

Tratamientos termoquímicos para aceros maraging: nitruración por plasma asistido por arco catódico

Jonathan Fernández de Ara, Eluxka Almandoz, Gonzalo G Fuentes y José Antonio García AIN_tech, Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies (Navarra)

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/5848>

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros *maraging* son aleaciones Fe-Ni, con concentraciones de Ni de entre 15-25% en peso, y con concentraciones de carbono muy bajas (<0.03%). Estos aceros pueden contener otros aleantes como Cromo, Titanio, Níquel, Molibdeno, Cobalto o Aluminio. El principal interés tecnológico de este tipo de aceros radica en sus propiedades de dureza (45-50HRC, y hasta 600HV) y alta tenacidad que se logran a partir de un tratamiento de transformación martensítica y posterior envejecimiento (*aging*). Esta combinación *martensite + aging*, da nombre a este tipo de aceros.

Las propiedades de estos aceros se originan gracias a un complejo mecanismo de formación y precipitación de compuestos intermetálicos, a través de un proceso de envejecido (*aging*), que consiste en un tratamiento isoterma del material, en condiciones no oxidantes, a temperaturas/tiempos cuyo rango oscila entre los 450-550°C y 1-4 horas. Su potencial de aplicación es enorme, siempre y cuando se desarrollen tratamientos de superficie que mejoren ostensiblemente sus propiedades anti-desgaste y de resistencia a la corrosión.

Los tratamientos termoquímicos de nitruración son una alternativa viable para dotar a estos aceros de las propiedades de dureza superficial, resistencia al desgaste abrasivo y resultan necesarios para mejorar sus prestaciones. No obstante, los tratamientos de nitruración convencionales como la nitruración gaseosa o en sales fundidas requieren tiempos prolongados de aplicación, lo cual puede dar lugar a un proceso termodinámico de sobre-envejecimiento. Este mecanismo se da cuando nuclea la

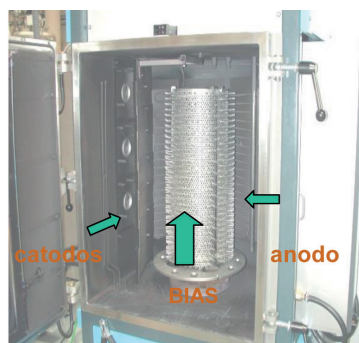


Fig. 1a

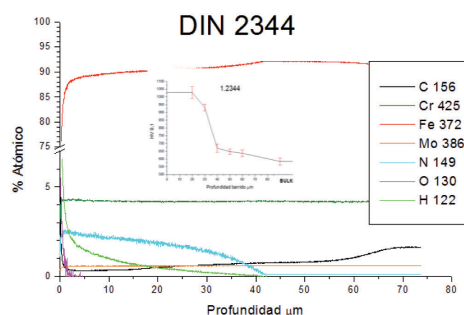


Fig. 1b

Fig. 1: a) Reactor PVD de AIN con capacidad para realizar procesos de nitruración+PVD in-situ. b) Perfil de concentración de nitrógeno en acero DIN 2344 nitrurado en el reactor de AIN (Izq)

fase austenítica en la matriz martensítica del acero. Esta reversión puede llegar a disminuir la dureza y la tenacidad del acero.

Una alternativa a los procesos de nitruración convencionales son los llamados procesos asistidos por plasma. En efecto, las nitruraciones en plasma o nitruraciones iónicas reducen notablemente el tiempo de tratamiento. No obstante, incluso estos tratamientos, si se desarrollan en sistemas convencionales, presentan duraciones de hasta 4-10 horas, suficiente para sobre-envejecer el material.

TRATAMIENTOS COMBINADOS

En este contexto, el Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies de AIN está desarrollando un proyecto cuyo objetivo es implementar un novedoso proceso de nitruración en plasma adaptado al tratamiento de aceros maraging. El proyecto consiste fundamentalmente en el desarrollo simultáneo de procesos de envejecimiento y nitruración por plasma asistido por arco catódico.

La nitruración asistida por arco catódico es un proceso recientemente patentado¹ por AIN que permite nitrurar

aceros y otras aleaciones no-férreas en tiempos inferiores a 2 horas de tratamiento. El proceso consiste en la generación de una corriente de electrones mediante una descarga eléctrica sobre un cátodo. La Figura 1 muestra una imagen del interior del reactor de AIN y también el perfil de nitruración de un acero herramienta para trabajo en caliente según la norma DIN 1.2344. Tal proceso de nitruración se realizó en atmósfera de N₂+H₂ durante 120 minutos.

Los electrones generados son atraídos mediante un potencial positivo (1-50 voltios) hacia un ánodo situado en el otro extremo de la cámara. En su recorrido desde el cátodo al ánodo, los electrones son capaces de ionizar el gas circundante, generando así un plasma. Situando componentes en el centro del reactor y aplicando un potencial negativo, (BIAS) los iones del plasma son capaces de bombardear los materiales a estudiar de forma controlada. Este bombardeo genera un calentamiento de las piezas, que junto con la acción de resistencias de vacío son capaces de variar la temperatura de tratamiento entre 350°C y 550°C.

La nitruración se produce cuando se dan las condiciones umbral de temperatura, composición del gas e ionización. Típicamente, para aceros inoxidables del tipo AISI300 (AISI 304, 316L), la nitruración por plasma se produce cuando las temperaturas alcanzan los 450°C

¹ Patente: Method for nitriding metal alloys and devices for carrying out said method. PCT No11156311.3

y la presión parcial de N_2^+ no es inferior a 1×10^{-3} mbares. Adicionalmente, la presencia de gases como Ar o H_2 , en el plasma, son capaces de activar la difusión de nitrógeno. El argón, fácilmente ionizable, contribuye a incrementar la densidad del plasma y favorece el calentamiento de la muestra por efecto de bombardeo. El hidrógeno, por su parte, es un gas con capacidad reductora, que contribuye a eliminar la capa de óxido nativa propia de los metales.

Otros metales y aleaciones presentan condiciones umbrales de nitruración diferentes. Por ejemplo, las aleaciones de Ti requieren de procesos activados por plasma a temperaturas no inferiores a los $700^\circ C^2$. Los aceros de herramientas³ aleados con estructura ferrítica requieren temperaturas entre 520 y $560^\circ C$.

EJEMPLOS DE APLICACIONES INDUSTRIALES

Los sectores de aplicación de estos nuevos materiales modificados son diversos:

- Sectores en moldes de precisión de inyección de plástico o conformado (Fig. 2). En el sector del molde y matriz se emplean materiales de valor añadido en aquellas partes del molde con altas sollicitaciones mecánicas. Los aceros *maraging*, por su dureza y tenacidad son candidatos para estas aplicaciones. Sin embargo, su todavía escasa resistencia al desgaste supone una barrera de entrada. Como alternativa se utilizan materiales más caros como cerámicos o metal duro.
- Válvulas de precisión para el paso de fluidos. Estos componentes requieren de una elevada resistencia al desgaste por abrasión y a la corrosión. Hoy en día se emplean aceros inoxidables austeníticos con recargues por proyección térmica. La sustitución por aceros *maraging* proporcionaría una mayor duración gracias a sus propiedades de tenacidad a fractura en combinación con las propiedades



Fig. 2a



Fig. 2b

Fig. 2: a) Matriz de conformado de metal. b) Componentes aeronáuticos durante una nitruración iónica

antidesgaste debidas a la nitruración.

Otras aplicaciones:

- Trenes de aterrizaje en aeronáutica sometidos a tensiones por impacto y a abrasión.
- Alabes de turbinas sometidos a altos niveles de gases corrosivos y abrasión.
- Componentes ortopédicos para fijaciones, instrumental quirúrgico.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los procesos de nitruración en plasma asistido por arco catódico se han realizado en el reactor de AIN descrito en la Fig.1.

Los ensayos se han realizado sobre probetas de acero maraging grado 300 envejecido cuya composición teórica y real medida mediante espectroscopía de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES) en la Tabla 1. Los

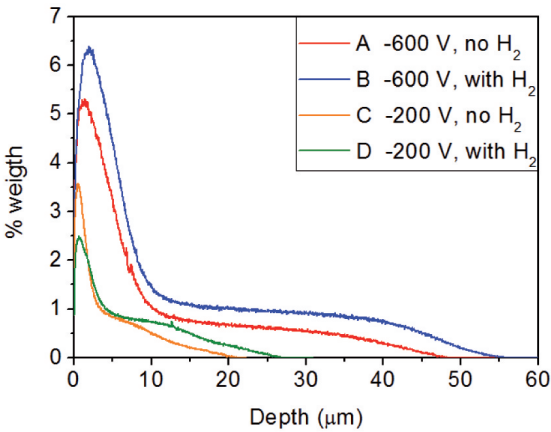


Fig. 3: Perfil de composición de nitrógeno generado sobre aceros maraging envejecidos

	C (%)	Ni (%)	Co (%)	Mo (%)	Ti (%)	Al (%)	Fe (%)
Teórica	< 0.03	17-19	8.5-9.5	4.7-5.2	0.6-0.7	< 0.15	Balance
Real	0.008	17.31	9.05	5.1	0.66	0.11	Balance

Tabla 1: Composición teórica y real de los aceros maraging 300 medida por GDOES

Proceso	Mezcla de gases	BIAS (V)	Temperatura °C	Tiempo (min)	Presión (Pa)
B6N	Ar-N ₂	- 600	480-500	90	1
B6H	Ar-N ₂ -H ₂	- 600	480-500	90	1
B2N	Ar-N ₂	- 200	480-500	90	1
B2H	Ar-N ₂ -H ₂	- 200	480-500	90	1

Tabla 2: Parámetros de nitruración investigados

² J.C. Avelar-Batista, G.G. Fuentes et al. Surface & Coatings Technology 201 (2006) 4335-4340

³ P. Panjan et al. Surface and Coatings Technology 180 -181 (2004) 561-565

aceros empleados presentaban una dureza de 52 HRC, que es obtenida a partir de un doble tratamiento de recocido a 820°C de 1 hora y de envejecimiento a 485°C durante 3 horas.

Los parámetros de nitruración investigados en este artículo se representan en la Tabla 2. Se ha estudiado la composición de los gases del reactor y el voltaje aplicado a las muestras (BIAS). El tiempo de nitruración y la presión de los procesos se han mantenido en 90 minutos y 1 pascal respectivamente.

Las muestras se han caracterizado mediante GDOES para determinar los perfiles químicos de nitruración, microscopía electrónica de barrido (SEM), micro-dureza y ensayos de resistencia al desgaste.

RESULTADOS OBTENIDOS EN ACEROS MARAGING 300

La Figura 3 muestra el perfil de composición de nitrógeno generado sobre aceros maraging envejecidos. Muestra claramente cómo los perfiles de nitrógeno alcanzan las 50-60 micras de espesor en tan solo 90 minutos de tratamiento usando un BIAS de -600 V. Por el contrario, los perfiles obtenidos en las probetas nitruradas a -200 V apenas

alcanzan las 20-30 micras de profundidad. En todos los casos, el perfil de nitruración presenta una forma similar, dada por una acumulación de nitrógeno en las 10 primeras micras que alcanza entre un 2%-6% en peso, y un descenso progresivo en un perfil de difusión.

Es interesante destacar que la diferencia observada entre los perfiles obtenidos a -200 V y -600 V de BIAS no se debe únicamente a la temperatura del tratamiento, ya que en todos los casos ésta se ajustó a valores entre 480°C y 500°C. Por el contrario, los resultados sugieren que la diferente energía del bombardeo iónico parece influir en la cinética del proceso de nitruración. Los resultados también indican claramente la escasa influencia del hidrógeno en el proceso de difusión. Este hecho parece contravenir la literatura existente sobre procesos de nitruración iónica de aceros, en la que existe el consenso general de que la presencia de H₂ es imprescindible para estos procesos.

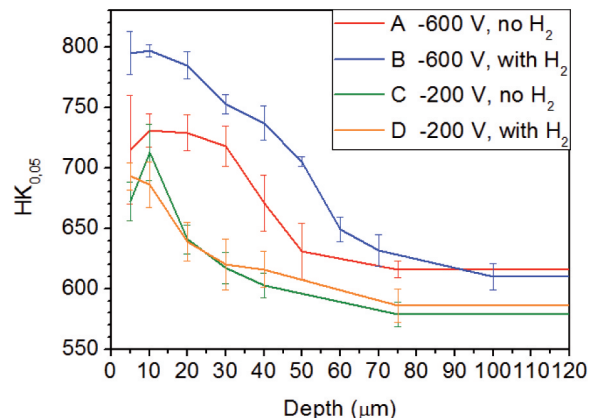


Fig. 5: Dureza Knoop HK0.05 de las muestras tratadas en función de la profundidad

La Figura 4 muestra imágenes de fractura tomadas por SEM de las secciones transversales de las muestras correspondientes a la Tabla 2. Se observa que las fractografías de los aceros cambian de forma en las primeras micras de sus superficies. Los espesores de estas zonas de fractura diferenciada se corresponden con los espesores del perfil de nitruración obtenidos en cada caso. Puede interpretarse por lo tanto que las zonas de difusión presentan propiedades mecánicas de fractura diferentes a las que presenta la matriz original. Para confirmar esta hipótesis se han medido los perfiles de dureza Knoop de las muestras tratadas en función de la profundidad, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.

Además, es interesante destacar que no se aprecia formación de la denominada capa blanca (*white layer*), cuyo efecto de lámina de alta dureza pero de alta exfoliabilidad es indeseable para la mayoría de aplicaciones mecánicas. Esta observación aporta un valor sustancial al proceso de nitruración aquí presentado ya que, a diferencia de los procesos de nitruración convencional, el citado proceso no genera este tipo de capa.

La Fig. 5 muestra que los perfiles de dureza obtenidos en función de la profundidad de ensayo son coherentes con

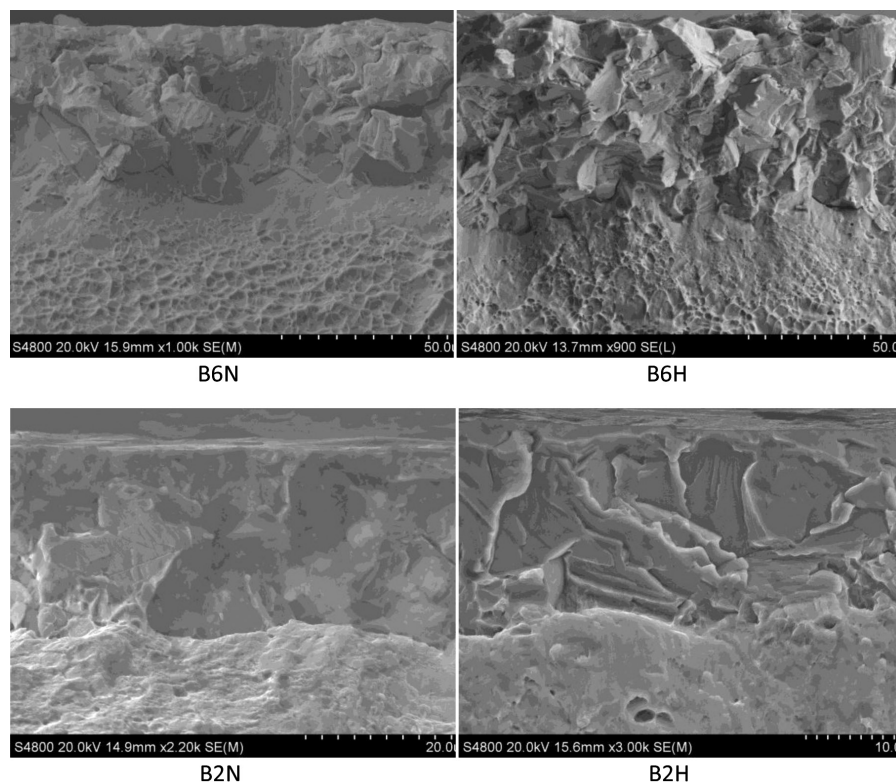


Fig. 4: Imágenes SEM de las muestras de la tabla 2 tomadas en corte transversal

⁵ Resultados del proyecto ! DUBIOP (TTC, AIN y CENIM) 2008. Presentados a la conferencia PSE 2008.

⁶ RujinTian et al. International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1874 – 1878

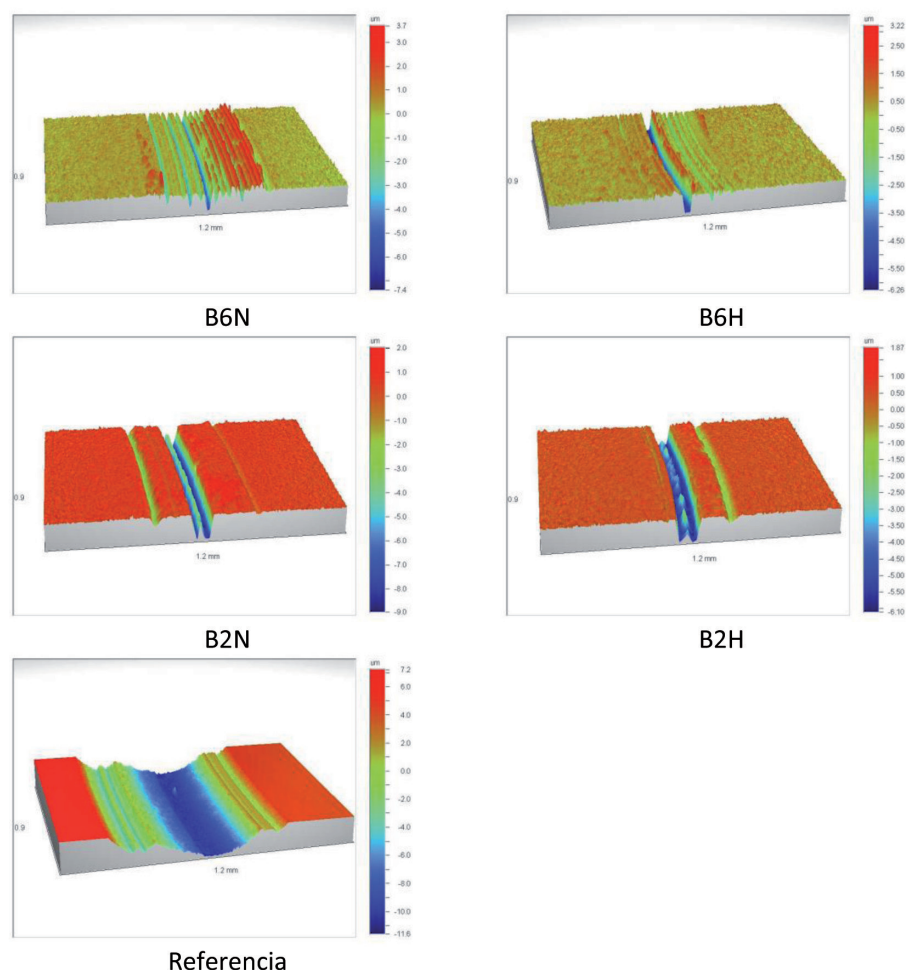


Fig. 6: Perfil 3D de desgaste generado tras un ensayo estándar sobre las muestras de la tabla 2 y el correspondiente acero de referencia

los perfiles químicos de nitrógeno obtenidos mediante análisis GDOES. Para los aceros tratados a -600 V de BIAS se observa que la dureza superficial alcanza los 750 – 800 Vickers frente a los 570 Vickers medidos para el acero envejecido y sin tratar. Se ha observado además que la dureza de volumen, definida como Dureza Rockwell, se mantiene en valores similares a los de partida, e.d. 52-53 HRC, indicando claramente que la nitruración no ha producido efecto de envejecimiento en los aceros.

Las fases formadas durante la nitruración de los aceros dependen de la naturaleza de los mismos. En general los aceros ferríticos (aceros de herramienta y de mecanizado) dan lugar a la formación de una capa de difusión, de alta dureza y tenacidad, en el que el nitrógeno está localizado en posiciones de la red intersticial, o bien formando nitruros del tipo VN, WN, AlN, etc. La capa más superficial o llamada común-

mente *compound layer* está formada por nitruros de hierro, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ principalmente, y más rara vez $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$. Esta capa posee una elevada dureza.

La nitruración de aceros austeníticos da lugar, por el contrario, a fases de austenita expandidas en general sin la presencia de nitruros de metales de transición, caracterizadas por presentar una elevada dureza (>1000 HV), y estabilidad química. De hecho, se ha encontrado que algunos aceros inoxidables del tipo 316L o 304 mejoran las propiedades mecánicas sin alterar su resistencia a la corrosión, mediante los tratamientos por nitruración por plasma⁵. Esta mejora de las propiedades mecánico-químicas ha sido ya aplicada en sectores como el de componentes en pilas de combustible⁶, sometidos a medio ácido (pH<2).

Este aumento en la dureza superficial tiene su reflejo en las propiedades tribológicas de resistencia al desgaste.

De hecho, los ensayos realizados en configuración de bola-sobre-disco en AIN así lo han mostrado. Esto se observa en la Figura 6 donde se representa el perfil 3D de desgaste generado tras un ensayo estándar a temperatura ambiente sobre las muestras de la Tabla 2 y el correspondiente acero de referencia.

Claramente se aprecia cómo el volumen desgastado tras un ensayo normalizado es superior en el caso de los aceros sin tratamiento de nitruración en comparación con los volúmenes eliminados en aquellos aceros *maraging* tratados.

CONCLUSIONES

Los tratamientos de nitruración en plasma de aceros *maraging* son factibles siempre y cuando estos no activen los mecanismos de sobre-envejecido que degradarían las propiedades del material. Para ello han de darse dos condiciones: 1) que el tratamiento no supere un umbral de temperatura, típicamente 550°C, y 2) que el tiempo de tratamiento no exceda el correspondiente a la curva de sobre-envejecido, típicamente 4 horas.

El proceso de nitruración en plasma asistido por arco catódico es idóneo para esta aplicación, ya que permite alcanzar capas de nitruración *compound layer*+*difusión layer* de al menos 60 micras, en tiempos inferiores a las 2 horas de tratamiento.

Este tratamiento avanzado ha demostrado además su eficacia para nitrurar aceros de herramienta, aceros inoxidables austeníticos, así como otras aleaciones no-férreas como CoCrMo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la co-financiación del Departamento de Innovación Empresa y Empleo del Gobierno de Navarra a través del proyecto *Super-Maraging* (IIQ14014).