

Influencia de la rugosidad superficial en el tratamiento de nitruración y post oxidación del acero AISI 4140.

Dalibon E. L. ^{a*}; Vergniaud P. ^a; Calderón E. ^a; Brühl S. P. ^a; Cabo A. ^b; Karges E. ^b
a. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Ingeniero Pereira 676,
E3264BTD, Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.
b. IONAR S.A., Arias 3422, C1430CRB, Buenos Aires, Argentina.
*Correo electrónico: dalibone@frcu.utn.edu.ar

Resumen

Los aceros de media aleación son muy utilizados para fabricar elementos de máquinas dadas sus buenas prestaciones mecánicas, aunque suelen presentar un coeficiente de fricción elevado, aun con tratamiento térmico. Para mejorar sus propiedades tribológicas se los puede someter a tratamientos asistidos por plasma como la nitruración iónica y luego una post oxidación para aumentar aún más su dureza y también su resistencia a la corrosión. Este tratamiento es un candidato para reemplazar al cromado electrolítico.

El presente trabajo busca encontrar la mejor condición de terminación superficial del acero AISI 4140 para un proceso de nitruración iónica y post oxidación. Para ello se evaluaron las muestras antes y después del tratamiento con diferentes terminaciones superficiales. Se determinó la rugosidad y se analizó la microestructura de la capa modificada con MO y SEM, y DRX. Se realizaron ensayos de desgaste tipo pin on disk y ensayos de polarización anódica para evaluar su resistencia a la corrosión.

Se concluyó que es conveniente tener al menos una rugosidad correspondiente a lija #600 para un buen comportamiento al desgaste. El espesor de la capa de óxido fue de 0,6 μm y de la capa nitrurada de 7,5 μm aproximadamente. Según los parámetros de proceso, con la oxidación se puede producir una modificación en las propiedades de la capa nitrurada que afectan la resistencia al desgaste. Finalmente, aunque la película de óxido no fue uniforme, el comportamiento a la corrosión de la muestra tratada mejoró con respecto a la sólo nitrurada y al material sin tratar.

Abstract

Medium alloy steels are widely used to manufacture machine elements due to their good mechanical performance, however they have a high coefficient of friction, even with heat treatment. In order to improve their tribological properties, they can be subjected to plasma-assisted treatments such as plasma nitriding and post-oxidation to further increase their hardness and also their resistance to corrosion. This treatment is a candidate to replace the electrolytic chrome plating. The aim of the present work is to find the best surface finish condition of AISI 4140 steel for plasma nitriding and post-oxidation process. The samples with different surface finish were evaluated before and after the treatment. The roughness was determined, and the microstructure of the modified layer was analyzed with MO, SEM and DRX. Wear tests using Pin on Disk and anodic polarization tests were carried out to evaluate the corrosion resistance. It was concluded that it is convenient to have at least a roughness corresponding to # 600 sandpaper for a good wear behavior. The thickness of the oxide layer was about 0.6 μm and the thickness of the nitrided layer was 7.5 μm . Depending on the process parameters, oxidation can cause a change in the properties of the nitrided layer, and this affects the wear resistance. Finally, although the oxide film was not uniform, the corrosion behavior of the treatment improved with respect to the only nitrided material and the untreated material.

Palabras clave: Nitruración, post oxidación, aceros, desgaste.



INTRODUCCIÓN

Los aceros de media aleación, como AISI 4140, son ampliamente utilizados en elementos de máquinas dentro de la industria debido a sus buenas propiedades mecánicas. Para mejorar las propiedades superficiales se pueden utilizar diferentes tratamientos, entre ellos la nitruración asistida por plasma [1]. Ésta es una de las técnicas de modificación superficial más utilizadas para incrementar la dureza superficial y la resistencia al desgaste de estos aceros, permite modificar las capas superficiales del material mediante la difusión de nitrógeno que queda en solución sólida o forma compuestos. En este tipo de aceros, se forma una capa de compuestos constituida por nitruros de hierro como γ' -Fe₄N y ϵ -Fe₂₋₃N y una zona de difusión que corresponde a una región con nitrógeno en solución con menor concentración [2], [3]. Para mejorar aún más las propiedades superficiales de este acero, reducir el coeficiente de fricción y protegerlo contra la corrosión, se puede combinar este tratamiento con otro como la post oxidación [4], [5].

Una post oxidación puede producir una delgada capa de óxido en la superficie de la capa nitrurada, compuesta principalmente de Fe₃O₄ mejora significativamente la resistencia a la corrosión del acero AISI 4140 nitrurado [6]. Sin embargo, durante el proceso de oxidación, es posible la formación tanto de la fase de hematita (Fe₂O₃) como de la fase de magnetita (Fe₃O₄) variando las composiciones químicas del gas o las presiones parciales de oxígeno e hidrógeno [7]. En la práctica, sólo una capa de magnetita densa y altamente adherente que tenga estabilidad química y un coeficiente de fricción bajo podría mejorar la resistencia a la corrosión y al desgaste de los aceros nitrurados. Por lo tanto, es muy importante suprimir o prevenir la formación de Fe₂O₃ y promover la tasa de crecimiento de Fe₃O₄ durante el proceso de oxidación. Para ello, el ajuste y control de los parámetros de procesamiento como la temperatura, el tiempo y la atmósfera de oxidación es fundamental [7], [8]. Si bien hay varios trabajos publicados sobre esta temática no se han determinado los parámetros de proceso que permitan obtener una capa oxidada constituida sólo por magnetita, cada acero requiere un tratamiento específico.

En este trabajo se evaluó el comportamiento al desgaste y a la corrosión del acero AISI 4140 con

diferentes terminaciones superficiales nitrurado y post oxidado.

EXPERIMENTAL

El material base utilizado para esta investigación fue el acero AISI 4140. Se cortaron muestras en forma de discos de 6 mm de espesor de una barra de 25 mm de diámetro. Las muestras fueron llevadas a la temperatura de austenización (850 °C) durante 15 minutos, y un posterior temple en aceite. Luego se realizó un revenido a 560 °C por dos horas con un enfriamiento final en aire. La dureza alcanzada luego del tratamiento térmico fue de 320 ± 12 HV. A las muestras extraídas se le dieron diferentes terminaciones superficiales como se indica a continuación:

- Rectificadas
- Lija #180
- Lija #320
- Lija #600
- Lija #1000

Un grupo de muestras fue solamente nitrurado (N), y otro grupo fue nitrurado y posteriormente oxidado (N+O) para cada terminación superficial.

Los tratamientos de nitruración y oxidación fueron realizados en un reactor industrial de la empresa IONAR S.A. La nitruración iónica se llevó a cabo a 500°C durante 15 Hs en una mezcla gaseosa de 25/75 (N₂/H₂) y la oxidación se realizó a 500°C, 1 hora utilizando vapor de agua.

Se midió la rugosidad superficial de las muestras previo y posterior a los tratamientos, empleando un rugosímetro mecánico Mitutoyo.

Las muestras tratadas fueron cortadas e incluidas en resina fenólica. Para observar la microestructura se utilizó microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, se realizó un análisis de composición por EDS y se analizaron las muestras por difracción de rayos X (DRX) con radiación de Cu e incidencia normal para determinar las fases presentes.

Para estudiar la resistencia al desgaste se realizaron ensayos de Pin on Disk utilizando como contraparte una bolilla de alúmina (Al₂O₃) de 6 mm de diámetro. Las condiciones del ensayo fueron: radio: 5 mm, carga 3 N y distancia: 500 m.

Utilizando el rugosímetro en modo perfilómetro se pudo determinar, a partir de las huellas de desgaste, el volumen perdido. Además, se midió el coeficiente de fricción en función del tiempo en estos ensayos. Las huellas de desgaste se



observaron con SEM y se realizó análisis de composición por EDS.

Se evaluó el comportamiento a la corrosión mediante ensayos electroquímicos de polarización en una solución de NaCl al 3,5 %, con una velocidad de barrido 1 mV/s, utilizando un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Calomel saturado. Se realizaron al menos tres pruebas en dos muestras de cada grupo para evaluar la reproducibilidad. Posteriormente a los ensayos de corrosión, se observaron las superficies ensayadas con MO.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Rugosidad

Se evaluó el parámetro de rugosidad media aritmética Ra empleando un rugosímetro mecánico. En el siguiente gráfico de barras (figura 1), se resumen los valores de "Ra", obtenidos de medir las diferentes terminaciones superficiales de las muestras, antes y después del proceso de nitruración y oxidación.

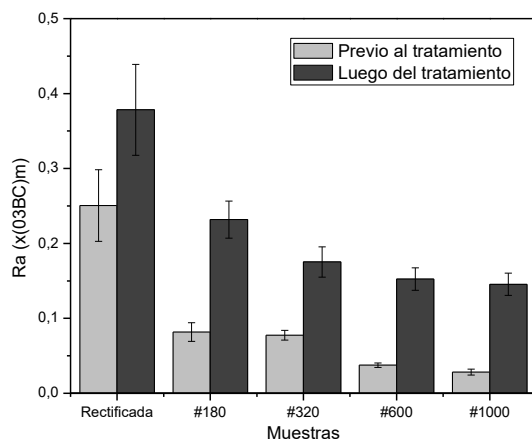


Figura 1. Gráfico de los valores de rugosidad, Ra, para las diferentes muestras

Se observó un aumento significativo de la rugosidad en todas las muestras nitruradas y oxidadas. Además, en las muestras Nitruradas y Oxidadas, la rugosidad resultó más uniforme en toda su superficie.

Microestructura

La microestructura de la sección transversal de una de las muestras nitruradas y oxidadas es mostrada en la figura 2. No fue posible apreciar la capa de óxido, pero si la capa blanca o capa de compuestos, debido al color que presenta al atacarla con el reactivo de Nital al 1.5%. Esta

capa está formada por nitruros de hierro, tipo γ' -Fe₄N y ϵ -Fe₂₋₃N, de acuerdo a lo reportado en la literatura [9],[10].

El espesor de dicha capa fue similar en ambos tipos de muestra, ($7,74 \pm 1,15$) μm para la N+O y ($7,40 \pm 0,51$) μm para la muestra N. No se detectó diferencia en el espesor de la capa para las muestras con diferente granulometría.

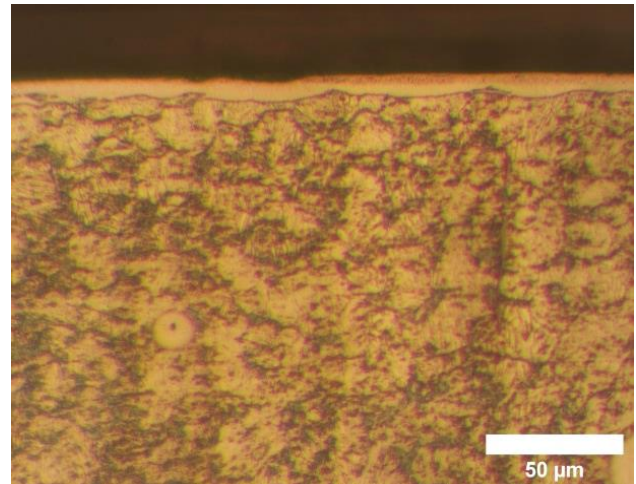


Figura 2: Microscopía óptica muestra N+O.

Como se muestra en la figura 3, mediante microscopía SEM de la sección transversal de la muestra N+O pudo observarse, la capa de óxido, la cual posee un espesor aproximado de 400-500 nm.

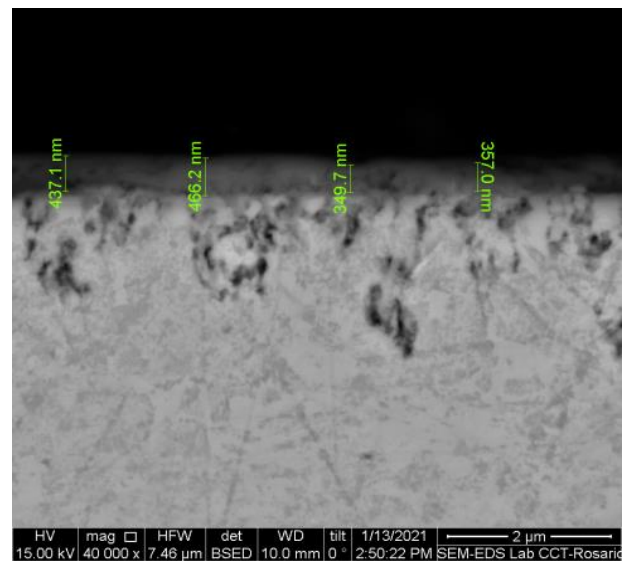


Figura 3: Micrografía SEM muestra N+O.

Por debajo de esta capa existe una región porosa a aproximadamente 0,6 μm y algunos poros aislados a una profundidad de 1,6 μm . En la muestra solo nitrurada también se observó una

región porosa a aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$ y algunos poros aislados a una profundidad de $1,15 \mu\text{m}$. Podría indicarse que la densidad y el tamaño de los poros fue mayor en la muestra N+O que en la N. Es posible, que esta porosidad se deba a la presencia de carbono en la cámara de tratamiento como contaminante, lo cual indicaría que se produjo una nitrocarburation en lugar de una nitruración [11], [12].

Para determinar las fases presentes, se analizó una muestra N y N+O correspondiente a lija 1000, por difracción de rayos X. Los difractogramas de estas son coincidentes en gran medida, como puede observarse en la figura 4. Tanto en la muestra N como en N+O se detectaron los dos tipos de nitruros Fe_4N y Fe_{2-3}N , sin embargo, no fue posible asegurar que exista una predominancia de uno sobre el otro. Además, en la muestra N+O se detectaron picos correspondientes hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4). En este último caso, podría indicarse que, si bien está presente la hematita, es predominante la magnetita.

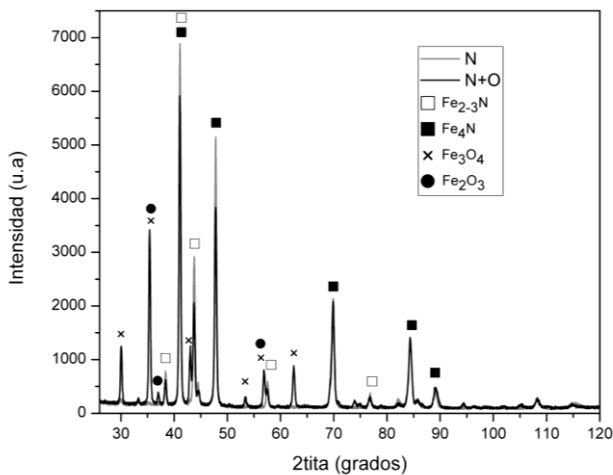


Figura 4: Difractogramas de las diferentes muestras

Comportamiento al desgaste

Luego de los ensayos de Pin on Disk, se inspeccionaron las huellas de desgaste, resultando ser uniformes en las muestras N, no tanto así en las N+O, ya que existen regiones donde el daño fue mayor que en otras. El volumen desgastado fue menor en las muestras N. Éste fue similar para las muestras rectificadas y lijadas con granulometría 180, disminuyó a partir de la muestra con granulometría 320.

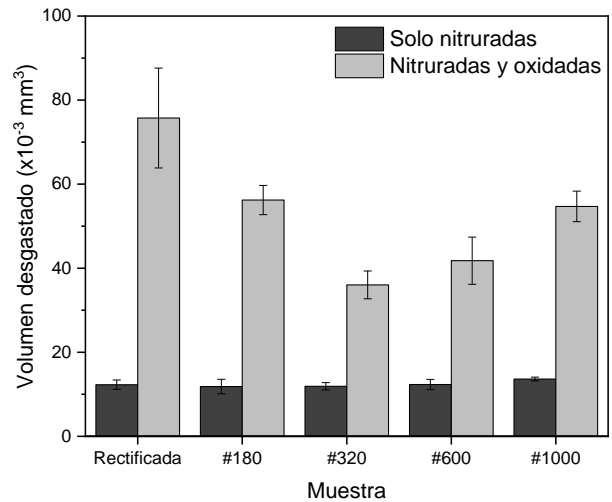


Figura 5. Gráfico del volumen desgastado en los ensayos de pin on disk para las diferentes muestras

Observando las muestras luego del ensayo, figura 6, podría indicarse que hubo desgaste oxidativo en ambos casos. Es decir, se produjo una oxidación de algunas de las partículas de desgaste debido al calor producido por la fricción, pudiendo actuar como tercer cuerpo generando un desgaste por abrasión. Probablemente, este efecto de abrasión fue más severo en las muestras N+O, dado que las partículas que actuaron de tercer cuerpo fueron una mezcla de magnetita y hematita, resultando en un tercer cuerpo con una dureza mayor y consecuentemente un desgaste abrasivo más severo. Sin embargo, la diferencia de volumen desgastado entre las muestras N y N+O es significativa y no podría deberse sólo al efecto abrasivo anteriormente mencionado. Probablemente se produjo un cambio en las propiedades de la capa nitrurada la cual resultó con mayor densidad de poros posteriormente a la oxidación como se mencionó anteriormente, haciendo que su respuesta al desgaste sea diferente.

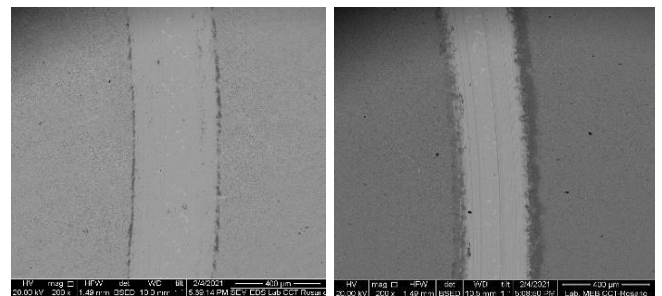


Figura 6. Micrografía SEM de la huella de desgaste en muestra N y N+O, respectivamente



Con respecto al coeficiente de fricción no hubo una disminución en el valor estable del mismo con la presencia de la capa de óxido respecto a la muestra solo nitrurada (0,6 - 0,7).

Corrosión

En la figura 7 se presentan las curvas potenciodinámicas representativas para cada condición. Las muestras solo nitruradas presentaron disolución activa, en cambio, las muestras N+O tuvieron una región pasiva para todas las condiciones de terminación superficial. Los potenciales de corrosión fueron menos nobles para las muestras N que para las N+O. Para estas últimas, los potenciales de corrosión fueron similares para las muestras #180, #600 y #1000, mientras que para la muestra #320 se obtuvo un potencial levemente más noble. La muestra rectificada tuvo el potencial de corrosión menos noble (Figura 7).

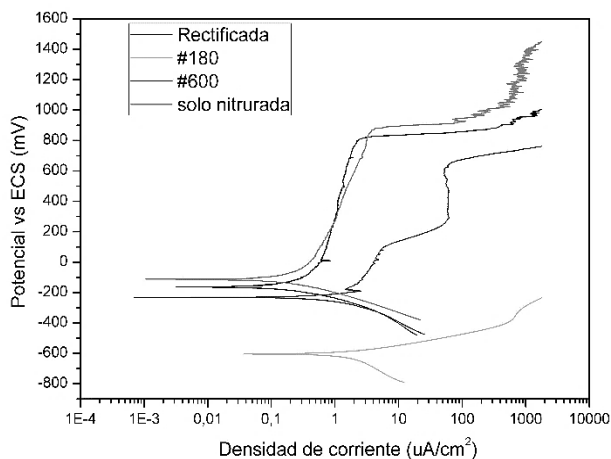


Figura 7. Curvas potenciodinámicas para diferentes muestras.

Además, se evaluaron las diferencias entre el potencial de breakdown (EBD) y el potencial de corrosión (E_{corr}) para cada condición, y este valor fue similar para todas las muestras, excepto para la #600, cuyo valor fue 200 mV mayor (Tabla 1).

Se evaluó, además, el valor de densidad de corriente (J) para 50 mV en todas las curvas potenciodinámicas. Todas las muestras N+O alcanzaron una densidad de corriente del mismo orden de magnitud, excepto la muestra rectificada que alcanzó una densidad de corriente mayor para el mismo potencial.

Tabla 1: Resultados de los ensayos potenciodinámicos de corrosión

Muestra	E_{corr} (mV)	EBD (mV)	EBD- E_{corr} (mV)	J_{50mV} ($\mu A/cm^2$)
Rectificada	-238	644	882	4,68
#320	-19	870	889	0,49
#600	-210	804	1014	0,66
Solo Nitrurado	-632	-	-	-

Con respecto a la muestra N, el tratamiento de oxidación mejoró el comportamiento a la corrosión notablemente, el óxido actuó como capa protectora retardando el desarrollo del proceso corrosivo. En cuanto a la morfología del ataque corrosivo, las muestras N presentaron corrosión por picado y por rendijas en la zona del O-ring, sin embargo, las N+O tuvieron sólo pequeños pits de corrosión.

CONCLUSIONES

La rugosidad influyó en los resultados tanto del comportamiento al desgaste como a la corrosión. Se determinó que es conveniente tener al menos una rugosidad correspondiente a lija #320, aunque sería mejor aún la condición de lija #600, pero no sería necesaria la condición de lija #1000. Es probable que con la oxidación posterior se produzca una modificación en las propiedades de la capa nitrurada (probablemente una transformación de fase) que afecta notablemente la resistencia al desgaste. La capa de óxido mejoró el comportamiento a la corrosión con respecto a la capa nitrurada en todos los casos.

REFERENCIAS

- [1] D. Pye, Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing; 2003, ASM International.
- [2] Sharma A.; Swami K.C.; (2014). A Study of Plasma Nitriding Process on the AISI 4140 Steel. Journal of Materials Science & Surface Engineering, 1 (3) 81-83.
- [3] Veloza, A. B.; Olaya, G.; Guerrero, A.; (2018). Characterizing the mechanical properties of steel AISI-SAE 4140 to apply a plasma nitriding process. Tecciencia 13(24) 73-80.
- [4] Lee I.; (2004). Post-oxidizing treatments of the compound layer on the AISI 4135 steel



produced by plasma nitrocarburizing. Surface and Coatings Technology 188-189 669-674.

[5] Zlatanovic M.; Popovic N.; Bogdanov Z.; Zlatanovic S.; (2004) Plasma post oxidation of nitrocarburized hot work steel samples. Surface and Coatings Technology 177-178 277-283.

[6] Wu J.; Liu H.; Ye X.; Chai Y.; Hu J. (2015). Enhancement of corrosion resistance for plasma nitrided AISI 4140 steel by plain air plasma post-oxidizing. Journal of Alloys and Compounds, 632, 397-401.

[7] Yasavol N.; Mahboubi F. (2012). The effect of duplex plasma nitriding-oxidizing treatment on the corrosion resistance of AISI 4130 steel. Materials and Design, 38, 59-63.

[8] Shen H.; Wang. L.; (2019) Oxide layer formed on AISI 5140 steel by plasma nitriding and post-oxidation in a mixture of air and ammonia. Journal of Alloys and Compounds, 806 1517-1521.

[9] Li Y.; Wang L.; Zhang D.; Shen L.; (2010) Improvement of corrosion resistance of nitrided low alloy steel by plasma post-oxidation. Applied Surface Science. 256, 4149-4152.

[10] Prakash N.; Bennett C. J.; (2017). The effect of plasma nitriding and post oxidation on fretting wear behaviour of a high strength alloy steel. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 843 012079.

[11] Cho Y.; Kang Y.; Baek J.; Woo J.; Cho Y.; (2019). Investigation of Microstructure, Nanohardness and Corrosion Resistance for Oxi-Nitrocarburized Low Carbon Steel. Metals, 9, 190.

[12] Bell T.; Sun Y.; Suhadi A.; (2000) Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburizing. Vacuum, 59 14-23.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue llevado a cabo con fondos de los PIDS 4716 y 5108 de la UTN, y el PID PID 2017-0001 de la ANPCYT.

Los autores agradecen la colaboración de los becarios de investigación del Grupo GIS para la preparación de muestras.