba de vacío
8	Selector de resist. calefactora	16	Medidores de flujo másico.

3.1.2 Preparación de las probetas

Punzonado: las muestras se obtienen de una chapa de acero AISI 420 de 2mm de espesor. El corte de las mismas se produce por punzonado hidráulico, y tienen un diámetro de 1”.

Luego de esto, las probetas son llevadas a una prensa hidráulica para eliminar el efecto de concavidad producido por el punzonado.

Tratamiento térmico: las probetas son precalentadas a 850 °C durante 15 minutos, luego son austenizadas a 1020°C durante 30 minutos. Ambas etapas se realizan en la misma mufla en una atmósfera de argón para evitar cualquier efecto de oxidación.

El templado se realiza en aire agitado por un ventilador. Una vez templadas las muestras, se realizan 2 revenidos a 400°C durante 2 horas, el primero, inmediato al temple y enfriado en aire agitado (para transformar parte de la austenita retenida en el temple anterior) y el segundo sólo en aire, para generar un revenido de la martensita formada en el 1 revenido.

Lijado: la cara a tratar de las muestras es lijada manualmente en un banco de 6 lijas al agua en granulometría creciente, comenzando desde una lija 120 hasta una lija 1000.

3.1.3 Ensayos de nitruración de las muestras

Se realizaron diferentes ensayos de nitruración en la empresa IONAR S.A, variando los parámetros tiempo y temperatura.

En la tabla 2 se muestran los distintos ensayos:

Tabla 2. Ensayos de nitruración

Muestra	Tiempo [Hs]	Temperatura [°C]
390-5	5	390
390-10	10	390
420-5	5	420
420-10	10	420
410-5	5	410

Todos los ensayos se realizaron en condiciones de intensidad de corriente, mezcla de gases y tensión similares.

3.1.4 Ensayos posteriores a la nitruración

Una vez retiradas del reactor, todas las probetas son sometidas a la medición de microdureza tal cual salieron del reactor. En el caso de tener una capa de óxido que dificulte la medición, pueden ser levemente pulidas para mejorar la visualización de la superficie.

Luego de esto, se seleccionan las probetas que serán destinadas para microscopía, ensayos de corrosión, y desgaste.

Cualquiera de las muestras antes mencionadas pueden ser cortadas e incluidas para observar las capas generadas en el ensayo de nitruración, y luego realizar los perfiles de dureza en profundidad.

3.1.4.1 Dureza superficial

Para medir la dureza superficial, se utiliza un equipo de microdureza Vickers marca Shimadzu HVM-2 del Grupo de Ingeniería de Superficies GIS, con un óptico de 400 aumentos, el cual posee una interfaz con display donde se selecciona la carga a utilizar, el tiempo, y la cantidad de mediciones que deseamos realizar.

Previa a la medición de dureza con el equipo, se procede a la calibración del mismo a través de un bloque patrón de 700 Vickers de dureza.

Una vez realizada la calibración del equipo, se procede a la medición de dureza de las muestras. Para esto, se adoptó una carga de 50g, un tiempo de indentación de 10 segundos, y una cantidad de 5 mediciones. Una vez terminadas las mediciones, el equipo realiza el cálculo de la dureza promedio, desviación estándar, y determina el error porcentual de las mediciones.



Figura 13 - Microdurómetro Vickers Shimadzu

3.1.4.2 Corte e inclusión de las muestras (Metalografía)

Las muestras a incluir, son seccionadas con una cortadora de disco de diamante, la cual tiene refrigeración por chorro de agua para evitar el sobrecalentamiento del material.

Una vez cortadas, ambas mitades son enfrentadas con sus superficies tratadas hacia adentro, y son colocadas en una incluidora metalográfica junto con la resina fenólica en polvo, que mediante presión y temperatura produce el fundido de la resina y de este modo la formación de la muestra a analizar.

La presión es generada por una bomba manual alcanzando los 150Kg/cm², y la temperatura es producida por una resistencia eléctrica que rodea el cilindro hidráulico. Este proceso dura aproximadamente 15 minutos, y luego se retira la resistencia y una vez enfriado el cilindro, la muestra se puede retirar para ser lijada y pulida, para luego realizar las caracterizaciones que sean necesarias.



Figura 14 - Incluidora metalográfica Prazis

3.1.4.3 Microscopía óptica

El equipo a utilizar es un microscopio óptico Mikoba del grupo de ingeniería de superficies GIS.

Antes de colocar la muestra en el instrumento, se debe realizar un “ataque” con solución Vilella (ácido pícrico) la cual produce una corrosión intergranular y sirve para revelar la capa modificada.

Una vez atacada, se realizan observaciones con diferentes aumentos, se mide el espesor de la capa blanca si hubiese, y se realizan fotografías de diferentes zonas.



Figura 15 - Microscopio óptico Mikoba

3.1.4.4 Difracción de rayos X - DRX

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

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

3.1.4.5 Espectroscopía óptica en descarga glow - GDOES

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

hasta 10 micrones de profundidad, sin usar tanto tiempo de equipo y con una resolución de 10 nanómetros. Las mediciones fueron llevadas a cabo en un equipo GD-Profiles-2 de Horiba-Jobin Yvon de la Universidad de Caixas do Sul, Brasil.

3.1.4.6 Dureza en profundidad

El perfil de dureza en profundidad se realiza en el microdurómetro mencionado en la medición de dureza superficial, sección 3.1.4.1. Como deseamos saber cómo disminuye la dureza de la muestra desde la superficie hacia el interior del material, se debe utilizar para esto la muestra seccionada e incluida. Se realizan diferentes indentaciones comenzando por la superficie del material, incrementando la distancia hacia el centro del mismo con una carga de 25g.

Una vez realizadas todas las indentaciones, se procede a medir la dureza de cada una y la distancia a la que se encuentra de la superficie, lo que permite realizar una gráfica de los datos con el software Origin Pro 8, Dureza vs Profundidad, y de esta manera observar el gradiente de dureza del material luego de la nitruración, el cual debe ser lo más suave posible.

3.1.4.7 Corrosión

Para caracterizar la resistencia a la corrosión, se realizaron dos ensayos.

Uno es la prueba de sulfato de cobre (CuSO_4), ASTM A967-05, la cual consta en colocar una gota de solución CuSO_4 al 10% en la superficie de las muestras luego de 24hs de ser pulidas, y observar si existe un cambio de coloración en la gota. Este cambio

de coloración indica que hubo una reacción entre el ion sulfato y el hierro, lo que en un acero inoxidable no debe ocurrir, ya que tiene la capa de óxido pasivante protectora.

La muestra debe soportar la gota de sulfato sin reaccionar durante 6 minutos, si antes de este tiempo existe deposición de cobre quiere decir que la superficie del material contiene hierro libre, y por lo tanto el cromo en solución migró de la misma para formar un compuesto luego de la nitruración, llamado CrN.

El ensayo restante es el de curvas de polarización anódica, el cual se realizó en un potenciostato marca Teq-04 del Grupo de Ingeniería de Superficies GIS, con una celda electroquímica de tres electrodos, uno de referencia de Calomel saturado, un contraelectrodo de Pt, y la muestra a temperatura ambiente, en una solución de NaCl al 3,5%, empleando una velocidad de barrido de 1 mV/s. Posteriormente a estos ensayos, se realizaron las superficies ensayos por microscopía óptica y SEM.

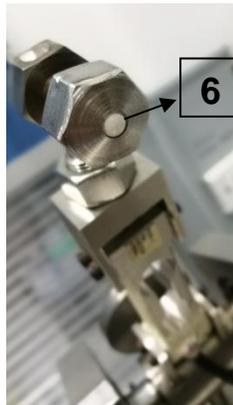
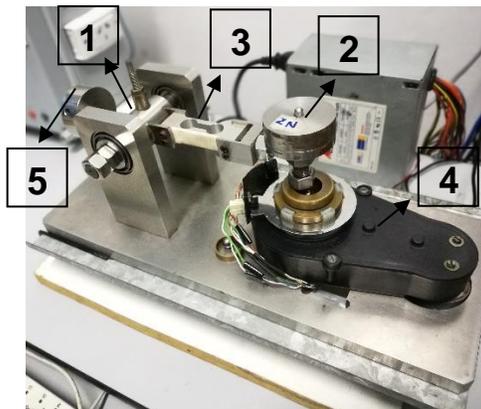
3.1.4.8 Desgaste

El ensayo elegido para caracterizar las propiedades tribológicas de las muestras es el ensayo de Pin on Disk según la Norma ASTM G99.

Es un ensayo de desgaste en el cual se produce un deslizamiento relativo entre dos materiales. El equipo consta de un brazo posicionador del pin (contraparte), un porta-probetas solidario a un moto-reductor de 12Vdc, una celda de carga, display, un sistema de control, medida y registro de datos automatizado.



Figura 16 – Equipo de pin on disk completo

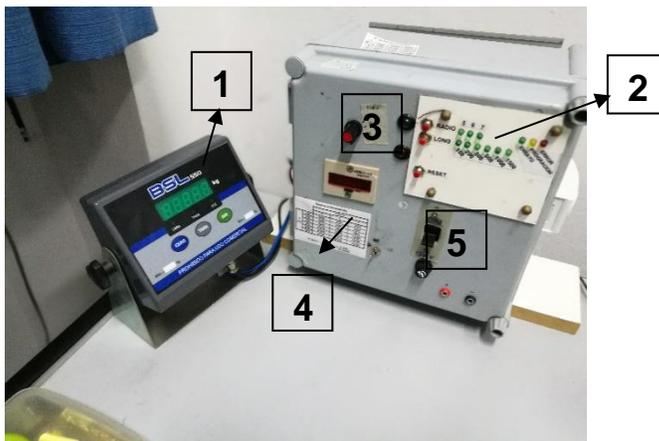


Referencia	Parte
1	Brazo excéntrico
2	Carga
3	Celda de carga
4	Reductor de veloc.
5	Contrapeso
6	Contraparte

Figura 17 – Partes mecánicas máquina de pin on disk

El brazo regulador del pin, posiciona al mismo a través de un mecanismo excéntrico en un extremo del brazo. En el otro extremo en la parte inferior se encuentra el alojamiento del pin, y en la parte superior se coloca la carga elegida para el ensayo. El

nexo entre el excéntrico y el alojamiento de la carga y pin es una celda de carga de flexión, la cual se encarga de enviar a un display la fuerza de rozamiento instantánea que existe entre los dos materiales. Estos valores son enviados a una Pc, que son almacenados a través de un software.



Referencia	Parte
1	Display de fuerza
2	Seteo de radio y longitud
3	Potenciómetro
4	Display de vueltas
5	On-Off

Figura 18 – Display y sistema de seteo programado de máquina de pin on disk

El ensayo puede realizarse en 3 diámetros diferentes, 5 longitudes (distancia lineal recorrida), manteniendo constante la velocidad tangencial de 10 cm/s, para lo cual debemos regular la velocidad angular del motor a través de la variación de tensión del motor con un potenciómetro.

Este ensayo produce una huella circular, la cual se mide con un rugosímetro (programado como perfilómetro).

Los parámetros de ensayo, los valores de fuerza de fricción, y los perfiles obtenidos con el perfilómetro, son cargados en un programa realizado en el Software

Microsoft Excel, y éste nos entrega los valores de volumen de material perdido luego del ensayo, ancho, y profundidad promedio, y nos aloja una gráfica del coeficiente de fricción (Fuerza vs Tiempo).

4. Resultados y discusiones

4.1 Dureza y microestructura

4.1.1 Dureza superficial

Se realizó la medición de dureza en superficie con microdurómetro Vickers con una carga de 25g arrojando los siguientes resultados

Tabla 3. Resultados de dureza en superficie

Muestras	390-5	390-10	420-5	420-10	410-5
Dureza (HV)	1060 ± 50	1310 ± 30	1320 ± 50	1125± 34	1270 ± 20
Prof. de penetración (µm)	0,94	0,85	0,84	0,92	0,86
Prof. total afectada (µm)	9,26	8,33	8,29	8,98	8,46

Como puede observarse en la tabla anterior la dureza superficial fue mayor en las muestras 390-10 y 420-5. El menor valor de dureza correspondió a la muestra 390-5.

A partir de la diagonal de la impronta de dureza se puede calcular la profundidad de la indentación y se debe tener en cuenta que la deformación plástica afectada por la misma es de 7 a 10 veces este valor de profundidad (Tabla 3). Por lo tanto, si el espesor de la capa no está entre estos valores, la medida de dureza está influenciada por el sustrato y no representa la verdadera dureza de la zona modificada.

Como puede observarse en la Tabla 3 para la muestra 390-5, el valor de dureza está afectado por el sustrato, lo que se corresponde a una dureza compuesta según lo mencionado anteriormente. (Todavía no se visualizaron los espesores de capa)

4.1.2 Dureza en profundidad

Se realizó el perfil de dureza en profundidad a todas las muestras, con microdurómetro Vickers con una carga de 25 g. Dichos perfiles se muestran en la siguiente figura:

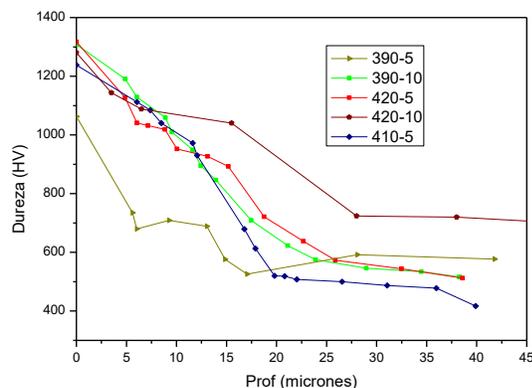


Figura 19 – Perfiles de dureza

Como se puede observar en la figura anterior, el menor gradiente de dureza se presenta en la muestra nitrurada a mayor temperatura y largo tiempo, lo contrario se observa en la muestra nitrurada a menor temperatura y corto tiempo, el cual, además de presentar una dureza inicial menor, ésta decae rápidamente al alejarse de la superficie.

Un detalle a destacar en el gráfico, es la mayor dureza obtenida en el núcleo del material en la muestra 420-10, esto se debe a que durante la nitruración se logró la combinación tiempo-temperatura para que precipiten carburos e incrementen la dureza del núcleo del material, según la curva de revenido Figura 19. [21].

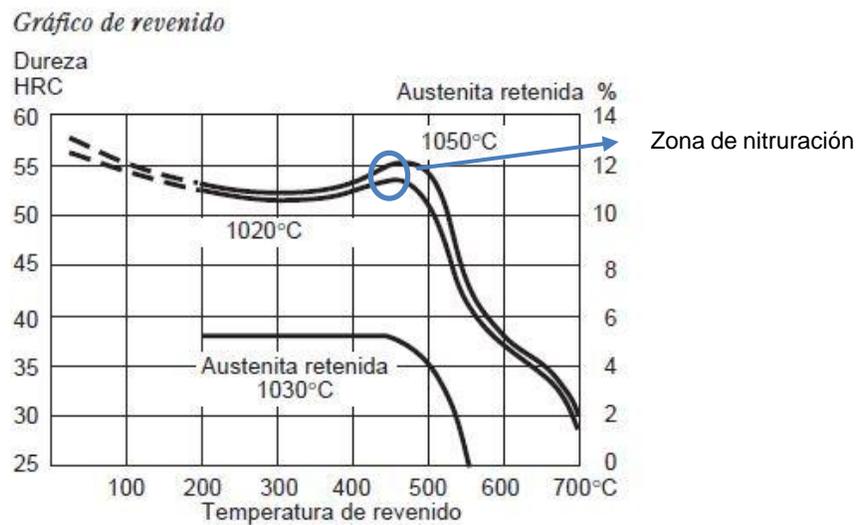
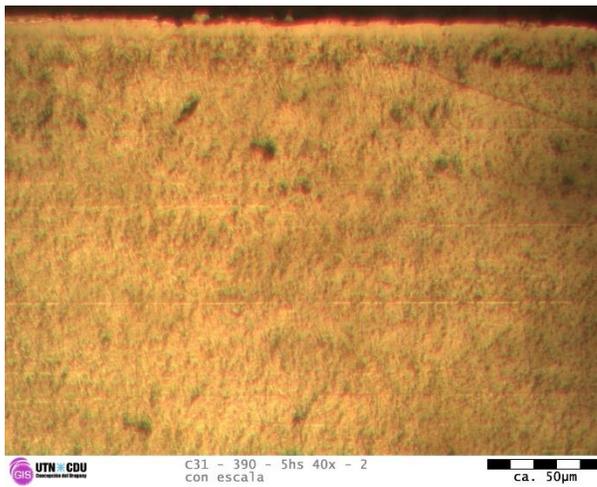


Figura 20 – Curvas de revenido acero STAVAX ESR, símil AISI 420

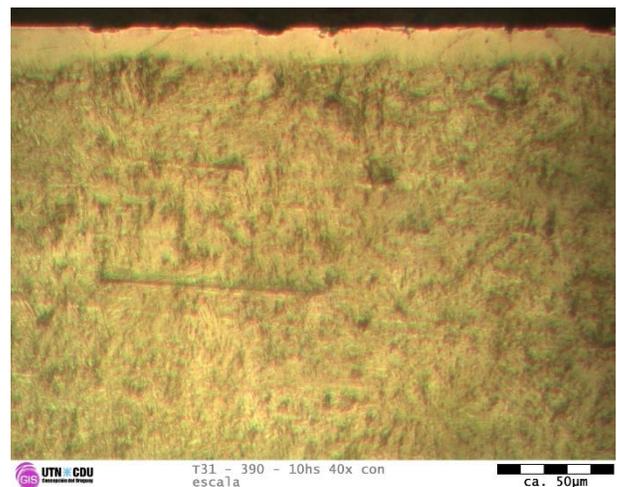
4.1.3 Microscopía óptica

Las muestras fueron cortadas e incluidas en resina fenólica, y se atacaron con el reactivo de Vilella, y se observaron en el microscopio óptico.

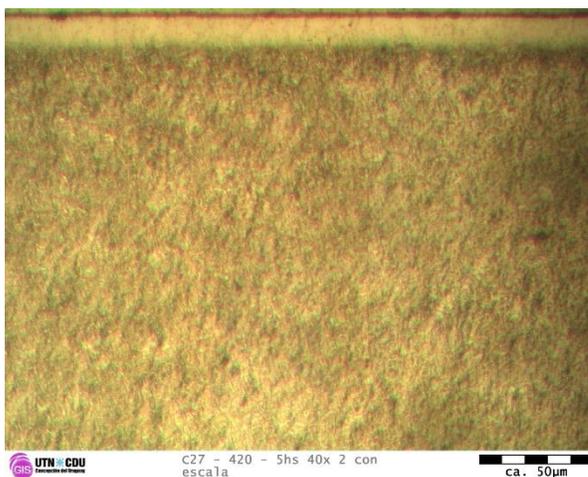
El análisis metalográfico de las probetas, reveló en todas ellas la existencia de una capa blanca, denominada así por el color que presentan al atacarla con el reactivo antes mencionado, y que corresponde a una solución supersaturada de nitrógeno denominada martensita expandida [10], seguida por una zona de difusión con concentración decreciente de nitrógeno en solución. A continuación, se muestran las micrografías de las capas obtenidas en los diferentes tratamientos (figura 7), y sus valores de espesores promedios (Tabla 4).



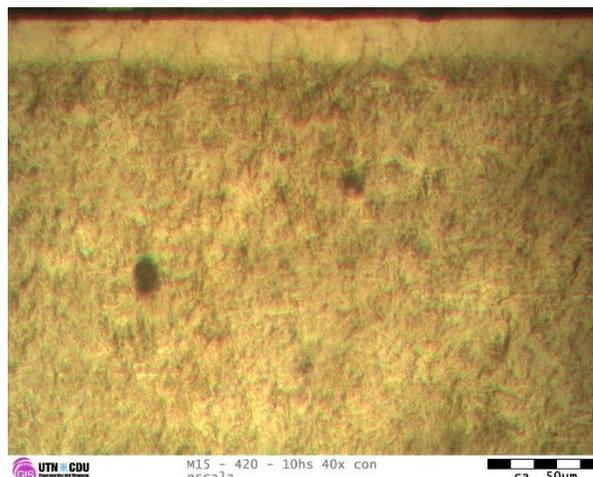
A)



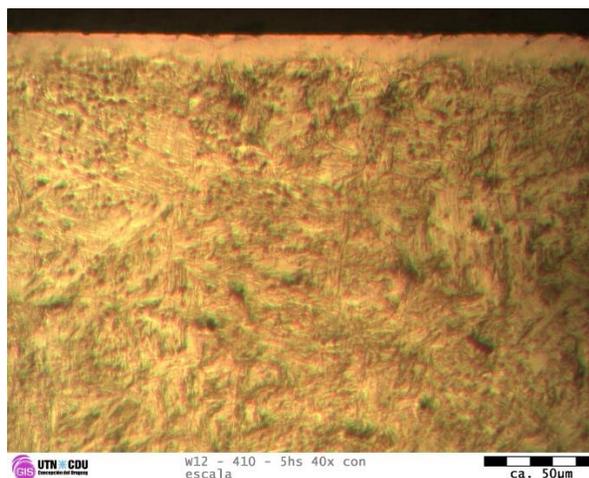
B)



C)



D)



E)

Figura 21 – Micrografías de las capas nitruradas

A) 390-5, B) 390-10, C) 420-5, D) 420-10, E) 410-5

Tabla 4 – Espesores de capas nitruradas

Muestra	390-5	390-10	420-5	420-10	410-5
Espesores medidos (μm)	8,2 \pm 1,1	13,1 \pm 1,5	12,9 \pm 1,5	19,3 \pm 1	10,4 \pm 0,2

A partir de las micrografías se puede indicar que todas las muestras nitruradas presentaron una capa blanca bien definida con una interface bien delimitada con la zona de difusión, seguida por el sustrato de estructura martensítica. La capa blanca se mostró más homogénea en la muestra nitrurada a 420°C y 5hs, mientras que en el resto de las muestras se observan menos compactas, destacando en la muestra nitrurada a 420°C y 10hs donde se visualizan los límites de las estructuras columnares, mostrando también una capa poco compacta.

Respecto a la tabla 5, se puede señalar que la muestra que tuvo mayor espesor de capa es la que fue nitrurada a más alta temperatura y mayor tiempo, caso contrario ocurrió en la que fue nitrurada a más baja temperatura y menor tiempo, correspondiéndose a los procesos típicos de difusión, dónde la temperatura y el tiempo son factores determinantes en los espesores de las capas. Con el tratamiento convencional, 390°C y 10hs, se obtuvo un espesor de capa intermedio, respecto al obtenido en las condiciones extremas.

Con lo dicho anteriormente, se puede destacar que, al combinar alta temperatura y corto tiempo, se puede obtener una capa de espesor similar a la de un tratamiento tradicional.

4.1.4 Modelo matemático

Teniendo en cuenta que la nitruración es un proceso de difusión que obedece a las leyes de Fick mencionadas en la sección 2.2.1 y teniendo en cuenta el trabajo de Pinedo y Monteiro [11] sobre la cinética de la nitruración por plasma del acero AISI 420 se pudo calcular la profundidad de nitruración (zona de difusión + capa blanca) para cada uno de los tratamientos obteniendo previamente el coeficiente de difusión del nitrógeno para cada una de las temperaturas estudiadas. Vale aclarar, que el valor de la energía de activación corresponde a la difusión en volumen de nitrógeno en la matriz del acero y a la precipitación de nitruros, por este motivo es más alta que la reportada por otros autores en dónde solo hubo difusión de nitrógeno.

Coeficiente de difusión:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

D_0 = factor de frecuencia independiente de la temperatura = $6,066 \times 10^{-05} m^2 / s$

R = Constante de los gases = $8,31 J / mol.K = 0,00813 kJ / mol.K$

T = Temperatura absoluta (K)

Q = Energía de activación = $-125,13 kJ / mol$

Profundidad de nitruración

$$x = \sqrt{D \times t}$$

t = tiempo de nitruración (s)

Teniendo en cuenta los cálculos anteriores, se confeccionó la siguiente tabla.

Preparó: Matías Sebastián Regis	Revisó:	Aprobó:	Página 57 de 82
---------------------------------	---------	---------	-----------------

Tabla 5 – Profundidades de nitruración

Muestra	390-5	390-10	420-5	420-10	410-5
Coef. de difusión (D)	5,023x10 ⁻¹⁵	5,023x 10 ⁻¹⁵	1,372x10 ⁻¹⁴	1,372x10 ⁻¹⁴	9,913x10 ⁻¹⁵
Prof. de nitrurac (µm)	9,5	13,4	15,71	22,2	13,3

En base a la tabla anterior, puede indicarse que al aumentar la temperatura aumenta el coeficiente de difusión del nitrógeno, y con el tiempo aumenta la profundidad de penetración. Aumentando 30 grados centígrados la temperatura, el coeficiente de difusión aumenta casi 3 veces (2,73), lo cual permite reducir el tiempo de tratamiento para obtener espesores de capa considerables. Estos cálculos demuestran que, realizando ensayos de corta duración, pero de alta temperatura, se logran profundidades de penetración que pueden superar la de los tratamientos tradicionales de 10hs. Otro punto a destacar, es que, en base a estos resultados, se puede inferir que la temperatura tiene mayor influencia en los valores de profundidad de nitruración que el tiempo de ensayo, lo cual se corresponde con el modelo matemático.

4.1.5 Difracción de rayos X - DRX

La microestructura se analizó por difracción de Rayos X y a continuación se presentan a modo de ejemplo las imágenes de los difractogramas correspondientes a las muestras nitruradas 390-5, 390-10, 420-5, y el del material patrón.

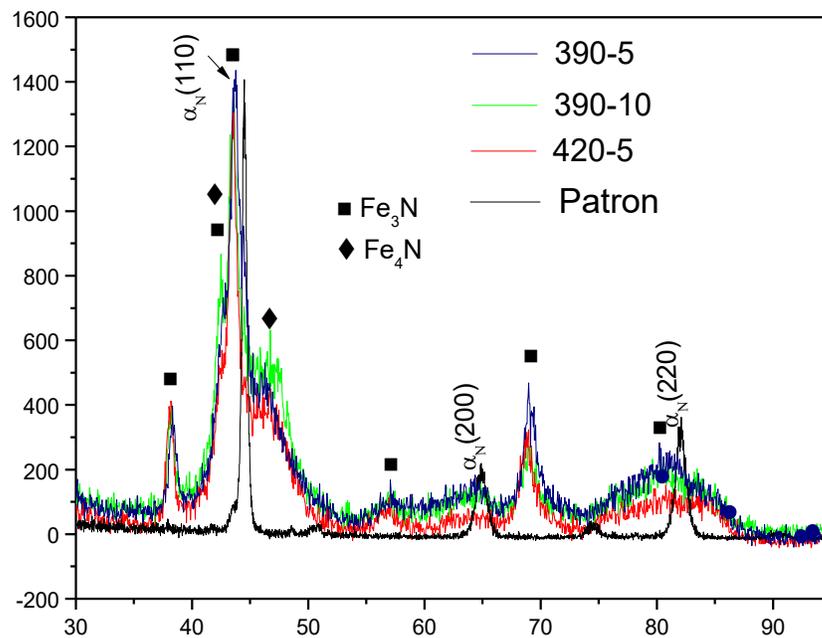


Figura 22 - Difractogramas de las muestras 390-5, 390-10, 420-5 y Patrón.

En la muestra patrón se detectaron los picos de martensita revenida y austenita retenida, característicos de este material luego del tratamiento térmico de temple y revenido. En todas las muestras nitruradas los picos de la martensita expandida por

nitrógeno α_N fueron observados en los difractogramas. Esta fase corresponde a una solución sólida supersaturada de nitrógeno en la estructura martensítica del material.

Los picos de α_N están ensanchados y desplazados hacia ángulos menores en relación a los picos de la martensita del material sin tratar. Esto se debe a que la red está expandida y tensionada por la presencia de los átomos de nitrógeno en solución. En base a los análisis de los difractogramas, esta expansión de la red fue la misma para todos los casos de nitruración, además estuvieron presentes en los difractogramas los nitruros de hierro ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N. No se detectaron picos correspondientes a nitruros de cromo CrN.

4.1.6 GDOES

Se determinaron los perfiles de concentración de nitrógeno por GDOES en las muestras anteriormente caracterizadas por DRX, y a continuación se muestran las imágenes ilustrativas de los mismos:

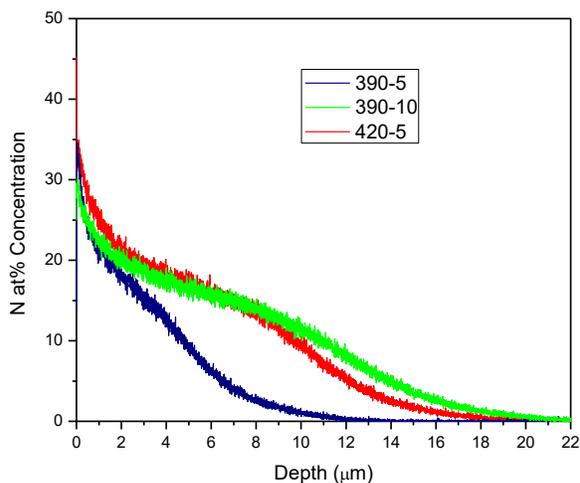


Figura 23 - Perfiles de concentración de nitrógeno

Como puede observarse en la figura anterior, la profundidad de penetración de nitrógeno es similar para la muestra 390-10 y 420-5, en la cercana superficie, ésta última presenta mayor concentración de nitrógeno como puede observarse en la figura 24. Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente y los análisis por DRX, podría indicarse que la mayor concentración de nitrógeno corresponde a una mayor concentración de nitruros de hierro, dado que la expansión de la red por nitrógeno fue la misma para todas las muestras. La muestra nitrurada a menor temperatura y menor tiempo, presenta baja profundidad de penetración de nitrógeno, lo cual se corresponde con el perfil de dureza en profundidad y los cálculos teóricos a partir de la ley de Fick.

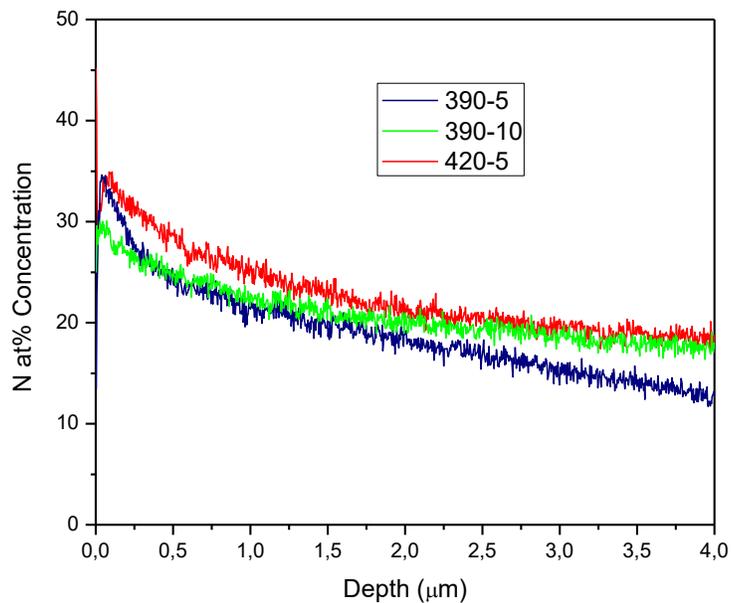


Figura 24 - Perfiles de concentración de nitrógeno – primeros micrones

4.2 Desgaste

Se realizaron ensayos en una máquina de pin on disk con un recorrido de 500m, una carga de 5N, y una contraparte de alúmina de 6mm de diámetro.

En la siguiente tabla se presentan los resultados de dichos ensayos.

Tabla 6 – Resultados de los ensayos de pin on disk

Muestra	Profundidad	Error	Volumen perdido	Error	Coefficiente de fricción
390-5	3,1	12,7	19,6	13,6	0,856
390-10	1,7	7,8	6,7	11,2	0,715
420-5	1	5,1	4,5	8,0	0,813
420-10	1,5	6,9	7,8	11,0	0,816
410-5	1,1	15,2	5,3	14,2	0,775
Patrón	11,9	12,5	255,5	15,9	0,804

Como puede observarse en la tabla anterior y en la figura 25, donde se muestra el coeficiente de fricción en función del tiempo, no existieron notables cambios en el mismo, sino que se mantuvo en el rango de valores característicos del acero patrón. La muestra que presentó el valor estable del coeficiente de fricción más elevado, fue la de menor

dureza superficial, como ha sido reportado por otros autores [20] [21]. Esto puede deberse a que, al disminuir la dureza superficial, la penetración de la contraparte es mayor, lo que origina un área real de contacto superior y un coeficiente de fricción mayor. En el resto de las muestras nitruradas se observan valores estables similares.

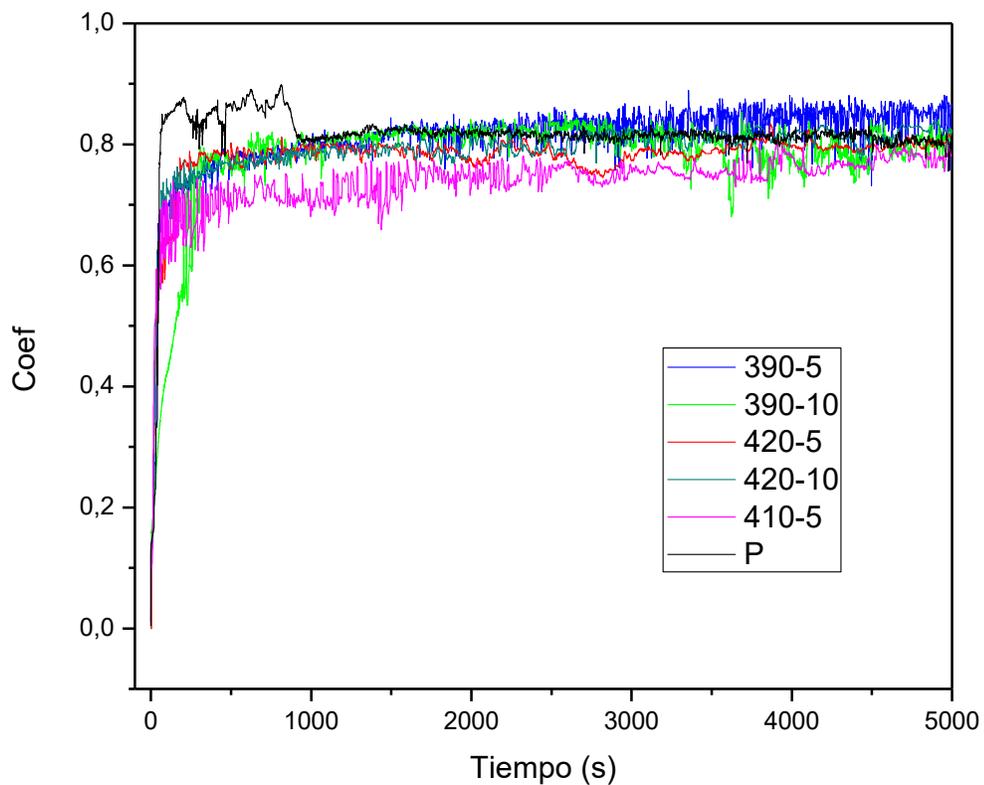


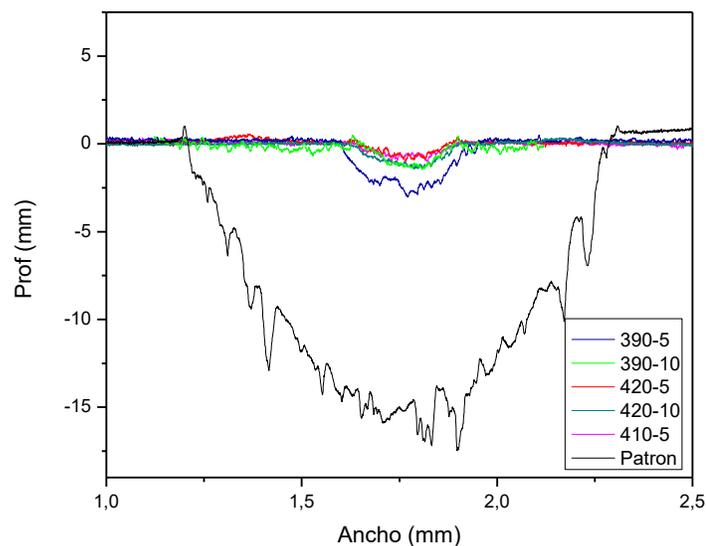
Figura 25 - Coeficientes de fricción

Con respecto al volumen perdido en el ensayo de desgaste, todas las muestras nitruradas presentaron una pérdida de volumen considerablemente menor respecto al material patrón, siendo incluso, en el caso más desfavorable 10 veces menor.

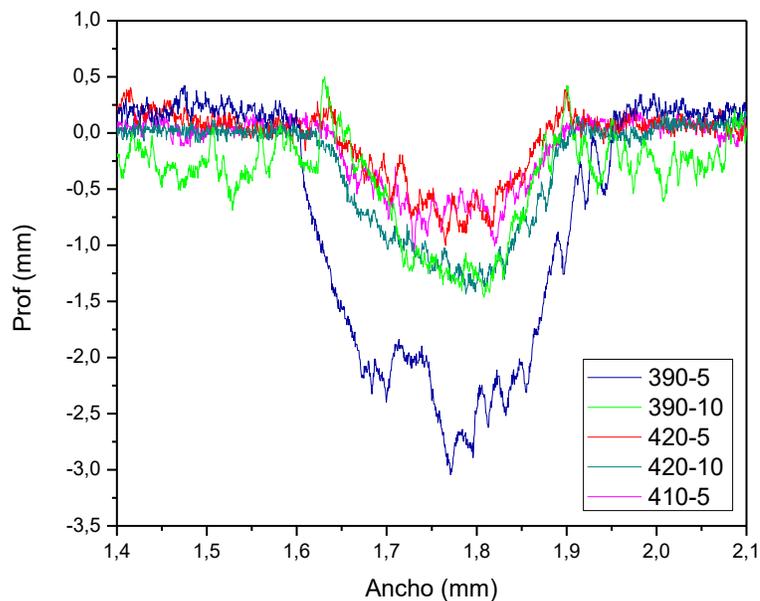
La muestra que presentó la menor pérdida de volumen fue la 420-5, y la que obtuvo la mayor pérdida fue la 390-5. Ésta última presentó menor dureza superficial que el resto de las muestras nitruradas, menor espesor de capa, y un perfil de dureza que cae abruptamente en una región muy cercana a la superficie, que son condiciones propicias para tener una baja resistencia al desgaste.

Cabe resaltar que las pérdidas de volumen de las muestras nitruradas en los ensayos de corta duración (420-5, y 410-5), exceptuando la de baja temperatura, son comparables, e incluso algo menores a los obtenidos en los ensayos de larga duración o tradicionales (390-10).

A continuación, se presentan los perfiles de las huellas de desgaste.



A)



B)

Figura 26 – Perfiles de las huellas de desgaste

A) muestras nitruradas + patrón, B) muestras nitruradas

Como puede observarse en los perfiles, la probeta nitrurada que presentó la menor resistencia al desgaste, muestra picos pronunciados que son característicos de materiales sometidos a desgaste donde se generan desprendimientos de partículas debido a que, durante el ensayo, como la superficie es rugosa, las asperezas entran en contacto, se adhieren y se produce la rotura de las mismas, dejando de formar parte de la muestra, para ser parte del sistema tribológico. Este mecanismo es conocido como desgaste abrasivo, y genera un efecto de tercer cuerpo conocido como “debris” originando un mayor volumen desgastado [22]. En cambio, las huellas de las muestras

que presentaron menor pérdida de volumen son más regulares con picos menos pronunciados, que están dentro del orden de la rugosidad del material. Esto podría demostrar que el desgaste estuvo libre de “debris”, notándose un efecto sólo de deslizamiento sin abrasión.

Se tomaron imágenes con un microscopio óptico de las huellas de la mejor y la peor condición, las cuales se presenta a continuación, donde puede observarse que el daño superficial fue mayor en la muestra 390-5.

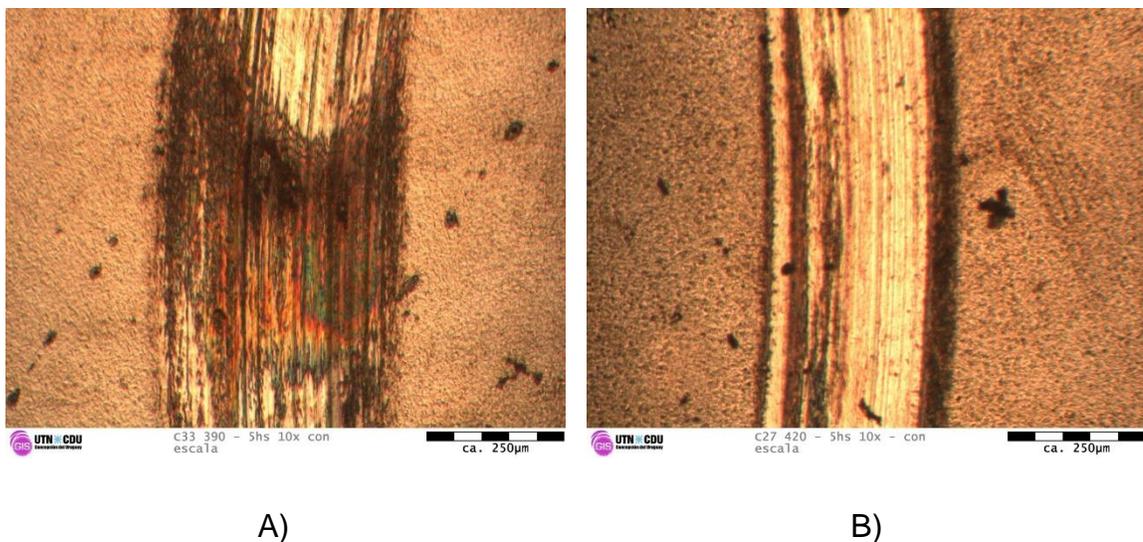
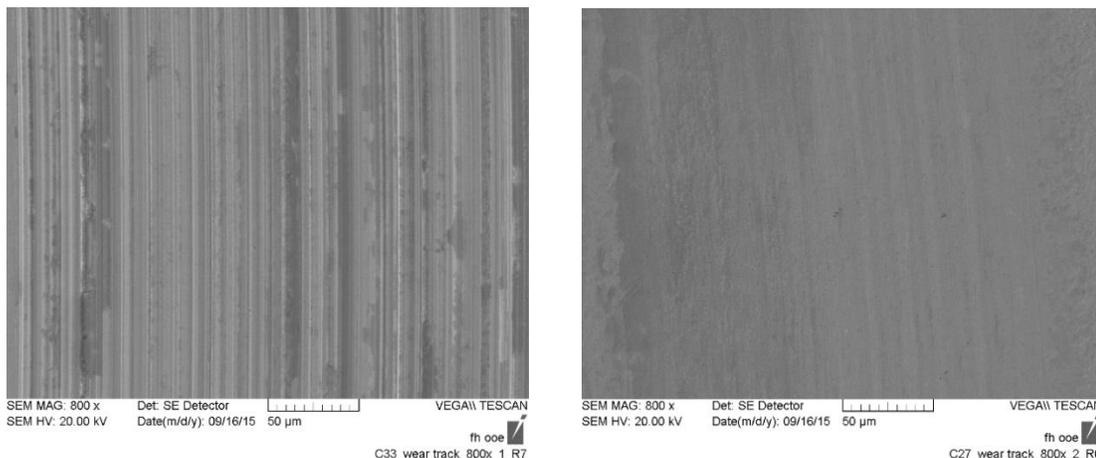


Figura 27 – Imágenes de las huellas de desgaste, mejor y peor condición por microscopía óptica.

A) 390-5, B) 420-5

Con respecto al mecanismo de desgaste, se presentan a continuación las imágenes SEM correspondientes a las huellas mostradas anteriormente.



A)

B)

Figura 28 – Imágenes de las huellas de desgaste, mejor y peor condición SEM.

A) 390-5, B) 420-5

Como puede observarse en las imágenes anteriores, existe una gran diferencia entre ambas, en la imagen A) se observan “surcos” pronunciados en la dirección del deslizamiento de la contraparte y zonas de contacto irregular, la cual se corresponde con lo dicho anteriormente respecto a los perfiles de dureza. Lo contrario ocurre en la imagen B), que se observa una huella regular y con surcos muy suaves.

También pueden detectarse zonas oscuras en la dirección el deslizamiento que corresponden a partículas producto del desgaste que se oxidaron. El mecanismo de oxidación se ha presentado por otros autores en muestras nitruradas ensayadas en situación de deslizamiento en contacto bola contra plano en atmósferas no controladas, como en este caso [14].

Con los resultados expresados anteriormente, se puede decir que la capa nitrurada formada por una fase martensítica expandida por nitrógeno, y por nitruros de hierro, permite mejorar las propiedades tribológicas del material (respecto al material patrón), disminuyendo la deformación plástica durante el ensayo, la cual está vinculada directamente con la dureza de la superficie del material, siendo menor la superficie de contacto bola-plano, originando pérdidas de volumen menores. Dejando de lado la notable mejoría respecto a la probeta patrón, en las muestras nitruradas se pueden observar que existen mecanismos de desgaste diferentes, concluyendo que si se logran encontrar los parámetros de nitruración adecuados, como el caso de la 420-5, se pueden generar capas nitruradas compactas que tengan como predominante el efecto de desgaste adhesivo y no abrasivo. Cuando se producen capas frágiles, éstas se destruyen durante el ensayo y forman el mencionado tercer cuerpo, generando así el mecanismo de desgaste abrasivo ocasionando grandes pérdidas de volúmenes.

4.3 Corrosión

El primer ensayo que se realizó para caracterizar la resistencia a la corrosión es la prueba de pasivación con la solución de CuSO_4 . Se depositó una gota de solución en cada muestra y los resultados que se obtuvieron se presentan en la tabla 7:

Tabla 7. Resultados prueba de pasivación

Muestra	Tiempo (min)
390-5	6
390-10	6
420-5	6
420-10	1
410-5	2
Patrón	Pocos segundos

Como ya se dijo en la sección anterior, esta prueba es superada cuando han transcurridos 6 minutos luego de la deposición de la gota de la solución sin cambio de coloración en la misma. Como puede observarse las muestras 420-10 y 410-5, no superaron la prueba, lo que indicaría que la capa de óxido de cromo pasivante característica del acero inoxidable fue afectada luego del proceso de nitruración.

Además de esta prueba, se realizaron ensayos de polarización anódica incluyendo las dos ramas, en cada una de las muestras nitruradas, y la patrón. A continuación, se presentan las curvas de polarización para cada una de las muestras y seguidamente una tabla donde se registra el potencial de corrosión, el potencial de ruptura y la diferencia entre ambos potenciales.

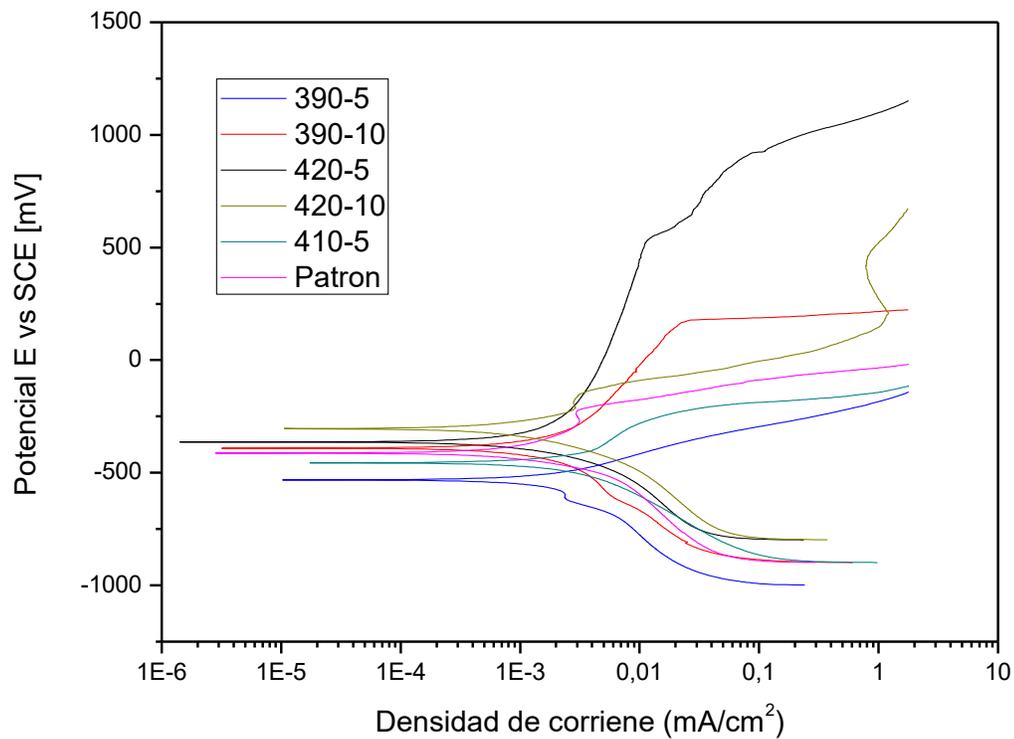


Figura 29 – Curvas de polarización

Tabla 8 – Resultados de los ensayos potenciodinámicos de corrosión

Muestra	Potencial de corrosión (mV) - E_{corr}	Potencial de ruptura (mV) - E_r	$\Delta V = E_r - E_{corr}$ (mV)
390-5	-530	-	-
390-10	-391	167	558
420-5	-355	554	909
420-10	-296	-138	158
410-5	-459	-	-
Patrón	-414	-221	193

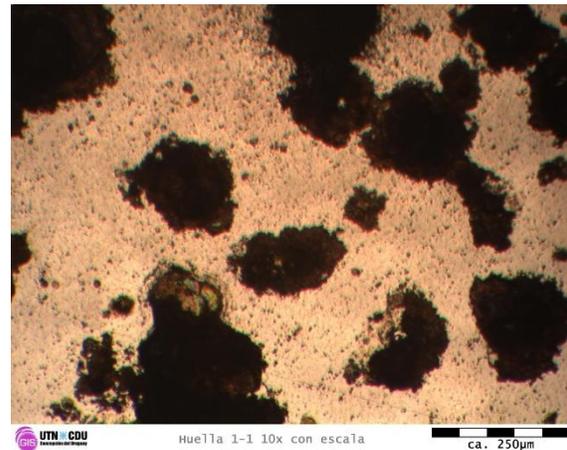
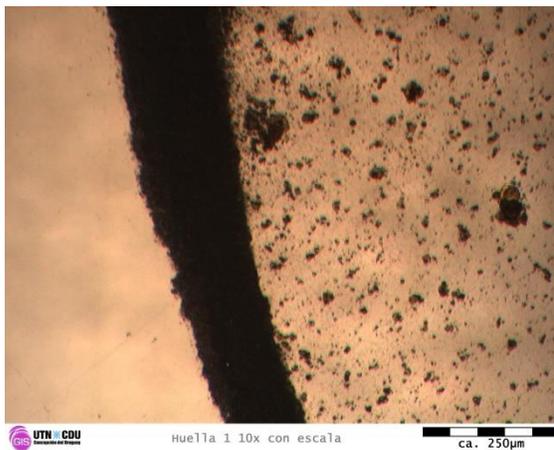
Teniendo en cuenta la tabla anterior, puede indicarse que la muestra 420-10 presenta el potencial de corrosión más noble, y la muestra sin tratar presenta un potencial típico para estos aceros que está alrededor de -400mV tal cual fue reportado en la literatura [20].

Con respecto al potencial de ruptura, la muestra que presentó el mayor potencial de ruptura fue la 420-5, como así también la diferencia entre ambos potenciales.

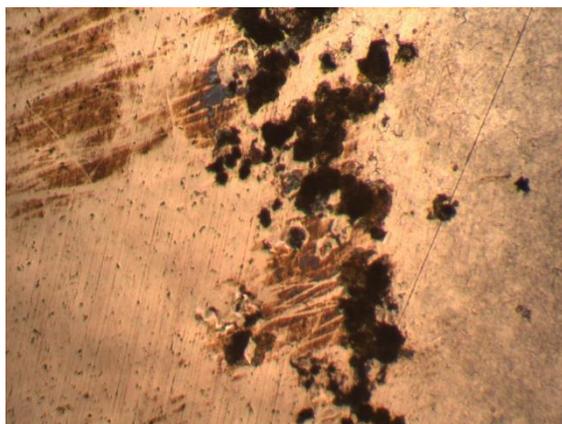
Considerando los distintos parámetros, puede decirse que la muestra que presenta mejor resistencia a la corrosión en este medio (solución de NaCl), es la muestra nitrurada

a alta temperatura y corto tiempo. La muestra nitrurada a la misma temperatura y largo tiempo, presenta una baja resistencia a la corrosión, la muestra nitrurada en las condiciones tradicionales presenta un comportamiento a la corrosión aceptable, y la muestra patrón presentó una pequeña región pasiva, y la densidad de corriente creció rápidamente luego de aplicar aproximadamente 200mV por encima del potencial de corrosión.

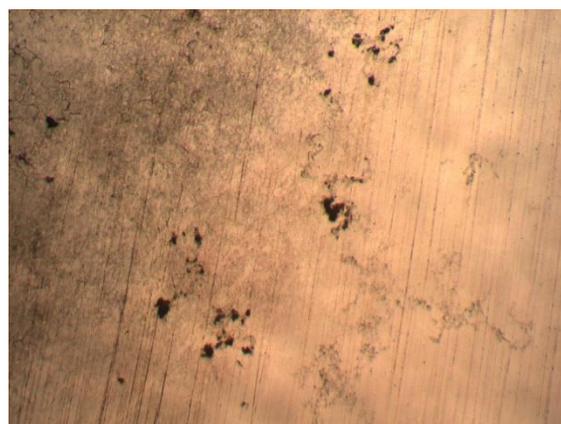
Con respecto al tipo de ataque, seguidamente se presentan micrografías ópticas de las zonas ensayadas, e imágenes SEM.



A)

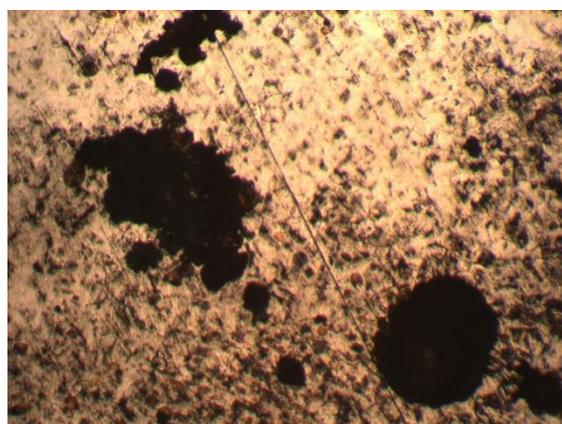


UTN CDU
Pto 4 10x-3 con escala
ca. 250µm

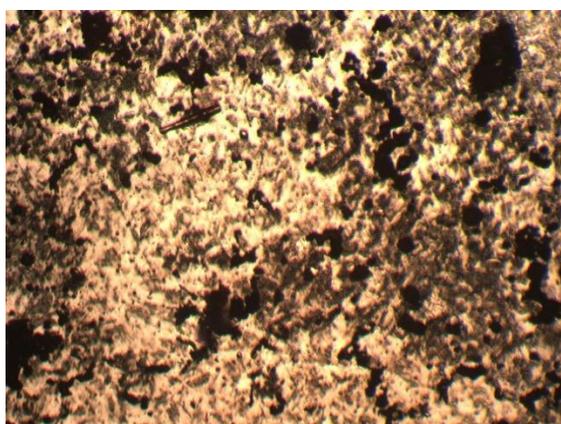


UTN CDU
Pto 4 10x-4 con escala
ca. 250µm

B)

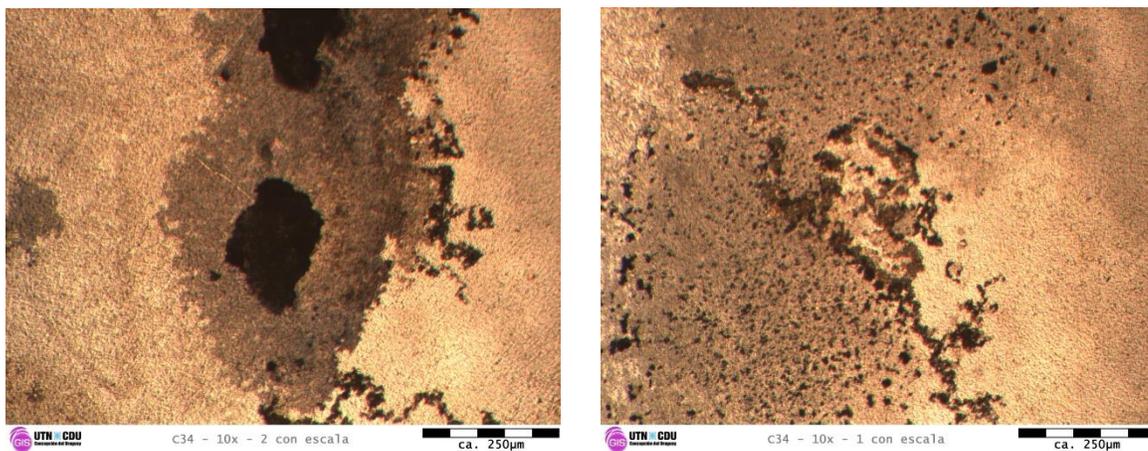


UTN CDU
M16 ensayo 1- 2
ca. 250µm



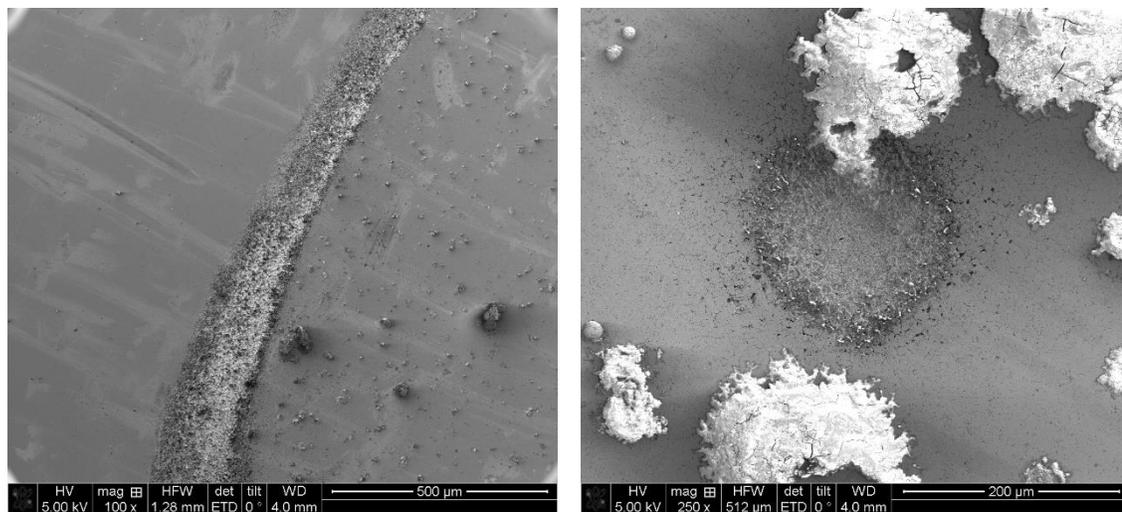
UTN CDU
M16 ensayo 2 - 2
ca. 250µm

C)

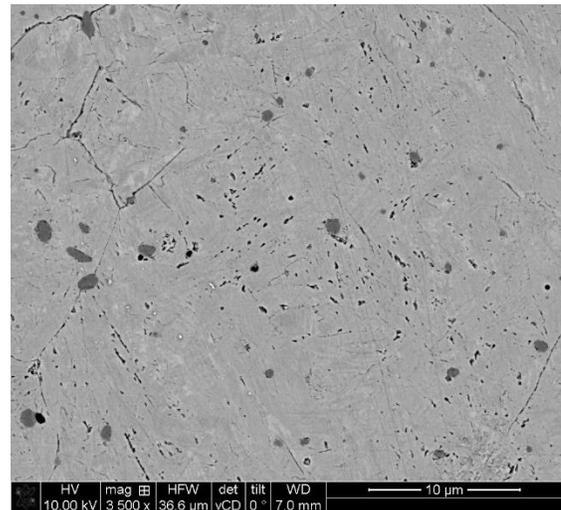
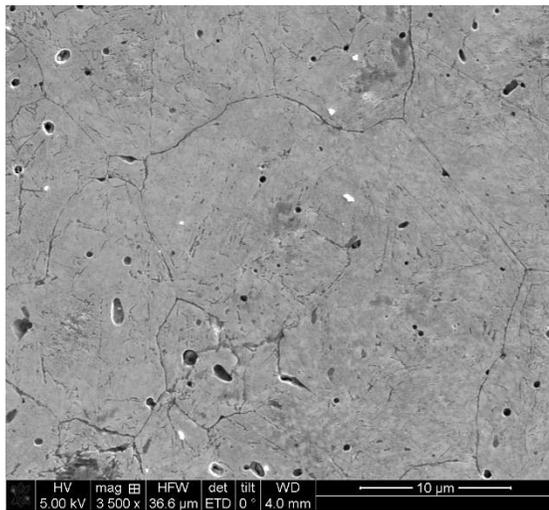


D)

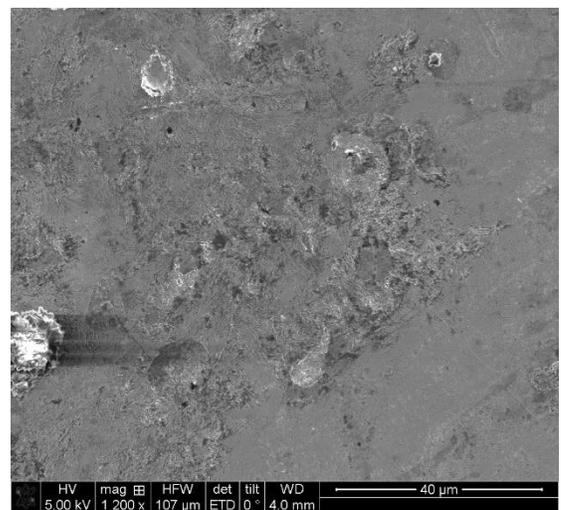
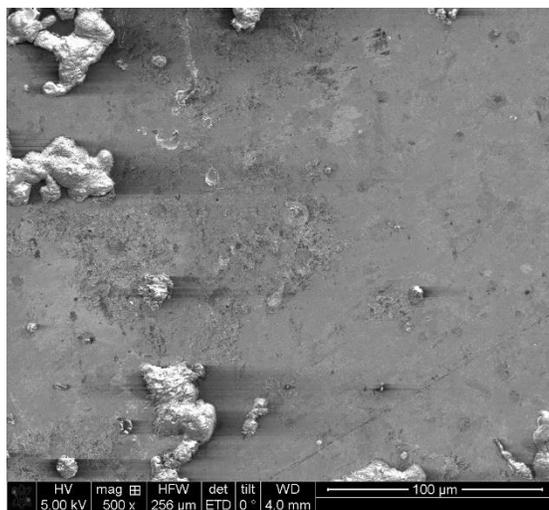
Figura 30 – Micrografías ópticas de las zonas afectadas por el ensayo de corrosión A) Patrón, B) 420-5, C) 420-10, D) 390-5.



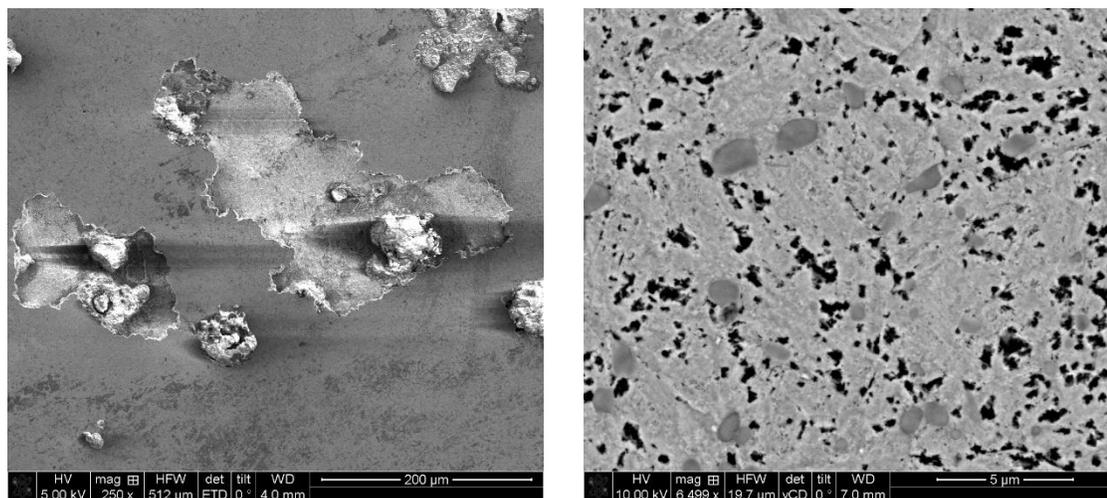
A)



B)



C)



D)

Figura 31 – Imágenes SEM de las zonas afectadas por el ensayo de corrosión

A) Patrón, B) 420-5, C) 420-10, D) 390-5

La muestra sin tratar presentó corrosión localizada por rendijas en la zona de contacto periférica y corrosión por picado con pits de 180 micrones de diámetro promedio en la zona central del contacto con la solución (aproximadamente 27 pits en cada región ensayada). La muestra 390-5 presentó un comportamiento similar a la muestra patrón teniendo como mecanismo corrosión por rendijas y picado. La muestra 420-10 presentó pits de 250 micrones de diámetro promedio, los más grandes (aproximadamente 7 pits en cada región ensayada), pits más pequeños de unos 50 micrones (una cantidad de 27 aproximadamente), y corrosión generalizada severa. La muestra 420-5 presentó pits de corrosión más pequeños (entre 20 y 40 micrones de diámetro promedio) agrupados en una zona y el resto de la región que tuvo contacto con la solución presentó un ataque muy leve.

La muestra patrón y la nitrurada a baja temperatura y corto tiempo presentaron un comportamiento similar, es decir mala resistencia a la corrosión con picado y corrosión por rendijas, típico de un acero inoxidable en un ambiente de cloruros. La muestra nitrurada a alta temperatura y largo tiempo presentó pobre resistencia a la corrosión debido a que la capa presentó crecimientos columnares que son susceptibles a la corrosión localizada, dado que en esos sitios de discontinuidad se inician pits que posteriormente crecen establemente [21].

Si bien, todas las muestras nitruradas presentaron la precipitación de nitruros de hierro, los cuales pueden mejorar el comportamiento a la corrosión, la muestra nitrurada a alta temperatura, pero corto tiempo, resultó mejor debido a la mayor concentración de nitrógeno en la cercanía a la superficie, como pudo observarse en los perfiles de concentración. Como se ha reportado en la literatura, la presencia de nitrógeno en solución mejora el comportamiento a la corrosión localizada porque aumenta el coeficiente de resistencia al picado, PRE, pitting resistance equivalent, dado por la ecuación [16]:

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

5. Conclusiones

Con el desarrollo de este trabajo, se pudieron estudiar y analizar la influencia de los parámetros tiempo y temperatura en los ensayos de nitruración iónica.

Pudo observarse que es posible realizar ensayos de corta duración incrementando la temperatura, y obtener resultados similares e inclusive mejores que los tradicionales de larga duración.

Se pudieron analizar las características de las diferentes capas modificadas, en cuanto a sus espesores y composiciones, de acuerdo a los diferentes parámetros de ensayo. Se pudo establecer que, incrementando el tiempo y la temperatura, se logran espesores de capa mayores.

Según lo analizado, con esta técnica se puede incrementar hasta aproximadamente dos veces y media la dureza superficial del material.

En los ensayos de pin on disk, pudo determinarse que un gran espesor de capa con una alta dureza no significa que la superficie del material posea buenas propiedades antidesgaste, sino que además de esto, la capa debe ser compacta y lo más homogénea posible. Se determinó que el mecanismo de desgaste menos perjudicial para el material (el que ocasiona menos volumen desgastado), es el del tipo adhesivo, caso contrario es el desgaste abrasivo, el cual ocasiona grandes pérdidas de volúmenes debido al desprendimiento de las capas frágiles generando “debris”. El mejor comportamiento al desgaste fue observado en la muestra 420-5, en la cual predominó el desgaste adhesivo, sin desprendimiento de la capa, y consecuentemente menor pérdida de volumen.

En los ensayos de corrosión pudo definirse que la mayor concentración de nitrógeno en la zona cercana a la superficie y la precipitación de nitruros de hierro, mejoran

ampliamente esta propiedad. La muestra 420-5 fue la que presentó la mayor concentración de nitrógeno en la región cercana a la superficie, y por ende la mejor resistencia a la corrosión.

Antes de estos estudios, se podría pensar que el ensayo 390-5 podía ser la mejor condición para nitrurar el acero y obtener buenas propiedades antidesgaste y anticorrosivas, debido a que, a bajas temperaturas, y cortos tiempos, se retrasan todas las transformaciones y formaciones de compuestos indeseados.

Con los resultados obtenidos en este trabajo, se puede concluir que estos parámetros, no son suficientes para formar una capa compacta y de gran concentración de nitrógeno, la cual sí se pudo formar en el ensayo tradicional 390-10, y el 420-5.

Además de poder cumplir con los objetivos de determinar la influencia de los parámetros tiempo y temperatura sobre las capas modificadas, se pudo encontrar un parámetro de nitruración de corto tiempo que reúne los requisitos de mejorar las propiedades de corrosión y desgaste, e inclusive capaz de reemplazar ensayos tradicionales del doble de tiempo. Esto es de gran importancia, ya que, acortando los tiempos en esta medida, se colabora a la no formación de compuestos indeseados como se mencionó anteriormente, y también se logra un ahorro en el consumo energético del ensayo, lo cual en la actualidad, es de vital importancia para el cuidado del medioambiente.

6. Referencias bibliográficas

- 1) Sergio G. Laufgang, Aceros inoxidable
- 2) Avner (S. H. Avner, Introducción a la Metalurgia Física, Segunda Ed. México: Mc. Graw Hill, 1988)
- 3) PDF TT aceros inox
- 4) J. Feugeas, "Tratamientos superficiales con plasma." Universidad Nacional de Rosario, Rosario, 2000.
- 5) Yu. Lajtín B. Arzamásov, Tratamiento químico-térmico del acero de los metales
- 6) Eugenia Dalibón, Tesina Doctorado en Materiales, "Endurecimiento superficial de acero inoxidable AISI 420 por nitruración iónica"
- 7) Eugenia Dalibón, Tesis Doctorado en Materiales, "Tratamientos superficiales de difusión y recubrimientos asistidos por plasma para aceros inoxidables de uso industrial"
- 8) S. P. Brühl, "Procesamiento de Materiales por Plasma." Facultad Regional Concepción del Uruguay. UTN, Concepción del Uruguay, 2010.
- 9) Corrosion properties of plasma nitrated AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions C.X. Li *, T. Bell
- 10) I. Alphonsa, A. Chainami, P.M. Raole, B. Ganguli, P. I. John. "A Study martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding". Surface & Coatings Technology 150 pp. 263-268. 2002.
- 11) Carlos E. Pinedo, Waldemar A. Monteiro. " On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420". Surface & Coatings Technology 179 (2004) 119-123

- 12) K. Marchev, C. V. Cooper, B. C. Giessen. "Observation of compound layer with very low friction coefficient in ion-nitrided martensitic 410 stainless steel. Surface and Coatings Technology 99 pp. 229-233. 1998.
- 13) S. K. Kim, J. S. Yoo, J. M. Priest, M.P. Fewell. "Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma". Surface & Coating Technology. 163-164 pp. 380-385. 2003
- 14) D. Peix, M.A. Guitar, S. P. Brühl, N. Mingolo, V. Vanzulli, A. Cabo, E. Forlerer. "Desgaste por erosión en acero inoxidable AISI 420 nitrurado por plasma". Anales de las Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA, 2003, Bariloche, Argentina, ISBN 987-20975-0-X pp. 730-733.
- 15) P. Corengia, F. Walther, G. Ybarra, S. Sommadossi, R. Corbani, E. Broitman. "Friction and rolling-sliding wear of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel".
- 16) Xi Yun-tao, Liu Dao-xin, Han Dong. "Improvement of erosion-corrosion resistance of AISI 420 stainless steel by low temperature plasma nitriding"
- 17) C.X. Li *, T. Bell. "Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions"
- 18) P. A. Corengia, G. Ybarra, C. A. Moina, A. Cabo, E. Broitman "Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel". Surface & Coatings technology 187 (2004) 63-69.
- 19) Yun-tao Xi, Dao-xin Liu, Dong Han. "Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature", Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2577–2583.

- 20) L. Ferreira, S. Brunatto, R. Cardoso. "Martensitic Stainless Steels Low-temperature Nitriding: Dependence of Substrate Composition", Materials Research. 2015; 18(3): 622-627
- 21) Hoja de datos STAVAX ESR Acero inoxidable para moldes
- 22) Yang Li, Yongyong He, JunJie Xiu, Wei Wang, YiJie Zhu, Baoguo Hu. "Wear and corrosion properties of AISI 420 martensitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding"
- 23) Jerzy Robert Sobiecki, Pawel Mankowski, Aleksy Patejuk, "Improving the performance properties of valve martensitic steel by glow discharge-assisted nitrided", Vacuum 76 (2004) 57-61
- 24) Yongqing Fu, Andrew W. Batchelor, Nee Lam Loh, Koon Woo Tan, "Effect of lubrication by mineral and synthetic oils on the sliding wear of plasma nitrided AISI 410 stainless steel", Wear 219 (1998) 169-176.