



UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA
Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los Materiales
Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales

Tesis Doctoral

**DESARROLLO DE PROCESOS TERMOQUÍMICOS
PARA EL TRATAMIENTO SIMULTÁNEO DE
ENVEJECIMIENTO Y NITRURACIÓN EN PLASMA DE
ACEROS MARAGING**

Dirigida por:
Dr. José Antonio García Lorente

Presentada por:
D. Jonathan L. Fernández de Ara

Pamplona, 13 de marzo de 2015

AGRADECIMIENTOS

Quiero comenzar dando las gracias al Dr. José Antonio García, director de esta tesis. Además de su papel fundamental a la hora de sacar esta investigación adelante y desatascar muchos de los problemas que me han ido surgiendo por el camino, fue la persona que en su día me animó a embarcarme en este trabajo, que ahora creo que ha merecido la pena. Me empujó a ello cuando yo no estaba demasiado convencido de querer hacerlo, de modo que gracias por tu empeño y por ser tan pesado...

También quiero destacar las valiosas aportaciones de los doctores Rafael Rodríguez Trías y Gonzalo García Fuentes, que han contribuido a enriquecer este trabajo y me han ayudado a tener una visión científica con algo más de perspectiva. En este sentido, quiero agradecer a todos mis compañeros del centro de Ingeniería de Superficies de AIN por su contribución, que en mayor o menor medida han sido fundamentales para poder sacar adelante este trabajo. No puedo olvidarme de algunos de los que ya no están por aquí, pero que han tenido una importancia crucial para el desarrollo de esta tesis. Quiero agradecer a Miguel lo que me enseñó –y lo que no– acerca del PVD (romperme la cabeza buscándome la vida ha sido interesante...). También a Ruth, Joaquín, Xabi, Marta, Alessandra y Satish, que en cierta medida han contribuido a este trabajo, y a los que ya no tengo el placer de encontrarme todos los días, y por supuesto a los que sí: Joseba, Javi, José, Rebeca, Jon, Bea, Paco, María, Idoya, Cristina, Ángel... gracias a todos. Y una mención especial para Agurtzane, que fue mi *alma mater* en AIN y una de las personas más importantes para hacer que yo aprendiera a manejarme en un laboratorio y me formara como investigador.

Por supuesto, he de destacar la ayuda que he recibido de Eluxka, compañera en el trabajo y en la vida. Un párrafo se me queda corto para agradecerte la ayuda que me has prestado, siempre con buena cara. Tu ayuda para organizarme y darme ideas acerca de cómo plantear el trabajo ha sido indispensable. Y también tu

paciencia escuchando mis locuras sobre iones saltarines y demás películas de ficción... De verdad, muchas gracias. Una gran parte de este trabajo te pertenece... ¡pero ahora ponte las pilas con el tuyo!

Tengo que agradecer a las personas que han hecho que yo haya podido llegar hasta aquí, que con su esfuerzo y apoyo diario hicieron posible que pudiera estudiar una carrera, conseguir un trabajo y ahora presentar mi tesis doctoral. Gracias a mi familia: a mi madre, la persona más tenaz y más generosa que conozco, y a la que más debo agradecer; a mis abuelos, por acogerme en mis años de universidad; a mi hermana y a mi padre, porque todos ellos hicieron un gran esfuerzo que ha hecho posible que yo esté aquí ahora. No siempre se lo he agradecido lo suficiente y será imposible compensarlo, pero en la medida en que esto pueda servir de reconocimiento, muchas gracias por todo.

Por otro lado, no puedo dejar de mencionar y agradecer a la Asociación de la Industria Navarra por los medios técnicos que me ha facilitado para la realización de este trabajo, sin los cuales esta investigación no hubiera sido posible. Particularmente he de citar los proyectos FORMA0 –financiado por CDTI y el Ministerio de Ciencia e Innovación–, SUPERMARAGING –financiado por el Gobierno de Navarra– y CONSOLIDER-FUNCOAT –cofinanciado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y el Gobierno de Navarra– y a los investigadores que han participado en ellos, de los que tanto he aprendido. Igualmente, agradecer al departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales de la Universidad Pública de Navarra.

En definitiva, gracias a todos por aguantar mis *chapas* y mis ratos *cansinos*, espero estar a la altura y ser al menos una mínima parte de lo valiosos que vosotros sois para mí.

ÍNDICE

PARTE I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	7
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	7
1.1 Motivación del trabajo	7
1.2 Estado del arte de los procesos de nitruración	8
1.3 Nitruración mediante plasma de arco eléctrico	18
1.4 Estado del arte de los aceros maraging.....	20
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	33
2.1 Objetivo principal.....	33
2.2 Objetivos secundarios	33
PARTE II. METODOLOGÍA	35
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA Y DESCRIPCIÓN DEL PROCESO TERMOQUÍMICO	35
3.1 Material empleado en el estudio.....	35
3.2 Medida indirecta de la temperatura en los procesos termoquímicos	36
3.3 Nitruración en plasma asistida por arco eléctrico.....	38
CAPÍTULO 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	45
4.1 Composición química (GDOES).....	45
4.2 Dureza	48
4.3 Microestructura	51
4.4 Topografía superficial	57
4.5 Caracterización tribológica	60
4.6 Corrosión: ensayos potenciodinámicos	63

PARTE III. FASE EXPERIMENTAL (I): PUESTA A PUNTO DEL PROCESO..... 67

CAPÍTULO 5. ESTUDIO DE PARÁMETROS DE PROCESO (I): OPTIMIZACIÓN DE LA PRESIÓN EMPLEADA EN LA NITRURACIÓN. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS TRATADAS.....69

5.1 Tratamientos.....	69
5.2 Perfiles de composición química.....	72
5.3 Dureza.....	77
5.4 Microestructura.....	83
5.5 Topografía superficial.....	91
5.6 Ensayos tribológicos.....	93
5.7 Ensayos de corrosión.....	95
5.8 Discusión y selección de parámetros.....	99

CAPÍTULO 6. ESTUDIO DE PARÁMETROS DE PROCESO (II): OPTIMIZACIÓN DEL BIAS EMPLEADO PARA LA NITRURACIÓN. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS TRATADAS..... 109

6.1 Tratamientos.....	109
6.2 Perfiles de composición química.....	110
6.3 Dureza.....	116
6.4 Microestructura.....	122
6.5 Topografía superficial.....	129
6.6 Ensayos tribológicos.....	131
6.7 Ensayos de corrosión.....	132
6.8 Discusión y selección de parámetros.....	137

PARTE IV. FASE EXPERIMENTAL (II): ESTUDIO DE LA TEMPERATURA Y EFECTO DEL HIDRÓGENO 145

CAPÍTULO 7. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE NITRURACIÓN ASISTIDA POR ARCO ELÉCTRICO..... 147

7.1 Tratamientos.....	147
7.2 Perfiles de composición química.....	148

7.3 Dureza.....	154
7.4 Microestructura.....	161
7.5 Topografía superficial.....	169
7.6 Ensayos tribológicos.....	171
7.7 Ensayos de corrosión.....	175
7.8 Discusión de resultados.....	181
CAPÍTULO 8. INFLUENCIA DE LA MEZCLA DE GASES EN EL PLASMA EMPLEADO PARA LA NITRURACIÓN ASISTIDA POR ARCO ELÉCTRICO.....	189
8.1 Tratamientos.....	189
8.2 Perfiles de composición química.....	192
8.3 Dureza.....	198
8.4 Microestructura.....	204
8.5 Topografía superficial.....	212
8.6 Ensayos tribológicos.....	214
8.7 Ensayos de corrosión.....	216
8.8 Discusión de resultados.....	221
PARTE V. CONCLUSIONES.....	225
CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES.....	225
9.1 Optimización de los parámetros de tratamiento.....	225
9.2 Influencia de la temperatura en la nitruración en plasma asistida por arco eléctrico.....	227
9.3 Influencia de la mezcla de gases en la nitruración en plasma asistida por arco eléctrico.....	230
9.4 Conclusiones generales.....	231
9.5 Trabajos futuros.....	231
GLOSARIO.....	235
REFERENCIAS.....	239

PARTE I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación del trabajo

Los tratamientos termoquímicos son procesos de gran aplicación en el mundo de la metalurgia para mejorar las propiedades superficiales de aceros y otras aleaciones. Entre estos destacan los procesos de nitruración, ampliamente empleados para dotar a la superficie de los materiales de propiedades mejoradas de dureza, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión, sin afectar de forma sustancial las propiedades del núcleo del material.

Dentro de los procesos de nitruración hay diversas técnicas de uso cotidiano en la industria: nitruración gaseosa, nitruración en sales y nitruración iónica, también denominada nitruración por plasma. Es esta última la que ofrece mayor eficiencia y la que ha dado lugar al desarrollo de múltiples variantes con el fin de obtener unos mejores resultados y un mayor control de proceso.

En esta investigación, se ha trabajado en el desarrollo de una novedosa tecnología, la nitruración iónica asistida por plasma de arco eléctrico. Para ello, se ha empleado y adaptado un equipo industrial de Deposición Física en fase Vapor (PVD) para llevar a cabo estos procesos termoquímicos. Como fruto de este trabajo, que se ha realizado íntegramente en las instalaciones de la Asociación de la Industria Navarra (AIN), se han obtenido patentes registradas a nivel nacional y europeo [FUE11, FUE10]. La presente tesis se centra en el estudio de los parámetros más relevantes del proceso para el desarrollo de este novedoso tratamiento de nitruración en aceros maraging.

Se trata de un singular tipo de aleaciones de uso en el ámbito de la industria aeronáutica y aeroespacial, fundamentalmente, que son también de aplicación en

herramientas de conformado y moldes. La naturaleza de estos materiales y el tratamiento térmico que requieren –un proceso de solubilización y posterior envejecimiento en torno a 500 °C– los hace especialmente interesantes para estudiar la aplicabilidad de tratamientos en los que poder simultanear la nitruración y su propio tratamiento térmico. Existen escasas referencias en la literatura científica que aborden la compatibilización de procesos termoquímicos con los tratamientos térmicos específicos de los aceros maraging [SEL12] o incluso de otros aceros de endurecimiento por precipitación [OLI07, FRA06], lo cual abre un campo de estudio atractivo y poco explorado hasta la fecha.

El hecho de aplicar una novedosa técnica de nitruración por plasma en aceros maraging así como compatibilizar y simultanear su tratamiento térmico con el de nitruración, constituye un interesante reto que ha motivado la elaboración de esta tesis. Además, el hecho de adaptar un reactor industrial de PVD para la realización de estos procesos multiplica las posibilidades potenciales y la versatilidad de estos tratamientos.

1.2 Estado del arte de los procesos de nitruración

La nitruración es un proceso termoquímico ampliamente utilizado en la industria actual cuyo origen data de 1861, cuando Edmond Frémy llevó a cabo una serie de experimentos para estudiar el efecto que producía el amoníaco sobre piezas de acero calentadas a altas temperaturas [COR10]. Frémy consiguió piezas muy endurecidas pero de gran fragilidad, que no eran aptas para su uso en la práctica. En 1923 Fry resolvió que el problema de la fragilidad de la capa exterior de las piezas así endurecidas podía solucionarse con una menor temperatura de tratamiento. Calentando el acero en torno a los 500 °C y empleando aceros aleados con cromo, aluminio o molibdeno, mejor que los ordinarios al carbono, podía evitarse la formación de estructuras frágiles. Ya a principios del siglo XX, Hjalmar Braune había identificado un eutectoide formado por hierro y Fe_4N en la capa frágil de los aceros nitrurados, al que se daría después el nombre de braunita. Fry descubrió que a temperaturas que no sobrepasaran los 500 °C, la braunita no se

formaba y se obtenían capas de gran dureza, pero sin los problemas de fragilidad descritos hasta entonces.

El proceso de nitruración, en definitiva, consiste en la difusión de nitrógeno hacia el interior del material buscando mejorar las propiedades superficiales de dicho material, típicamente aleaciones ferrosas o metales. Para el caso del hierro, las posibles fases estables en función de la concentración de nitrógeno y la temperatura de tratamiento se muestran en el diagrama Fe-N (Figura 1.1).

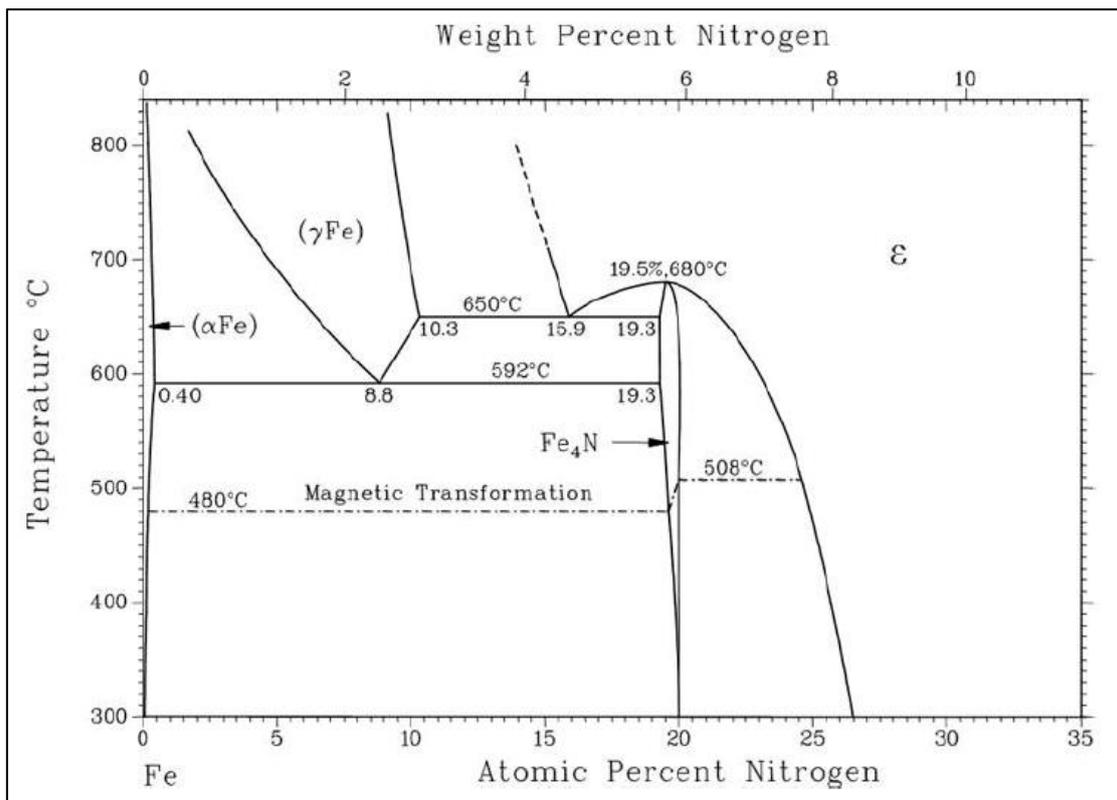


Figura 1.1. Diagrama Fe-N [WRI87].

Según se describe en el diagrama, el nitrógeno presenta una solubilidad máxima en la solución sólida de hierro alfa (α-Fe) de un 0,11 %. En función de la temperatura de tratamiento y la cantidad de nitrógeno asimilable por el hierro, los procesos de nitruración pueden dar lugar a diferentes fases de nitruros, siendo las de mayor interés en los tratamientos convencionales las siguientes [JAC73]:

- γ'-Fe₄N. Este nitruro se forma por precipitación a partir de los 300 °C en enfriamientos lentos. Posee una estructura cúbica centrada en las caras

(fcc) en la que los átomos de nitrógeno ocupan los sitios octaédricos y un contenido de entre el 5.7-5.9 % de nitrógeno.

- ϵ -Fe₂N_{1-x}. Esta fase presenta una estructura hexagonal en la que los átomos de nitrógeno ocupan también posiciones octaédricas. Es una solución sólida con una composición química que puede variar desde un contenido en nitrógeno del 8.15 % (estructura cercana a Fe₃N) hasta un máximo del 11.0 % (asimilable en este caso a Fe₂N). Esta fase, de mayor dureza y fragilidad que la anterior, es la principal constituyente de la capa blanca.

Los procesos de nitruración de aceros convencionales se llevan a cabo a temperaturas por debajo de los 590 °C, a la cual se forma el eutectoide denominado braunita, una fase indeseada por su fragilidad. Habitualmente las temperaturas de nitruración en los procesos industriales oscilan entre los 450 °C y los 570 °C. En las piezas tratadas habitualmente se distinguen dos zonas claramente diferenciadas (Figura 1.2):

- Zona de compuestos. De espesor variable, está formada por nitruros de tipo ϵ -Fe₂N_{1-x} y γ' -Fe₄N. Posee gran dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión. Esta capa también suele ser denominada como “capa de combinación” o “capa blanca”, debido a su apariencia observada al microscopio. Generalmente, se tiende a evitar la presencia de esta capa blanca en la mayoría de aplicaciones industriales debido a su fragilidad. La técnica de nitruración empleada, así como la temperatura y la composición química del material determinan si ésta se produce, y en qué medida.
- Zona de difusión. Formada fundamentalmente por γ' -Fe₄N, es la zona en la que se produce la difusión de nitrógeno hacia el interior del acero. Depende directamente del tiempo de tratamiento, la temperatura y la estructura y aleantes presentes en el acero.

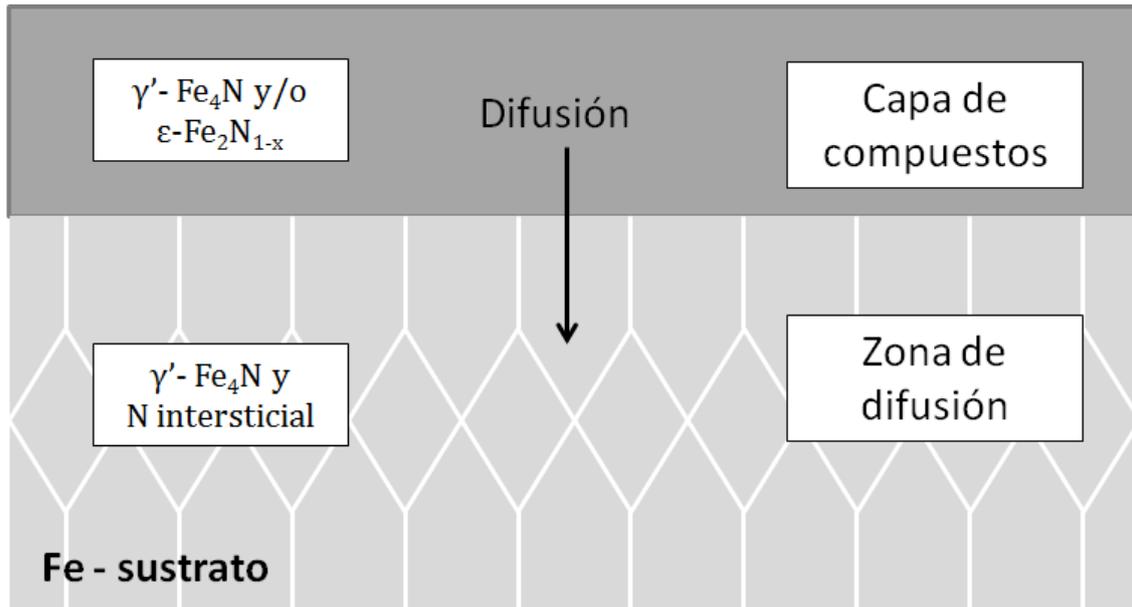


Figura 1.2. Estructura de la zona de nitruración en una aleación ferrosa.

Cuando se trata de aceros aleados, los elementos químicos pueden integrarse en la red e incorporarse a la capa de compuestos de diferente manera, dependiendo de la afinidad de estos por el nitrógeno. Así, los elementos de menor afinidad forman compuestos ternarios ($Fe_xMe_yN_z$), mientras que los de mayor querencia por el nitrógeno forman precipitados (Me_xN_y). Al añadir elementos de aleación por los que el nitrógeno presenta mayor afinidad que por el hierro, la formación de la fase γ' puede verse retrasada en el tiempo. Por su parte, elementos que presentan una menor afinidad por el nitrógeno pueden dificultar o incluso evitar la formación de la capa de compuestos hasta que se produzca la total precipitación de los elementos que formarán los nitruros, o forzar el crecimiento de γ' - Fe_4N bajo condiciones de no equilibrio.

Dependiendo de la afinidad de los elementos de aleación por el nitrógeno, estos pueden clasificarse en función de su comportamiento a la hora de formar nitruros. De cómo sea su interacción dependerá cómo será el perfil de composición en profundidad resultante en los procesos de nitruración, que será de acuerdo a la termodinámica y la cinética de las reacciones que se produzcan (Figura 1.3).

- Formadores *fuertes* de nitruros. A este grupo pertenecen elementos como el vanadio o el titanio, que precipitan en su práctica totalidad en la región más superficial. La tasa de precipitación de estos nitruros viene dada por la difusión del nitrógeno en la matriz ferrítica. Por este motivo, la concentración máxima de nitrógeno en el acero no se ve afectada por el tiempo de tratamiento, sino que lleva a un incremento de la profundidad del perfil de nitruración.
- Formadores *débiles* de nitruros. Aquí se englobarían elementos como el silicio. A diferencia del caso anterior, la cinética del proceso viene dada por la difusión de los elementos formadores de nitruros en la matriz. Mayores tiempos de tratamiento conducen a una mayor concentración de nitruros que precipitan en la superficie.
- Formadores *intermedios* de nitruros. Presentan un comportamiento intermedio entre los anteriores.

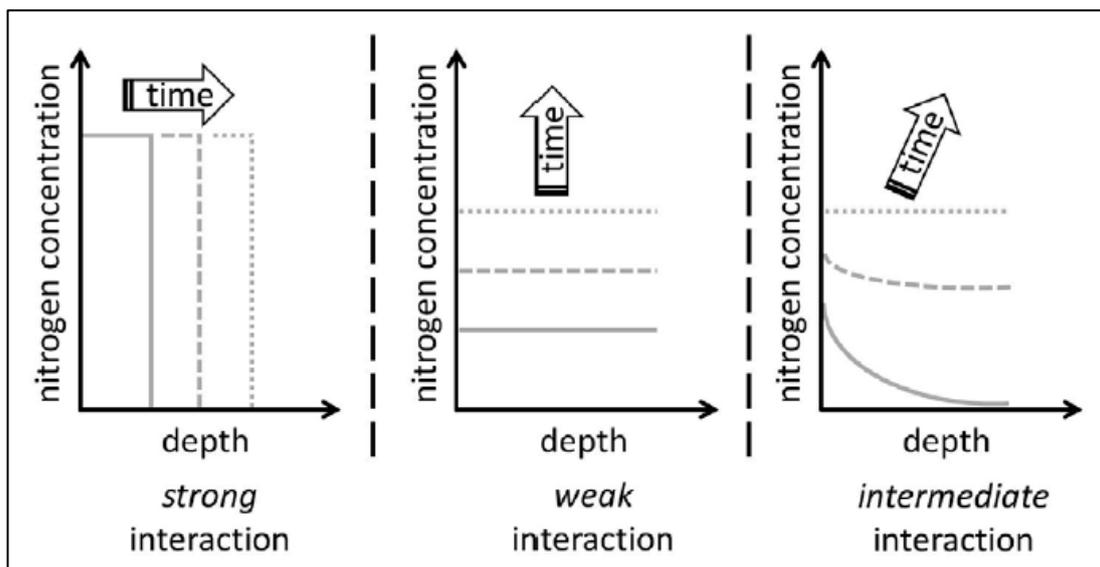


Figura 1.3. Morfología del perfil de difusión de nitrógeno según el carácter de la interacción entre los aleantes y el nitrógeno [SEL12].

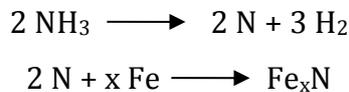
Los tratamientos de nitruración en aceros se llevan a cabo siempre tras el temple y revenido del material, evitando así posteriores operaciones –más allá de un pulido o un leve rectificado– que eliminarían la capa de compuestos. Las superficies

nitruadas ofrecen, en general, altos valores de dureza (dependiendo del grado de aleación del acero), mayor resistencia al desgaste, a la abrasión, la fatiga y la resistencia al ataque químico y la corrosión.

Industrialmente pueden encontrarse tres tipos de procesos de nitruración: gaseosa, en baño de sales, y nitruración iónica o asistida por plasma. En función de los requerimientos y el material, el espesor típico alcanzado oscila entre unas pocas micras y un máximo en torno a las 400 micras.

Nitruración gaseosa

La nitruración gaseosa fue la primera en ser desarrollada y la de más amplio uso en la industria. Se basa en la disociación parcial de amoníaco a temperaturas en torno a los 500 °C para dar lugar a nitrógeno atómico, que es absorbido por el acero. Al comienzo del proceso, el nitrógeno forma parte de la solución sólida en Fe- α , para después precipitar en forma de cualquiera de los nitruros de hierro posibles.



El nitrógeno atómico que no es absorbido forma nitrógeno diatómico (N_2), que ya no tiene capacidad para nitrurar. Es importante mantener controladas la temperatura, presión, caudal de gases y el efecto catalítico de la pieza a nitrurar para que la disociación del amoníaco se mantenga en unos rangos concretos (entre el 18-25 % de disociación a 500 °C y entre el 25-40 a 550 °C) y que la absorción de nitrógeno siga un ritmo adecuado. Por ese motivo, se introducen en el reactor mezclas de nitrógeno e hidrógeno con objeto de alcanzar el equilibrio de disociación adecuado [COR10, MIL06, LAR04, LAJ73].

Nitruración en baño de sales

Otro método de nitruración consiste en la inmersión de las piezas a tratar en un baño de sales de cianato y cianuro a temperaturas entre 520 °C y 580 °C. Habitualmente se trabaja con mezclas de NaCN y KCN, que funden a 500 °C, a las

que se adicionan cianatos, y que se dejan envejecer durante varios días hasta la formación de suficiente cantidad de OCN⁻. Las piezas a nitrurar son previamente calentadas en torno a los 380 °C, evitando así su oxidación, pero eliminando cualquier resto de humedad del material y minimizando la caída de temperatura que provocaría su inmersión en el baño de sales si estuviera a temperatura ambiente. El tiempo de tratamiento de las piezas está en torno a las 2-4 horas, en función de las características que se busquen, y la temperatura habitual de tratamiento es de 570 °C, que ha de mantenerse lo más estable posible para un adecuado control del proceso [LAJ73]. Este método de nitruración presenta importantes limitaciones medioambientales, contando como una de sus principales desventajas la toxicidad de las sales anteriormente mencionadas.

Nitruración iónica o asistida por plasma

La nitruración iónica o asistida por plasma es otra de las vías mediante las cuales llevar a cabo tratamientos termoquímicos sobre metales y aleaciones [RIE99, MEN95, RIE95, DEA89]. Existen diversas variantes en la forma de generar el plasma, pero la base en la que se fundamentan estos procesos es siempre similar. La nitruración iónica parte del empleo de un gas –o mezcla de gases– a baja presión que es ionizado [MAT93, MOL89, MAT85]. Durante el proceso se establece una diferencia de potencial entre las muestras a tratar (cátodo) y la cámara (ánodo) para la generación de un plasma en la región de la descarga luminiscente (*glow discharge*) (Figura 1.4) e inducir así el bombardeo de iones de nitrógeno sobre los sustratos objetivo, que darán lugar a la modificación de propiedades superficiales en el material tratado. Si además se aplica temperatura al proceso, se favorecerá la difusión de iones hacia el interior del material.

La nitruración iónica presenta importantes ventajas respecto a otros procesos, tales como la reducción de tiempos de tratamiento, mejor control de los parámetros de proceso y la posibilidad de realizar tratamientos a baja temperatura [SIN03].

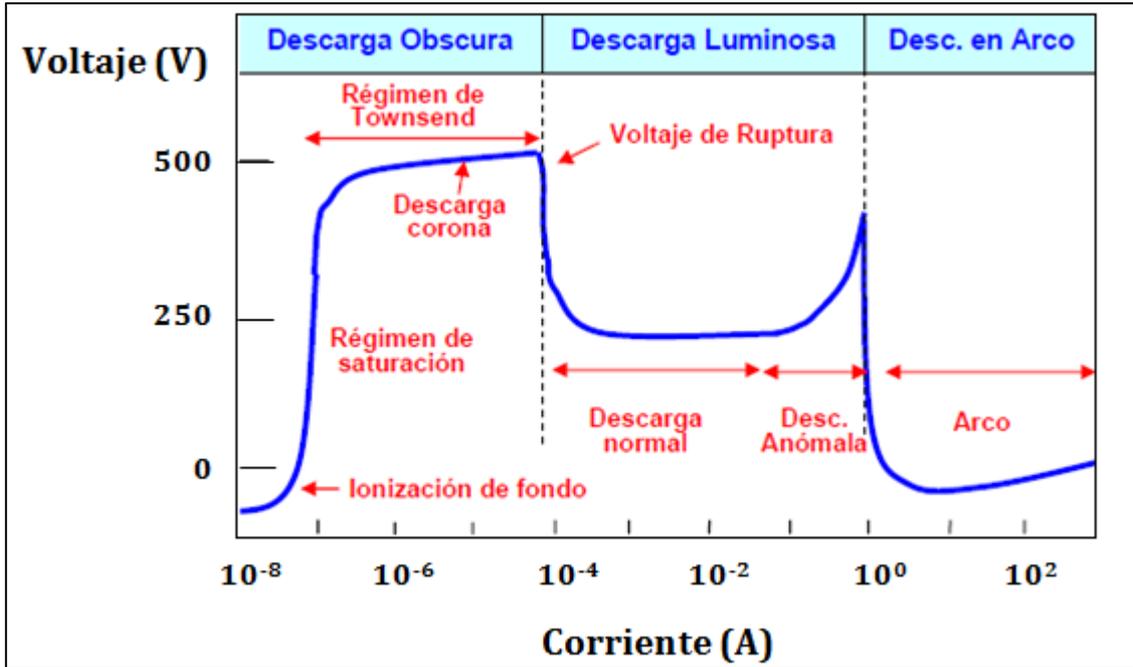


Figura 1.4. Tipos de descarga en función del voltaje y la corriente [KUR86].

Existen diferentes maneras de generar el plasma en la cámara, entre las que cabe citar a modo de ejemplo las que utilizan fuentes de radiofrecuencias, microondas o mediante efecto termoiónico [CZE98]. Una de las más habituales es a través de una diferencia de potencial entre dos electrodos separados por una determinada distancia. Cuando se tiene un gas a una presión suficientemente baja, existe un valor de voltaje al que se genera un plasma (descarga luminiscente), debido a la diferencia de velocidad existente entre los iones y los electrones en la cámara, a causa de su masa. Mientras que los iones positivos se mueven lentamente hacia la zona catódica, los electrones se desplazan a gran velocidad hacia el ánodo. El movimiento de las especies portadoras de carga causa una rápida caída de potencial frente al cátodo, produciendo un espacio positivo alrededor del mismo, en el que se sitúan las piezas que van a ser tratadas. Este espacio se denomina Espacio Oscuro del Cátodo (CDS), región caracterizada por un fuerte campo eléctrico y elevada densidad iónica. Puesto que durante la descarga luminiscente se produce una pérdida continua de electrones y de iones, debe producirse un grado igual de ionización que la mantenga estable en el tiempo. De la misma manera, la energía se transfiere fuera de la descarga por lo que también el balance energético debe mantenerse. La emisión de electrones procedentes del cátodo

durante la evaporación del metal es fundamental, ya que estos electrones son vitales para establecer una descarga sostenible y conseguir un buen rendimiento del proceso de nitruración [MIC95, BR081]. El fenómeno de luminiscencia, apreciable en forma de halo brillante, es debido a que el gas ionizado se vuelve conductor, lo cual confiere un color característico al plasma que depende de la composición química del gas empleado. En la Figura 1.5 puede apreciarse un esquema del interior de un tubo en el que se produce una descarga luminiscente, mostrando las regiones donde se produce la emisión de luz, la variación de la densidad de carga teniendo en cuenta el movimiento de las especies cargadas y la caída de potencial en la región próxima al cátodo.

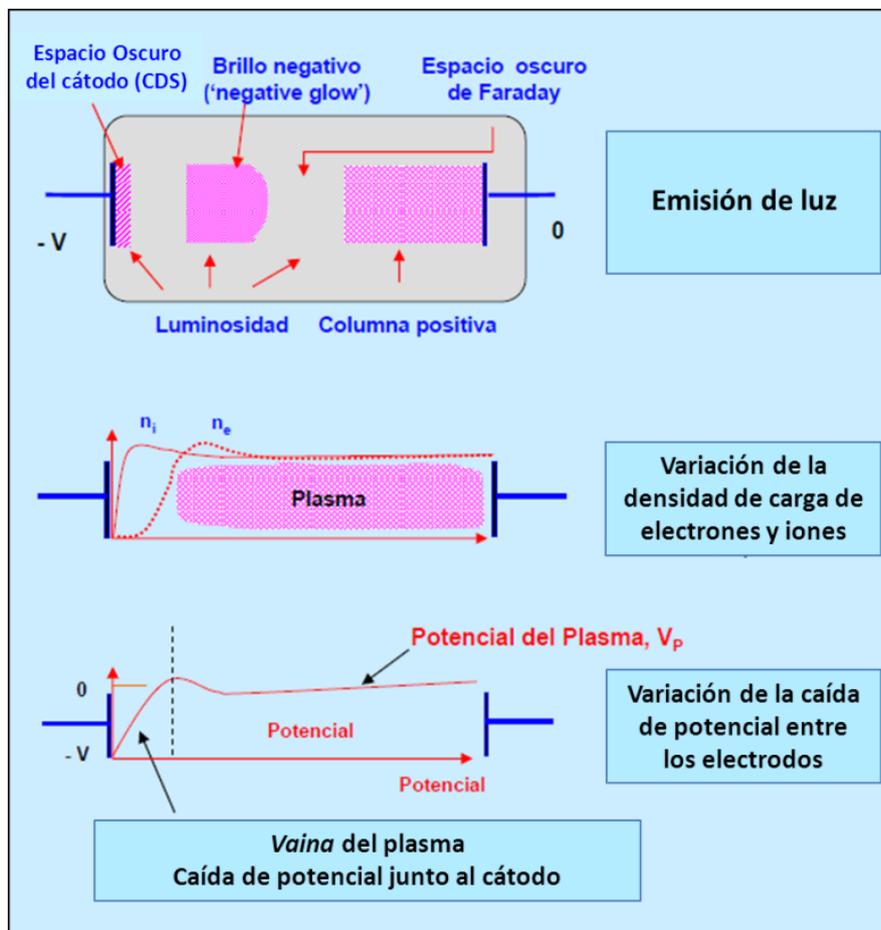


Figura 1.5. Esquema del proceso de descarga luminiscente o *glow discharge*.

En la nitruración iónica, es la polarización de las piezas la que produce la atracción de los iones positivos de nitrógeno, que son acelerados y colisionan contra la

superficie de las piezas a nitrurar, dando lugar a efectos combinados de *sputtering* (pulverización y arranque de material de la superficie) y a la difusión de nitrógeno en las piezas. La energía cinética de los iones que bombardean constantemente la superficie es aprovechada en beneficio del propio tratamiento termoquímico.

Hay múltiples variables que pueden modificarse en los procesos de nitruración en plasma. Uno de los más importantes es, obviamente, la temperatura. Tendrá efecto crucial en el proceso, ya que será determinante en la difusión del nitrógeno en los materiales que sean tratados y tendrá también efecto en lo que se refiere a la composición del plasma.

En la nitruración en plasma, es habitual trabajar con mezclas de diferentes gases, y no sólo con nitrógeno. Es frecuente el empleo de argón o hidrógeno para mejorar el rendimiento de los tratamientos de nitruración. Existe abundante bibliografía en la que se reporta que el uso de hidrógeno puede ser beneficioso en algunos casos y para según qué materiales; el efecto más obvio, debido su acción desoxidante [FIG06a, PRI01, KOR95]. Sin embargo, también parece jugar un papel crucial al condicionar las características del plasma, hecho que puede hacer que la adición de hidrógeno repercuta de forma diferente en la eficacia del proceso de nitruración [LUV12, SOU12, LEP08, KAR03, PRI01, BER00, REN98]. De la misma forma, se ha estudiado el efecto favorable de la adición de argón al nitrógeno, debido a su gran capacidad para ser ionizado, que contribuye a una mayor riqueza del plasma y el aumento de la temperatura de tratamiento debido al bombardeo con iones de gran tamaño, algo apoyado por múltiples estudios [REN98, REN96, FAN95a, VET93a, VET93b].

Otro de los parámetros fundamentales es la presión. Ésta ha de ser suficientemente baja para posibilitar la formación de un plasma con suficiente densidad electrónica como para poder llevar a cabo el proceso de nitruración, y se sitúa típicamente entre los 100-1000 Pa cuando la descarga luminiscente es producida mediante d.c., y por debajo de los 10 Pa cuando se buscan plasmas de alta densidad [CZE00,

CZE98]. La presión condiciona el proceso de tratamiento en la medida en que afecta a la densidad electrónica del plasma y a la temperatura del proceso.

Finalmente, hay que considerar el grado de polarización de las muestras, que también determina el comportamiento del plasma. Se modifica el efecto en la superficie producido por la llegada de un distinto número de iones más o menos acelerados. La polarización de las muestras condicionará el grado de difusión de las especies iónicas que llegan a la superficie o su rugosidad, por efecto de la diferente energía cinética de las partículas incidentes, que repercutirá en la temperatura.

1.3 Nitruración mediante plasma de arco eléctrico

En este trabajo se propone una variante del proceso de nitruración iónica basado en la generación del plasma a través de una descarga en el rango de valores de intensidad-voltaje correspondiente a una descarga luminiscente (*glow discharge*). Éste, además, será asistido mediante un proceso de arco eléctrico para incrementar el grado de ionización, y por tanto, la densidad electrónica del plasma. El tratamiento se ha llevado a cabo en un equipo de deposición física en fase vapor (PVD) que se ha adaptado para el tratamiento [FUE11]. El modo en que se genera el plasma se basa en la misma tecnología utilizada para la evaporación de metales durante la deposición de recubrimientos PVD. Se parte de un vacío previo en torno a los 5×10^{-2} Pa para evacuar el oxígeno, vapor de agua y otros gases presentes en el reactor, mientras que la presión de trabajo típica se sitúa entre los 0,5-5 Pa. La cámara está conectada a tierra y durante el proceso se introducen los gases de trabajo cuyo caudal puede ser regulado a lo largo del mismo. Las piezas a tratar se colocan en un soporte en el centro de la cámara conectado a una fuente de corriente continua pulsada. El soporte es polarizado negativamente, en un rango de valores que va desde los -100 V a los -1000 V y frecuencias de 0 a 40 kHz. El equipo cuenta además con una fuente de calor basada en un sistema de resistencias eléctricas.

En la Figura 1.6 se muestra el esquema del proceso de nitruración. El plasma originado como producto de la diferencia de potencial entre dos electrodos (la cámara hace las veces de ánodo y el soporte con las muestras de cátodo) ve incrementado su densidad de electrones gracias a la generación de un arco eléctrico sobre uno o varios cátodos metálicos a los que se aplica una alta intensidad de corriente (60-100 A), lo cual provoca la sublimación de material metálico con una alta tasa de ionización. Para que el material metálico evaporado no llegue a las muestras que se van a nitrurar se coloca una pantalla metálica en la cámara contra la que chocan y quedan retenidos los iones metálicos, pero que sí permite el paso de electrones. En el extremo opuesto de la cámara, se sitúa un cilindro metálico refrigerado que hace las veces de ánodo, conectado a una fuente de corriente continua (10-50 V), y que actúa como colector de electrones. Así, los electrones generados por el arco eléctrico, además de los procedentes del propio fenómeno de *glow discharge* son atraídos hacia el ánodo. Durante su trayectoria, los electrones tienen a su vez capacidad para arrancar electrones de los gases presentes en el reactor, causando un efecto cascada que hace incrementar la densidad electrónica del plasma. Las especies cargadas positivamente, típicamente nitrógeno y gases nobles, se ven atraídas por las muestras polarizadas en el soporte (cátodo). Se producirá un bombardeo iónico sobre la superficie que generará el calentamiento de las muestras por la transferencia de la energía cinética de los iones, y la difusión de las especies reactivas, como el nitrógeno, dando lugar a la formación de compuestos en el material. El plasma generado es altamente energético y con una alta tasa de ionización (ver Figura 1.4, regiones de descarga según voltaje-corriente), ya que el arco eléctrico se produce aplicando valores altos de intensidad a los cátodos ($\sim 10^3$ A) [MOR06, BER00, REN98, VET93b].

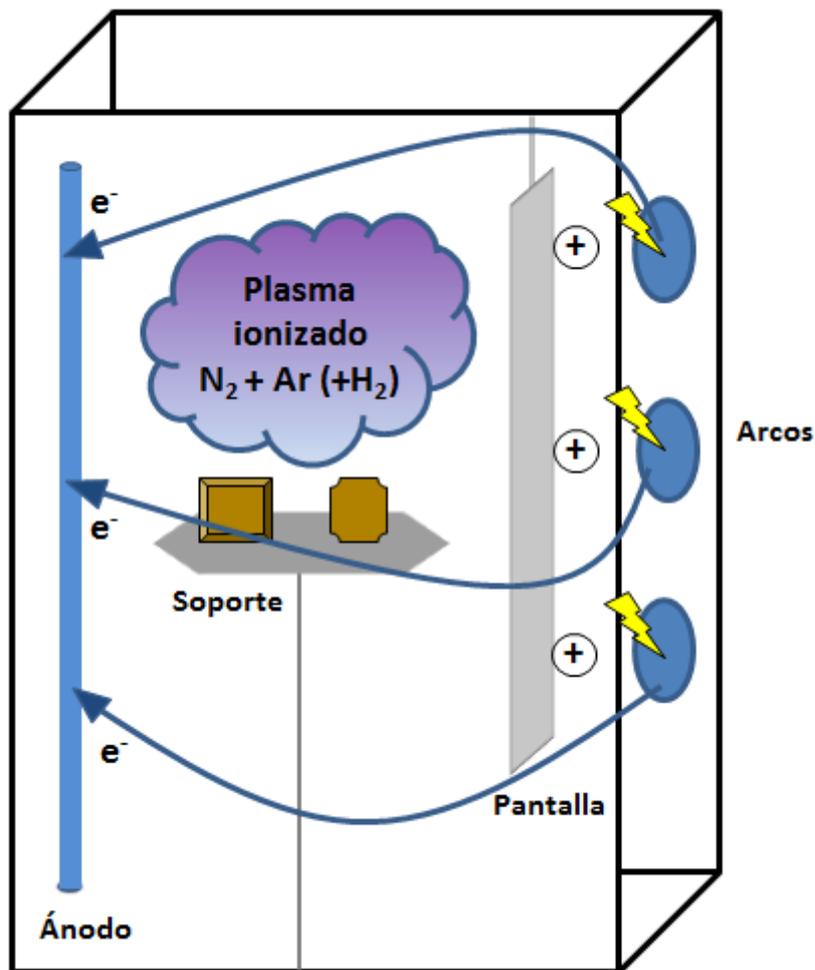


Figura 1.6. Esquema del proceso de nitruración en plasma asistido por arco eléctrico en un reactor de PVD.

1.4 Estado del arte de los aceros maraging

Los aceros maraging son un tipo de aleaciones de ultra-alto límite elástico que destacan por combinar una alta resistencia mecánica (límite elástico entre 1400-2500 MPa) con elevados valores de tenacidad. Se trata de aleaciones ferrosas de alto contenido en níquel y otros elementos de aleación, habitualmente cobalto y otros como molibdeno o titanio, que cuentan con cantidades muy bajas de carbono, por debajo de 0,03 % en peso. Las particulares propiedades de estos materiales, tales como elevada tenacidad en comparación con otros aceros de ultra-alta resistencia, buena soldabilidad, estabilidad dimensional tras ser sometidos a tratamiento térmico, buena maquinabilidad y el mantenimiento de su resistencia

mecánica bajo temperaturas de trabajo próximas a los 500 °C, hicieron que la compañía estadounidense INCO (*International Nickel Company*) comenzara a desarrollarlos industrialmente a principios de la década de los 60. En su origen, tuvieron importante aplicación en el sector aeronáutico y aeroespacial para uso militar, empleándose en carcasas y fuselajes de cohetes, misiles, motores o contenedores de elementos radiactivos. Debido a sus aplicaciones, era considerado un importante material estratégico. Actualmente, su uso está más extendido, empleándose cada vez con mayor frecuencia en herramientas de conformado y moldes de inyección de plástico y aleaciones metálicas. Incluso en la industria del ocio han tenido una cierta acogida, pudiendo encontrarse palos de golf o armas de esgrima fabricadas en acero maraging, siempre en artículos de altas prestaciones y alto valor añadido.

Los aceros maraging más empleados en la industria son los que cuentan en su composición con un 18 % de níquel, elemento mayoritario junto con el hierro, al que se adicionan cantidades variables de otros elementos como cobalto, molibdeno, aluminio, titanio, magnesio o cromo.

El término *maraging* es una conjunción de los vocablos ingleses *martensite* y *ageing*, que hacen alusión a su estructura y tratamiento térmico. Su tratamiento consiste en una primera fase de solubilización/homogeneización de la aleación a una temperatura de unos 820 °C, seguida de un enfriamiento lento -al aire- para dar lugar a una estructura martensítica termodinámicamente estable a temperaturas ordinarias. En una segunda fase, la de envejecimiento, se somete al material a temperaturas comprendidas entre 420-520 °C durante un periodo de tiempo en torno a las 2-6 horas. En esta fase se produce la precipitación de intermetálicos semicoherentes con la matriz de tamaño nanométrico, que son los principales responsables de la alta dureza de estos materiales (Figura 1.7).

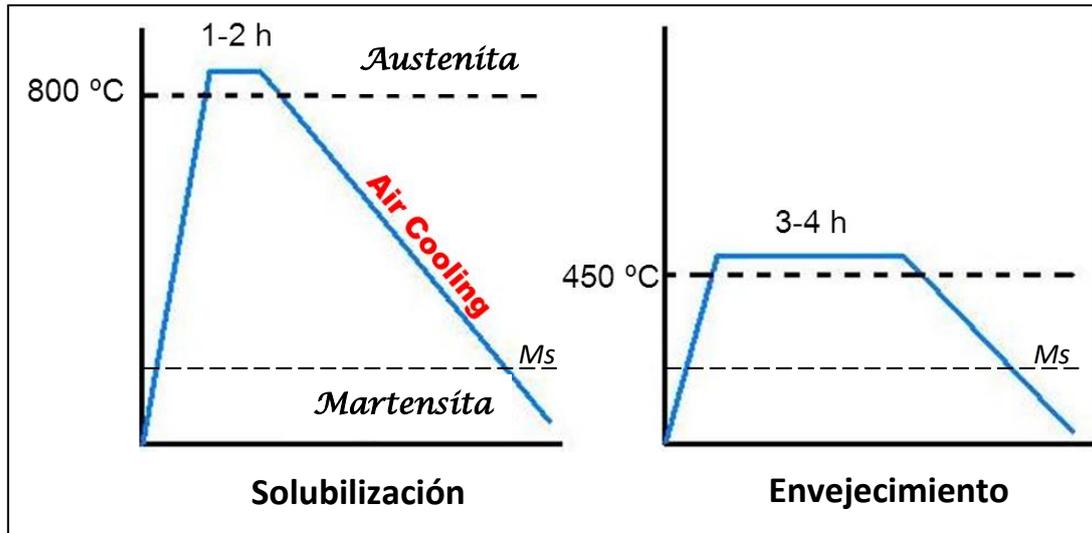


Figura 1.7. Diagrama del tratamiento térmico de envejecimiento y nitruración de los aceros maraging.

Como se desprende del diagrama Fe-Ni (Figura 1.8), la estructura de los aceros con contenidos en níquel por debajo del 29 % es martensítica a temperatura ambiente, ya que el sistema experimenta una transformación martensítica durante el enfriamiento: γ (*fcc*) \rightarrow α' (*bcc/bct*). Sin embargo, no se trata de una fase dura y frágil como la de los aceros templados, sino de una martensita más blanda y dúctil, con morfología de placas o listones según el contenido en níquel (Figura 1.9). En este tipo de martensita, el níquel y otros elementos de aleación que están presentes en la matriz, ocupan posiciones en la red tetragonal similares a las del hierro, hecho por el cual la estructura queda levemente distorsionada [GUZ06, MET73]. De este modo, el material no supera los 30 HRc de dureza, a diferencia de los aceros martensíticos sometidos a un temple convencional, en los cuales la red de átomos de hierro "atrapa" en su interior a los átomos de carbono en un proceso adifusional, del que resulta una fase de gran dureza.

En los aceros maraging con un 18 % de níquel la martensita aparece en forma de listones, hecho que causa un elevado número de dislocaciones por centímetro cuadrado en el material, en torno a $0,5 \times 10^{12}$. Este factor es clave, ya que durante la transformación martensítica se genera una matriz saturada en elementos de aleación y múltiples sitios de nucleación que favorecen la adecuada dispersión de

compuestos intermetálicos semicoherentes que precipitarán en la siguiente etapa, la de envejecimiento.

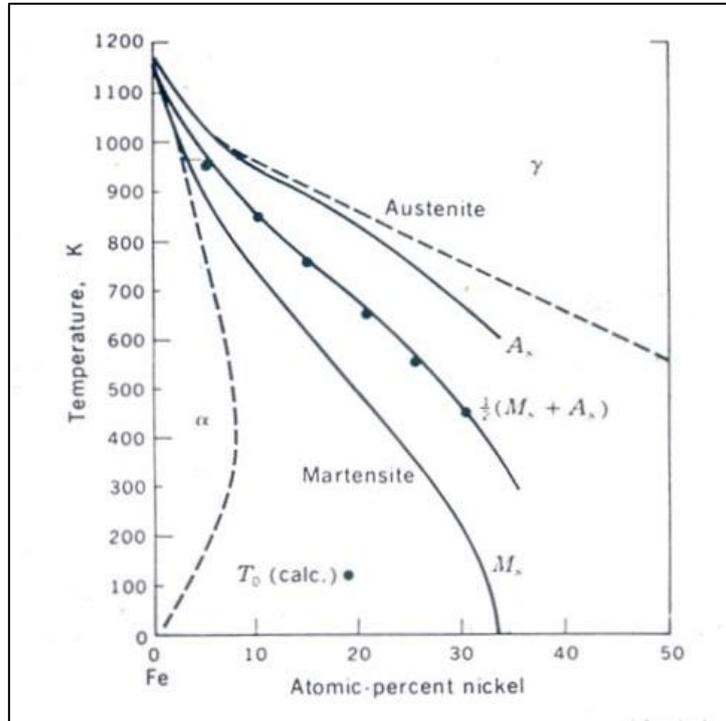


Figura 1.8. Diagrama de fases Fe-Ni [GUZ06].

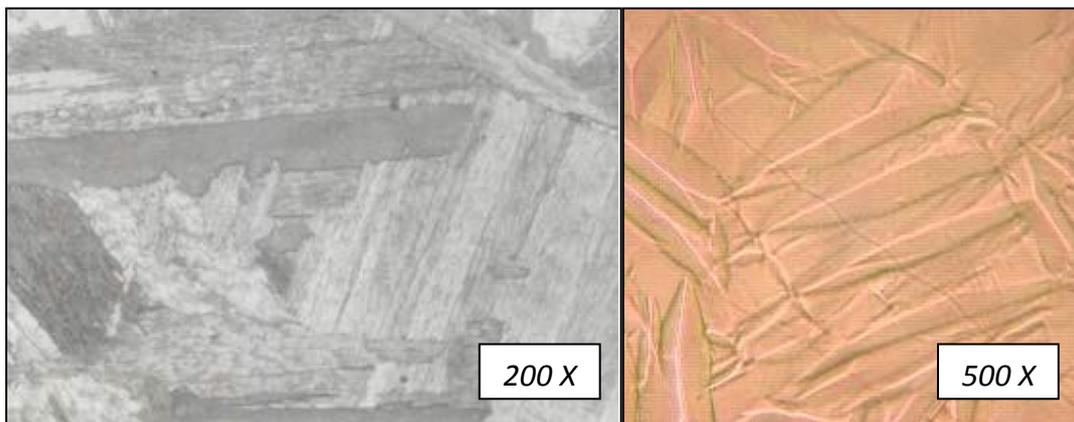


Figura 1.9. Microestructura del acero maraging. a) Listones de martensita en aleación Fe-Ni20 a través de SEM; b) placas de martensita en aleación Fe-Ni30.5 a través de microscopía óptica tras pulido y ataque con Nital [GUZ06].

La fase de envejecimiento o maduración da lugar a una progresiva precipitación de intermetálicos que se van acomodando a la matriz martensítica. Durante los

primeros momentos se forman fases coherentes ricas en titanio y molibdeno, causando la precipitación de Ni_3Ti semicoherente (fase hexagonal) -principal responsable de la dureza de los aceros maraging- y posteriormente de Ni_3Mo . Se ha observado que puede producirse la sustitución de átomos de níquel por hierro y cobalto y de titanio por molibdeno, de modo que puede darse la fórmula general $(\text{Ni,Fe,Co})_3(\text{Ti,Mo})$ para estos precipitados [SHA93a, VAS90, FLO79]. A continuación se produce la aparición de otros precipitados, como Fe_2Mo , también importante en el mecanismo de endurecimiento del acero. Genéricamente se habla de $(\text{Fe,Co,Ni})_2(\text{Mo,Ti})$, produciéndose una sustitución análoga a la descrita antes.

La precipitación de intermetálicos constituye el principal mecanismo de endurecimiento de estos aceros, muy por delante de la transformación martensítica tras la fase de solubilización. Se explica por la pequeña distancia entre los precipitados y su alto grado de coherencia con la matriz, que hace necesario un gran esfuerzo para el movimiento de las dislocaciones. Trabajos realizados por Vasudevan *et al.* [VAS90] concluyen que precipitados de hasta 10 nm permanecen coherentes con la matriz (de lo cual deriva una baja energía de activación para que se produzca su precipitación), mientras que los de mayor tamaño son semicoherentes. Los mismos autores han observado que cuando se alcanza el nivel máximo de dureza macroscópica para un acero maraging, el tamaño medio de los precipitados es de 40 nm. Sha *et al.* [SHA93b] postulan que el precipitado de equilibrio en dicho sistema es el Fe_7Mo_6 .

Tiempos prolongados de envejecimiento en los cuales se sobrepasen temperaturas de 500 °C pueden llevar a un sobre-envejecimiento del acero maraging. Cuando esto se produce, tiene lugar la reacción de reversión de martensita a austenita, así como el crecimiento de los precipitados intermetálicos, que aumentan su tamaño considerablemente y, con suficiente temperatura y tiempo, llegan finalmente a redisolverse en la matriz, provocando un enriquecimiento local de elementos tales como el níquel (con fuerte carácter gammágeno, favorece la reversión austenítica). Las consecuencias del sobre-envejecimiento del material son altamente dependientes de los elementos de aleación del acero, sin embargo, este fenómeno lleva consigo

una importante pérdida de tenacidad del material, así como de su dureza base [SHA09, VIS05].

Hay gran diversidad de aceros maraging dependiendo de los elementos de aleación que contienen, así como del porcentaje de los mismos. Pueden encontrarse aceros maraging sin cobalto, o con altos contenidos en manganeso con el objetivo de reducir la adición de níquel, uno de los responsables del alto coste de estas aleaciones. También pueden encontrarse aceros maraging inoxidable, con contenidos variables de cromo, para reforzar su protección frente a fenómenos corrosivos.

Para comprender mejor las propiedades, microestructura y tratamientos térmicos de estos materiales, se hace necesario hablar del rol que cada uno de los elementos de aleación de los aceros maraging desempeña.

Níquel

Tras el hierro, es el elemento con mayor presencia en los aceros maraging. Juega un papel fundamental en la formación de precipitados intermetálicos, especialmente en las primeras etapas de envejecimiento. Su fuerte carácter gammágeno es determinante para que durante los procesos de sobre-envejecimiento se produzca la reversión a austenita cuando los precipitados con alto contenido en níquel se disuelven y éste pasa a la matriz.

Titanio

Es uno de los elementos más activos en los aceros maraging. Posee un fuerte carácter alfa-geno, contribuyendo a la estabilización de la fase martensítica a temperaturas ordinarias. Su rol principal está asociado a la formación de precipitados intermetálicos de alta dureza desde las primeras fases del envejecimiento, casi desapareciendo de la solución sólida al final de la etapa de envejecimiento. Destacan principalmente los compuestos Ni_3Ti y $Ti_6Si_7Ni_{16}$, que llegan a contener hasta el 80 % del contenido total de titanio.

Cobalto

El cobalto es uno de los elementos cuyas funciones más ha costado describir. Aparece de forma no demasiado significativa sustituyendo al hierro y al níquel en algunos precipitados, sin embargo su importancia viene dada por el efecto que provoca sobre otros elementos, especialmente el molibdeno. Se ha observado que el cobalto reduce significativamente la presencia de molibdeno en la matriz, aumentando la actividad de éste y su apetencia por la formación de precipitados intermetálicos, como Fe_7Mo y Fe_7Mo_6 . La presencia de cobalto en los aceros maraging, aunque no se ha encontrado que provoque la formación de precipitados diferentes que en aceros libres de este aleante, conduce a mayores niveles de resistencia y dureza por el incremento de la actividad de otros elementos.

Molibdeno

El molibdeno es un importante elemento formador de precipitados, cuya acción está fuertemente influenciada por la presencia de otros elementos, principalmente cobalto y titanio. La ausencia de cobalto retrasa la cinética de formación de precipitados hasta tiempos que a veces exceden los tiempos estándares comúnmente empleados en la industria. Por este motivo, aceros libres de cobalto suelen contar con mayores contenidos de titanio, ya que este elemento sí forma rápidamente precipitados, y compensan la baja actividad del molibdeno.

Por otro lado, el titanio ejerce también cierta influencia en la actividad del molibdeno. En aceros libres de titanio, se forma durante las primeras etapas de envejecimiento una fase rica en molibdeno (ω), de gran coherencia con la matriz y que otorga elevada dureza al material. Sin embargo, la presencia de titanio, que trae consigo la rápida nucleación de Ni_3Ti tiene efectos negativos sobre la formación de dicho compuesto, evitando totalmente su precipitación. Sí permite, en cualquier caso, la formación de Fe_7Mo_6 , fase termodinámicamente estable.

Manganeso

Se emplea para remplazar al níquel total o parcialmente en los aceros maraging. Forma parte de multitud de precipitados, aunque las propiedades mecánicas de

estos aceros son inferiores a las de los aceros con alto contenido en níquel, por lo que su uso en la industria está menos extendido.

Aluminio

Habitualmente empleado en bajas cantidades, se ha encontrado que forma parte de precipitados sustituyendo al titanio en precipitados tipo Ni_3Ti . La sustitución de aluminio por titanio produce una pérdida de propiedades mecánicas de la aleación.

Silicio

Normalmente considerado una impureza, desempeña un papel importante en la formación de precipitados como $Ti_6Si_7Ni_{16}$ (denominado fase *G*), importante en el proceso de endurecimiento de aceros con contenido en cromo.

Cromo

Elemento de aleación en aceros maraging inoxidables. Se ha postulado su influencia sobre la actividad del titanio en la matriz martensítica, sin embargo su efecto real no está claro.

Carbono

El carbono es uno de los elementos químicos de mayor relevancia en los aceros maraging, pero en este caso lo que se busca es limitar su contenido al mínimo comercialmente posible, habitualmente por debajo del 0,03 %. Su presencia es considerada perniciosa, razón por la que se evita. Es un elemento con gran afinidad por algunos de los elementos de aleación de los aceros maraging, como es el caso del titanio, hecho del que puede derivar un aumento de fragilidad y la pérdida de propiedades mecánicas. Es habitual encontrar pequeñas impurezas en la matriz en forma de cristalitos de $TiCN$. La ausencia de carbono, y más concretamente de carburos, resulta fundamental para conseguir los altos niveles de tenacidad que se pueden obtener en estas aleaciones.

Los aceros de mayor desarrollo tecnológico hasta la fecha son los que cuentan con un 18 % de níquel y altos contenidos en cobalto y molibdeno en su composición.

Son, consecuentemente, los de más relevancia a nivel comercial. Dentro de esta se diferencian cuatro grados, según su contenido en aleantes y propiedades mecánicas. La composición química de los principales aceros comerciales y las principales características mecánicas se muestra en las Tablas 1.1 y 1.2.

Tabla 1.1. Grados de acero maraging dentro de la familia 18Ni [SHA09].

Grado	Composición química (% peso)										
	C	Mn	Si	S	P	Al	Ni	Co	Mo	Ti	Fe
200	<0,03	<0,10	<0,10	<0,10	<0,01	0,10	17-19	8-9	3-3,5	0,20	Bal.
250	<0,03	<0,10	<0,10	<0,10	<0,01	0,15	17-19	8-9	4,6-5,1	0,40	Bal.
300	<0,03	<0,10	<0,10	<0,10	<0,01	0,15	17-19	8,5-9,5	4,7-5,2	0,70	Bal.
350	<0,03	<0,10	<0,10	<0,10	<0,01	0,15	17-19	12,5	3,7-4,5	1,60	Bal.

Tabla 1.2. Resistencia a la tracción de distintos grados de acero maraging pertenecientes a la familia 18Ni [SHA09].

Grado	Resistencia a la tracción (MPa)	Resistencia al impacto a 20 °C (J)
200	1400	81-149
250	1700	24-35
300	2000	14-27
350	2400	-

Existe otra variedad de aceros maraging, y son los que alcanzan porcentajes de níquel de hasta un 20 %. Estos materiales cuentan con contenidos menores de níquel y cobalto, aunque suele incrementarse el porcentaje de titanio y aluminio. Para alcanzar valores de resistencia mecánica comparable a los de la serie 18Ni, se adiciona un pequeño porcentaje de niobio, en torno al 0,5 %. Debido al mayor contenido en níquel, elemento gammágeno por excelencia, la temperatura a la que se produce la transformación martensítica que sucede a la fase de solubilización decrece, por lo que se hace necesario realizar tratamientos *subcero* para asegurar la total transformación de la austenita.

Otra familia de aceros maraging es la 25Ni, con contenidos máximos de níquel de un 25 %. Dado el elevado porcentaje de níquel, estas aleaciones presentan una estructura austenítica a temperatura ambiente, por lo que su tratamiento térmico difiere sensiblemente de los vistos anteriormente, siendo necesaria una primera etapa denominada *ausageing*, en la que se precipitan elementos de aleación a 700 °C para que, una vez retirados de la matriz, se incremente la temperatura de transformación martensítica *Ms*. Tras esta fase, se somete al material a trabajo en frío y refrigeración para inducir la precipitación de un mayor número de intermetálicos, responsables de la resistencia de estas aleaciones.

Tanto los aceros 20Ni como los 25Ni han tenido poca repercusión en la industria, ya que se emplean contenidos elevados de aleantes que suponen un mayor coste económico y sin embargo no redundan en mejoras de las propiedades mecánicas. Se ha llevado a cabo gran cantidad de investigación para el desarrollo de aceros maraging a menor coste, sustituyendo níquel o cobalto por otros elementos de aleación, como manganeso, aluminio, nitrógeno o zirconio. Sin embargo, aun cuando se han alcanzado prestaciones similares en relación a su respuesta mecánica, ha sido a costa de penalizar la tenacidad de los aceros originales (Figura 1.10), hecho que limita su potencial aplicabilidad.

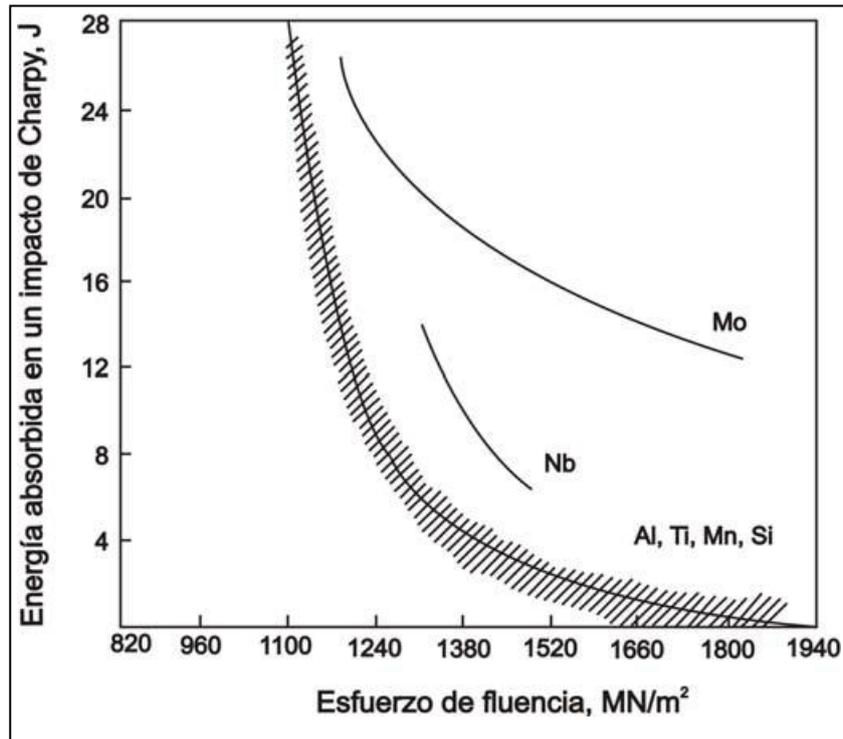


Figura 1.10. Energía absorbida frente a esfuerzo de fluencia de aleaciones con distinto contenido de aleantes [GUZ06].

Como ya se ha mencionado anteriormente, en general los aceros maraging destacan por una excelente combinación de propiedades mecánicas, especialmente su tenacidad de fractura en relación a su límite elástico. Sin embargo, cuentan también con importantes inconvenientes que restringen su aplicabilidad en algunos casos. El principal, su limitada resistencia al desgaste abrasivo, derivada de la ausencia de carburos, de tamaño considerablemente mayor que los precipitados intermetálicos. A este respecto, cabe pensar en tratamientos superficiales para incrementar las prestaciones de estos materiales, especialmente a nivel tribológico, pero también en cuanto a dureza o resistencia a la corrosión. Existen algunas referencias en la literatura acerca de la aplicación de tratamientos de nitruración sobre aceros maraging [SHE09, YAN09, SHE08, OHU07, HUS99, HAY69, ANT67], que sin embargo han tenido poca repercusión a nivel industrial hasta la fecha.

Cabe hacer un pequeño inciso en este punto para certificar que los tratamientos de nitruración son realmente aplicables a los aceros maraging. El primer factor a tener en cuenta se refiere a la temperatura. Desde el punto de vista microestructural, hay que considerar que se trata de materiales con estructura martensítica y que, dependiendo de su composición, se mantienen estables hasta aproximadamente 500 °C, para periodos de varias horas. Así pues, la primera conclusión es que no todos los procesos de nitruración son válidos para tratar aceros maraging. Los tratamientos realizados en baño de sales, cuya temperatura se sitúa en torno a los 570 °C, llevarían al sobre-envejecimiento del material. Por su parte, la nitruración gaseosa sí permite reducir la temperatura de tratamiento, sin embargo al hacerlo la eficiencia del proceso se ve muy mermada, por lo que la nitruración iónica se postula como la mejor alternativa.

Siguiendo con las características del material y su idoneidad para ser nitrurados, procede mencionar que el bajo contenido en carbono juega en su favor. Cantidades elevadas de carbono favorecen la rápida entrada de nitrógeno en el material, y esto en ocasiones conduce a la formación de capas que presentan una baja cohesión con el material y que se desprenden fácilmente. La particular estructura del material, además, favorece que no se produzcan prácticamente distorsiones dimensionales al estar sometidos a las temperaturas del proceso.

Por otro lado, hay que considerar que muchas familias de este tipo de aleaciones cuentan con aleantes con gran afinidad por el nitrógeno, si bien es cierto que en su mayor parte forman parte de precipitados intermetálicos y no se encuentran disponibles en la matriz sólida. En cualquier caso, la pequeña proporción de elementos disponibles (Ti, Al, Mo, Cr...) favorece la incorporación de nitrógeno al acero e incrementan de modo importante la dureza mediante la formación de nitruros.

Tomando en consideración los datos referentes a los periodos de tiempo y rango de temperaturas necesarios para el envejecimiento de los aceros maraging, la nitruración en plasma se muestra como una posibilidad interesante para ir más allá incluso del mero proceso de nitruración, sino para pensar en la posibilidad de simultanearla con el propio tratamiento térmico de estos aceros.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo principal

El trabajo de investigación que se describe en esta tesis persigue un objetivo fundamental, que es el desarrollo de procesos de nitruración en plasma activados por arco eléctrico, susceptibles de ser trasladados a escala industrial, que permitan simultanear la propia nitruración con el tratamiento térmico específico de envejecimiento por precipitación de los aceros maraging.

2.2 Objetivos secundarios

Supeditados al objetivo principal, se plantean una serie de objetivos secundarios, con el objeto de conocer el alcance de los principales parámetros de proceso que repercuten en las propiedades de los aceros maraging (grado 300) sometidos a una nitruración en plasma activada por arco eléctrico.

1. Optimización de los parámetros del proceso de nitruración en plasma en base a los parámetros de presión y bias empleados en el proceso.
2. Determinación de la influencia de la temperatura en los procesos de tratamiento simultáneo. Para ello se variará la temperatura en un rango entre los 450 °C y los 515 °C. La temperatura es uno de los parámetros críticos a considerar en los tratamientos termoquímicos y también durante el envejecimiento, cuando se produce la precipitación de compuestos intermetálicos. Las principales propiedades del acero maraging nitrurado, con y sin tratamiento previo de envejecimiento, serán evaluadas.
3. Efecto de los gases que conforman el plasma durante los procesos de nitruración iónica activados por arco. En este trabajo se estudiará el efecto que tiene en la nitruración la adición de hidrógeno en mezclas binarias de Ar-N₂ sobre el acero maraging en estado solubilizado y envejecido.

PARTE II. METODOLOGÍA

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA Y DESCRIPCIÓN DEL PROCESO TERMOQUÍMICO

3.1 Material empleado en el estudio

En este trabajo se ha empleado acero maraging de grado 300. Esta calidad de material pertenece a la familia de aceros con un 18 % de níquel, los más empleados a nivel industrial. La composición química del material con el que se ha trabajado se ha medido mediante espectroscopía GDOES y se muestra en la Tabla 3.1. Puede comprobarse que la cantidad de cada aleante se ajusta a la especificación dada para esta calidad por el fabricante [BÖH11].

Tabla 3.1. Composición química del acero maraging de grado 300.

Elemento	Especificado (%)	Medida (%)	RSD
C	< 0,03	0,01	5,13
Ni	17-19	17,31	0,358
Co	8,5-9,5	9,05	0,065
Mo	4,7-5,2	4,90	0,219
Ti	0,6-0,7	0,66	0,273
Al	< 0,15	0,11	0,987
Fe	Balance	Balance	-

Todos los tratamientos de nitruración han sido realizados sobre acero maraging en estado solubilizado y también sobre material previamente envejecido. De esta forma, y tras la pertinente caracterización de ambos tipos de muestras nitruradas, sus propiedades pueden ser contrastadas y comparadas para valorar el efecto de la

nitruración sobre el acero maraging envejecido y los procesos de tratamiento simultáneo sobre material en estado solubilizado.

El material en estado de solubilización suministrado para esta investigación había sido homogeneizado a 820 °C durante una hora en atmósfera inerte. Por su parte, las probetas envejecidas habían sido tratadas a 490 °C durante 2 horas, partiendo de las mismas condiciones que el material homogeneizado.

Se han empleado probetas de 30 mm de diámetro y 5 mm de espesor, sometidas a desbastado con lija en varias etapas y posteriormente pulidas a espejo con pasta de diamante hasta quedar por debajo de los 10 nm de rugosidad media (Ra).

El material solubilizado cuenta con una dureza de 30-31 HRc, mientras que la del envejecido es de 51-52 HRc. En lo sucesivo, al acero maraging que se encuentra en estado de solubilización y sobre el que se efectuará el tratamiento simultáneo se le denominará "S" (=solubilizado). Por su parte, el acero maraging envejecido en una etapa previa e independiente a la nitruración por plasma será denominado "T" (=tratado térmicamente).

3.2 Medida indirecta de la temperatura en los procesos termoquímicos

La medida de la temperatura de los procesos de nitruración en el interior de la cámara, se ha llevado a cabo de forma indirecta, ante la imposibilidad de obtener datos fiables a partir de instrumentos convencionales, como los pirómetros, dado que las muestras se encuentran en constante movimiento y a las limitaciones propias de la técnica.

El fundamento de las medidas se basa en la curva de revenido del acero 100Cr6 (DIN17230), y tiene en cuenta la pérdida de dureza experimentada por el material al ser sometido a las condiciones de tratamiento, que causan el calentamiento de las muestras. En cada proceso, y en una posición similar a la ocupada por las

muestras de acero maraging en el interior del reactor, se ha introducido un disco de 100Cr6 de 30 mm de diámetro y 5 mm de altura previamente templado a una dureza de $63,1 \pm 0,2$ HRc. Los valores de dureza HRc medidos en el acero 100Cr6 tras cada proceso de nitruración se relacionan directamente con la temperatura alcanzada en cada proceso. Para esta correlación se ha considerado una curva de revenido obtenida a partir de datos experimentales de dureza tomados bajo condiciones controladas y tiempos de exposición iguales a los de los procesos de nitruración. Se ha estimado un error en la medición de la temperatura en torno a los 4-6 °C [FER14].

Para la determinación de la curva de revenido experimental se han introducido probetas de acero 100Cr6 de las dimensiones antes citadas en una mufla durante 2 horas a temperaturas entre 200 y 600 °C, con un intervalo de 50 °C. La relación entre temperatura y dureza se muestra en la Tabla 3.2 y en la Figura 3.1. El tiempo durante el que se mantiene la temperatura juega un papel importante y afecta a la pérdida de dureza de material, por lo que para las pruebas se ha seleccionado un periodo de 2 horas, similar al de los procesos de nitruración que se estudiarán posteriormente.

Tabla 3.2. Valores de dureza Rockwell C de probetas de acero 100Cr6 tras someter al material a distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	200	250	300	350	400	450	500	550	600
Dureza HRc	61,9 $\pm 0,1$	60,4 $\pm 0,2$	58,2 $\pm 0,1$	55,6 $\pm 0,3$	52,1 $\pm 0,1$	48,3 $\pm 0,1$	44,5 $\pm 0,2$	39,9 $\pm 0,1$	34,8 $\pm 0,3$

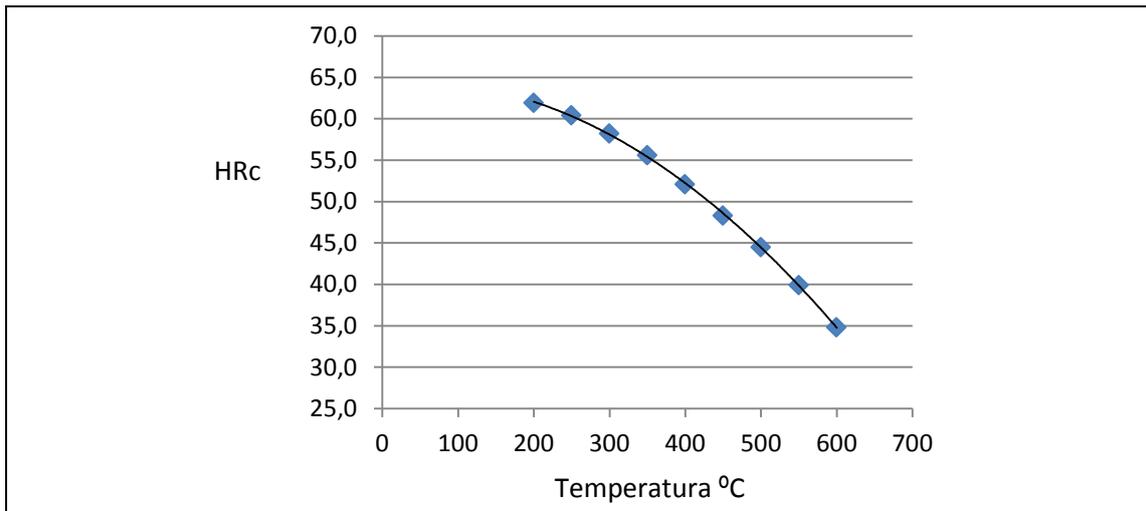


Figura 3.1. Curva revenido experimental del acero 100Cr6.

La curva de revenido experimental se ajusta a la ecuación (1) para ese rango de temperaturas, donde H es la dureza del 100Cr6 (en escala Rockwell C) medida tras la nitruración y T la temperatura alcanzada en el proceso, que es el parámetro a determinar.

$$H = -10^{-4}T^2 + 8,1 \cdot 10^{-3}T + 64,25 \quad (1)$$

El hecho de introducir las probetas de 100Cr6 en los procesos en la misma posición en la cámara que las muestras de acero maraging asegura que están sometidas a condiciones idénticas, con la misma influencia de la radiación procedente de las resistencias, similar bombardeo iónico e idéntica presión. La medida de dureza en las probetas se realiza por la parte posterior de las muestras para evitar la influencia del endurecimiento superficial por la nitruración y otros efectos ocasionados por el bombardeo iónico.

3.3 Nitruración en plasma asistida por arco eléctrico

La base de este trabajo de investigación es la técnica de tratamiento que se describe a continuación. Se trata de una variante de la tecnología de nitruración en plasma para la cual se ha adaptado un equipo de deposición de capas PVD. Es un

reactor de la casa comercial METAPLAS modelo IONON MZR 323 (Figuras 3.2 y 3.3), cuyas dimensiones útiles son 400 x 500 mm. Se trata de un equipo híbrido que puede utilizarse bajo configuración de magnetrón *sputtering* o de arco eléctrico. En este caso, es esta última la configuración que interesa, ya que para la activación del plasma generado se aprovecha la descarga eléctrica inducida sobre tres cátodos metálicos. Éstos son habitualmente empleados en la deposición de capas finas y permiten una tasa de ionización muy superior a la de la técnica de *sputtering*. El proceso de nitruración en plasma activado por arco eléctrico aquí descrito fue objeto de patente a nivel nacional [FUE10] y europeo [FUE11] por investigadores del área de Ingeniería de Superficies de AIN. Los principales elementos del sistema se muestran en el esquema de la Figura 3.4.



Figura 3.2. Equipo industrial de PVD METAPLAS IONON MZR 323 en AIN.

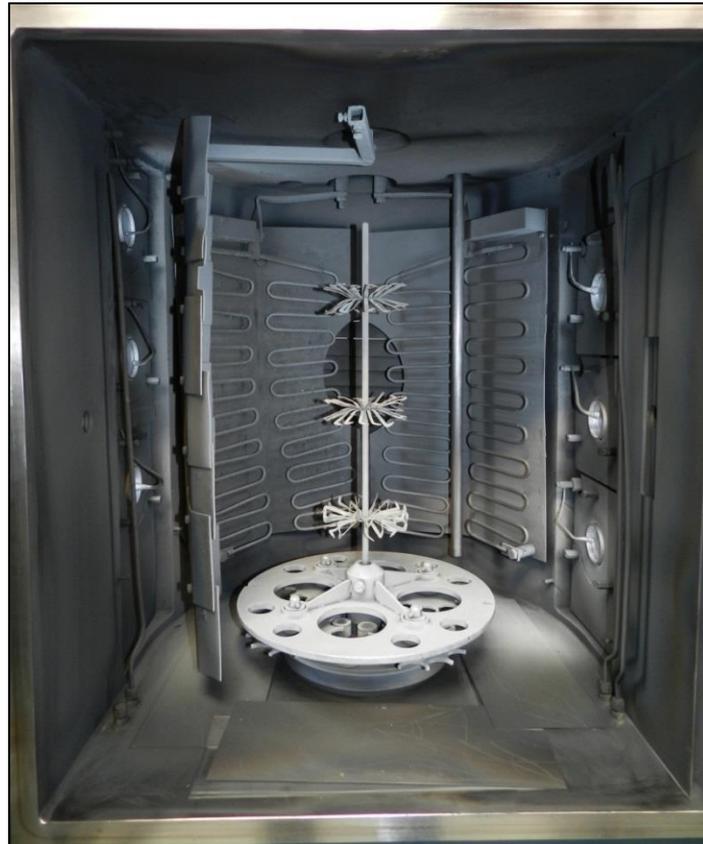


Figura 3.3. Interior del reactor de PVD.

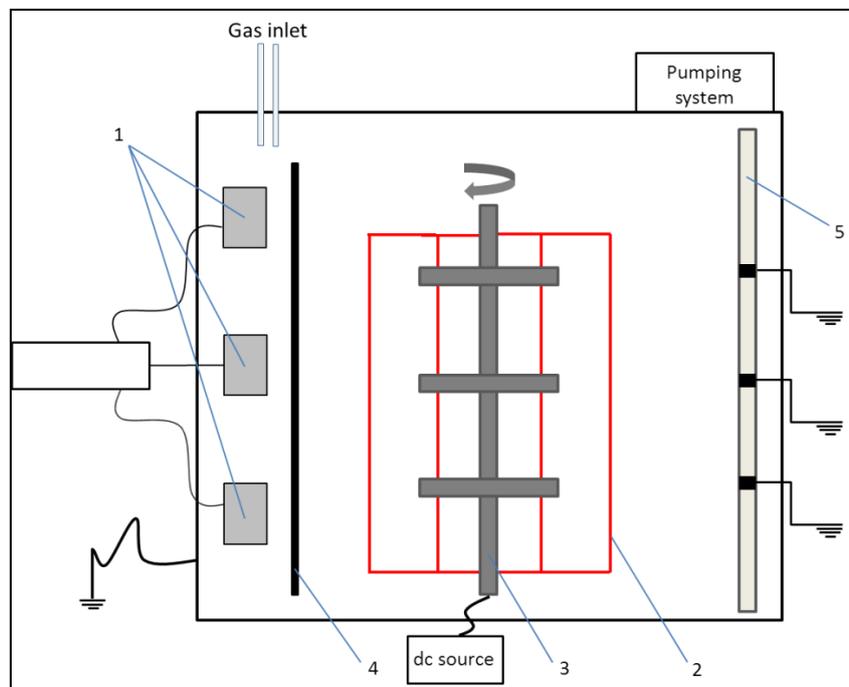


Figura 3.4. Esquema del reactor de PVD.

1. Cátodos metálicos (Cr o Ti).
2. Resistencias.
3. Soporte rotatorio para la colocación de las muestras.
4. Pantalla o *shutter*.
5. Ánodo.

Antes del proceso de nitruración, es necesario llevar a cabo un pre-tratamiento de las muestras. En primer lugar son sometidas a una limpieza en un baño con agua y detergente y posterior secado en estufa a 60 °C. Una vez secas están ya dispuestas para su tratamiento. Las probetas se colocan en un soporte en la parte central de la cámara de PVD, donde la influencia del plasma es mayor, y se hace vacío en el interior de la cámara por debajo de los $5,5 \times 10^{-3}$ Pa de presión.

El soporte en el que están sujetas las muestras está conectado a una fuente de alimentación que puede alcanzar los 700 V, en continuo o de forma pulsada. Dicho soporte tiene posibilidad de giro sobre su eje central, que va de 1 a 10 rpm.

Una vez alcanzado el nivel mínimo de vacío requerido se realiza una fase de precalentamiento, introduciéndose argón en la cámara hasta llegar a una presión de $8,0 \times 10^{-3}$ mbar (0,8 Pa). Esta fase se compone de varias etapas, en las que se va incrementando el valor de bias aplicado sobre las muestras progresivamente, así como la radiación emitida por las resistencias eléctricas calefactoras en el interior del reactor. Esta primera fase, con una duración de 30 minutos, se ha diseñado de modo que se alcance una temperatura de 400 °C, justo antes de dar comienzo al proceso de nitruración en sí mismo. (El dato de temperatura fue obtenido a partir de la metodología de medida del 100Cr6 en un proceso interrumpido para dicho propósito).

Antes de dar comienzo al proceso se fijan los parámetros de presión de trabajo, el valor de bias para las muestras, la intensidad de corriente de las resistencias de calentamiento y la relación de gases a emplear. Se ha trabajado con una mezcla de

N₂-Ar para generar el plasma. Tanto los valores de presión del proceso como la relación de gases y el bias a emplear en el estudio principal de este trabajo serán establecidos en la parte experimental de esta tesis (capítulos 5 y 6). Se ha fijado un valor de intensidad de corriente sobre el ánodo dispuesto en el interior del reactor de 80 A. Como se mostraba anteriormente, este ánodo actúa como colector de electrones, favoreciendo e incrementando la actividad del plasma.

El proceso de nitruración da inicio al establecer una diferencia de potencial entre la cámara y el soporte en el que se sitúan las muestras que, como consecuencia de la baja presión de gas, genera un plasma (descarga luminiscente o *glow discharge*). En ese momento, paralelamente se genera un arco eléctrico sobre 3 blancos metálicos, en este caso de cromo, situados en un lateral de la cámara. La descarga provoca la sublimación del material en forma de cationes del metal y una gran cantidad de electrones. El material metálico es proyectado hacia las muestras-sustrato, dado que están polarizadas negativamente. Para evitar que ese material llegue a las muestras a nitrurar, se coloca una pantalla o *shutter* que retiene el material evaporado. Por su parte, los electrones procedentes de la descarga de arco tienen la capacidad de evitar el *shutter* dirigiéndose hacia el ánodo situado en el extremo opuesto de la cámara. Durante su trayectoria, este flujo de electrones incrementa la ionización del plasma –nitrógeno y argón débilmente ionizados como efecto del *glow discharge*–. Se produce así una reacción en cascada, incrementándose de forma exponencial la densidad del plasma [VET93a, VET93b]. Los iones positivos de nitrógeno y argón son acelerados contra las muestras polarizadas en el soporte central, objetivos del proceso de nitruración. Este bombardeo iónico da lugar, por una parte, a un calentamiento del material; por otro lado, la llegada de nitrógeno activo deriva en reacciones de combinación química y difusión, produciéndose así lo que se denomina propiamente como proceso de nitruración.

El desarrollo de los tratamientos se realizó siguiendo varias etapas. En primer lugar, se procedió al estudio de la presión y el bias aplicado sobre los especímenes a nitrurar para establecer unas condiciones óptimas para un tratamiento eficaz.

En segundo lugar, una vez seleccionados los parámetros de bias y presión más adecuados, se realizó investigó el papel de la temperatura estudiando procesos en los que se varió la intensidad de corriente de las resistencias calefactoras en el reactor. Así, se seleccionó un rango de temperaturas desde los 450 °C a los 515 °C, que son de interés en para el estudio de nitruración y envejecimiento simultáneo del acero maraging de grado 300. Es necesario tener en cuenta que la temperatura de las muestras está también influenciada por otros factores, que en este caso permanecerán constantes. La presión de los gases en la cámara, el bombardeo iónico o el voltaje al que sean sometidas las muestras tienen incidencia directa en la temperatura que puede alcanzar el material durante el tratamiento.

Finalmente, se estudió el papel del hidrógeno en este tipo de procesos al nitrurar acero maraging. En los procesos descritos hasta el momento se han venido empleando mezclas de Ar-N₂; sin embargo, el empleo de gases como el hidrógeno está ampliamente extendido en el ámbito de los tratamientos de nitruración sobre metales y aleaciones [FIG06b, HIR01, PRI01]. Por este motivo, se ha querido estudiar la influencia de distintas composiciones del plasma durante los procesos simultáneos de nitruración y envejecimiento. A pesar de que es de uso habitual, el papel del hidrógeno y su efecto en los procesos de nitruración en plasma ha sido extensamente estudiado en la literatura científica sin llegar a conclusiones que puedan considerarse inequívocas. A día de hoy existen algunas dudas acerca de los mecanismos que intervienen para explicar el efecto derivado de la presencia de hidrógeno en el plasma. Mientras que los primeros estudios [HUD73] apuntaban a la formación de especies reactivas hidrogenadas como N₂H⁺ [REN98, PHE92] y también de otras como ArH⁺ [KUL93, RIC90] actuando durante el proceso, trabajos posteriores han aludido a la posible creación de pares de excitación derivados de vacantes de hidrógeno en la superficie [SZA89], o al efecto reductor del hidrógeno para eliminar la capa de óxido superficial de la superficie metálica químicamente y favorecer la difusión del hidrógeno [TIB74]. Por otro lado, pueden encontrarse estudios en los que se emplean hidrógeno [BOR00, MAR98, ZHA98] o mezclas de

argón-hidrógeno [REN99, MEN95, LEY93] durante la fase de pre-tratamiento de previa a la nitruración.

Considerando que la nitruración en plasma activada por arco eléctrico se desarrolla a baja presión (en torno a 1 Pa) y que se realiza un intenso proceso de limpieza iónica con argón durante el pre-tratamiento, en esta investigación se ha decidido estudiar cómo influye en el desarrollo del proceso y en las propiedades del acero maraging la adición de hidrógeno en el plasma. Para ello se han llevado a cabo tests introduciendo cantidades de este gas del 5 %, 10 %, 20 % y 40 % respecto de una cantidad fija de nitrógeno, lo cual supone un rango comprendido entre un 1-8 % de la presión total. Diversos trabajos encontrados en la literatura, como los de Kumar *et al.* [KUM00], Bougdira *et al.* [BOU91] o Fancey *et al.* [FAN95b] han puesto de manifiesto la importancia de mantener constante la actividad de nitrógeno en el plasma para no enmascarar el posible efecto del hidrógeno por un efecto de dilución de la cantidad de nitrógeno. Por este motivo, y para mantener la presión de todos los procesos constante, en este trabajo se aborda el estudio bajo el planteamiento de reducir la cantidad de argón como método para regular el valor de presión durante el proceso. Se ha considerado que esta metodología es la más adecuada en vista de que se pueden mantener invariables todos los parámetros, a excepción del ajuste mínimo que es necesario realizar en el caudal de argón, hecho favorecido por la baja masa molecular del hidrógeno, y que repercute de forma mínima [AZA04]. Se considera un rango de presiones adecuado atendiendo a algunas referencias bibliográficas, que reportan el positivo efecto que ocasionan bajas concentraciones de hidrógeno en el plasma en procesos de naturaleza similar. Mientras que Kumar *et al.* [KUM00] y Fewel *et al.* [FEW00] sitúan los beneficios de la adición de hidrógeno en porcentajes máximos del 10 %, otros autores como Ricard [RIC98, RIC93] lo sitúan por debajo incluso del 1 %.

CAPÍTULO 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.1 Composición química (GDOES)

Para el estudio de los perfiles de difusión de nitrógeno en los materiales tratados se empleó espectrometría de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES). Los ensayos se llevaron a cabo con un equipo comercial JY 10000RF de Jobin Yvon–Horiba (Figura 4.1). Este equipo cuenta con una fuente de radiofrecuencia para producir la descarga, de manera que es capaz de analizar tanto muestras conductoras como no conductoras. El sistema utilizado está formado por una cámara de descarga que produce la luz a analizar, conectada a un sistema óptico para la detección y análisis de la luz.



Figura 4.1. Espectrómetro GDOES en AIN.

La cámara de descarga está formada por un ánodo tubular de cobre con un diámetro de 4 mm rodeado de una cerámica aislante y todo ello montado en un bloque de acero inoxidable. La propia muestra a analizar es la que cierra la cámara de descarga, colocándose enfrentada al ánodo a una distancia de 0.1 mm de éste y cerrándose el espacio a través de una junta tórica. Sobre la parte de atrás de la muestra se coloca un bloque de cobre que lleva conectado un sistema de

refrigeración, ya que el arranque de material de la muestra produce calentamiento sobre la misma. La aplicación de la radiofrecuencia se realiza también a través de este bloque. La cámara posee también una entrada de argón conectada a una botella de calidad C60 para minimizar las contaminaciones provenientes de la falta de pureza del gas. Para producir el vacío necesario para establecer la descarga, la cámara está conectada a dos bombas de vacío rotatorias Alcatel de la serie Pascal SD. Una de ellas realiza el vacío en el tubo de descarga mientras que la otra se ocupa del espacio comprendido entre la cerámica y el ánodo.

Al final de la cámara de descarga se encuentra una lente que se ocupa de recoger la luz proveniente de la pérdida de energía sobrante de los elementos del material arrancado al volver al estado fundamental, y que es dirigida a la parte óptica del equipo. El sistema óptico del equipo GDOES empleado cuenta con dos espectrómetros, un policromador y un monocromador. La luz que atraviesa la lente de entrada se separa en dos haces, que pasan al policromador y al monocromador respectivamente.

El policromador del equipo muestra una configuración Paschen-Runge de un metro de distancia focal. La luz entra en el policromador a través de una rendija de entrada de 20 μm que dirige la luz a una red de difracción de cóncava de 2.400 líneas/mm que separa la luz en las diferentes longitudes de onda que la componen y que son detectadas en fotomultiplicadores en posiciones fijas que corresponden cada uno a la detección de un elemento. El equipo utilizado en los ensayos cuenta además con un policromador *flat field* que permite extender el rango espectral del instrumento de los 500 nm a los 800 nm, utilizando una red de difracción holográfica de 1.200 líneas/mm. Este segundo policromador permite la determinación de elementos alcalinos como Li, F y K. De esta manera el equipo cuenta con fotomultiplicadores fijos para la detección 48 elementos simultáneamente, con un rango espectral entre los 110 y los 800 nm. El monocromador es del tipo Czerny-Turner y cuenta con una red holográfica plana de 2400 líneas/mm. Este monocromador puede configurarse para detectar la longitud de onda deseada, si bien no ha sido utilizado para la realización de los perfiles de composición presentados en este trabajo.

Para la realización de los análisis presentados en este trabajo se utilizaron únicamente líneas de emisión contenidas en el policromador. La Tabla 4.1 recoge las líneas de emisión utilizadas para la detección de los elementos relevantes.

Tabla 4.1. Líneas de emisión de los elementos relevantes analizados.

Elemento	Longitud de onda (nm)
Fe	371,994
Ni	341,481
Co	345,356
Mo	386,416
N	149,262
O	130,217
Ti	365,360
Al	396,157
C	156,144

Puesto que el equipo JY 10000RF utiliza una fuente de radiofrecuencia, las condiciones de medida se establecen a través del control de la potencia aplicada y de la presión en la cámara. La primera dificultad surgida al intentar analizar los tratamientos termoquímicos fue identificar los parámetros más adecuados para realizar los ensayos y tener la mejor resolución en profundidad posible. Para ello, se llevó a cabo un estudio previo sobre muestras de acero maraging de grado 300 sin tratar, en el que se evaluó un rango de presiones desde 620 hasta 680 Pa y un abanico de potencias entre 25 y 50 W. Los cráteres obtenidos con cada una de estas combinaciones fueron evaluados mediante perfilometría, con la idea de encontrar el par presión-potencia que generaba un perfil más adecuado, lo que implicaba un cráter de paredes rectas y un fondo lo más plano posible. Atendiendo a estas características la combinación 650 Pa y 40 W fue seleccionada para la realización de todos los ensayos. La recogida de datos se realizó a 0.50 segundos/punto durante el arranque de material.

La obtención de los perfiles de composición cuantificados se obtuvo automáticamente a través del programa *Quantum Intelligent Quantification* (IQ) con el que viene equipado de serie el sistema de Jobin Yvon. Previamente a la obtención de los perfiles cuantificados fue necesaria la obtención de las curvas de calibración de los elementos relevantes, para lo que se utilizaron diversos CRMs. Para la calibración del nitrógeno se utilizó un recubrimiento de TiN por CVD en carburo de tungsteno (*Ceratizit*, Luxemburgo) como punto de alta concentración. El procedimiento de medida incluye una corrección tanto en la calibración como en el análisis debido a la presencia de hidrógeno [PAY02, PAY01].

4.2 Dureza

Se han realizado medidas de dureza en dos escalas, Rockwell C y micro-Knoop, para una caracterización completa de las muestras tratadas.

4.2.1 Dureza Rockwell C

Se realizaron medidas de dureza Rockwell C (HRc) con el objetivo de comprobar el estado de los aceros maraging tras los procesos de nitruración. Midiendo la dureza HRc de los materiales tratados, puede valorarse la medida en que se ha producido el envejecimiento de los sustratos envejecidos simultáneamente durante el proceso de nitruración. Además, pueden encontrarse indicios de sobre-envejecimiento debido en la medida de que se observen valores de dureza menores de los esperados para tiempos prolongados de tratamiento o temperaturas excesivas. El equipo empleado fue un durómetro multiescala de INSTRON TESTOR 930-250 (Figura 4.2). El ensayo se basa en la aplicación de una carga de 150 kg a través de una punta cónica de diamante. Para la indentación, se realiza una primera precarga de 10 kg (2 s), seguido de la fase de carga (5 s) hasta alcanzar los 150 kg (5 s) y finalmente la descarga (3 s). El equipo mide la profundidad máxima alcanzada durante la indentación. A través de la expresión

(2), se obtiene un valor de dureza con unidades de longitud, siendo H la dureza y e la profundidad de indentación medido en μm .

$$H = 100 - 2 \times e \quad (2)$$



Figura 4.2. Durómetro multiescala en AIN empleado para las medidas de HRc.

4.2.2 Microdureza Knoop

Para la caracterización de los perfiles de nitruración, se han realizado barridos de microdureza Knoop en la sección transversal de las muestras tratadas, sometidas previamente a preparación metalográfica consistente en el corte, embutición y pulido de la sección hasta obtener superficie especular. El indentador Knoop es el más apropiado para la realización de perfiles de dureza debido a la geometría que emplea (Figura 4.3), de tipo romboédrico [CAS11, SHA08]. Como principal ventaja respecto al indentador Vickers, la geometría tipo Knoop permite la medida de dureza tomando una sola diagonal de la huella, la más alargada (l), y que ha de situarse en paralelo a la superficie. De esta forma, se evita la distorsión de las huellas en forma de “cometa” que aparece en las medidas de los ensayos Vickers, derivadas del gradiente de difusión que se observa en los tratamientos termoquímicos sobre aceros. El equipo empleado pertenece a la casa comercial BUEHLER (Figura 4.4).

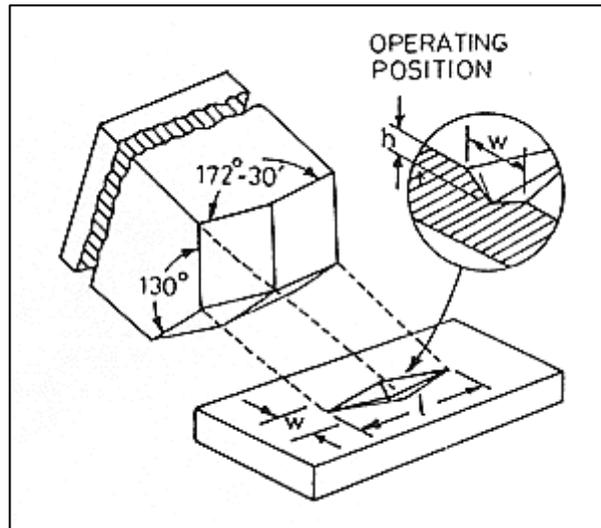


Figura 4.3. Indentador con geometría Knoop.

La metodología de los ensayos ha constado de barridos a cargas de 50 g y una separación entre indentaciones de 10 micras. La primera indentación se ha realizado en la parte más superficial de la sección transversal –siempre dentro de las 5 primeras micras- descartando aquellas huellas que presentaban distorsiones dimensionales o grietas en alguno de sus vértices. Se ha considerado el alcance del perfil de difusión la profundidad a la que el valor de dureza $HK_{0.05}$ dejaba de rebasar en al menos 50 unidades el del material base.



Figura 4.4. Microdurómetro BUEHLER en AIN para las medidas de microdureza.

4.3 Microestructura

Para el estudio de la microestructura de los materiales tratados, se ha contado, por una parte, con la información obtenida mediante difracción de rayos X, y por otro lado, con imágenes de microscopía electrónica a partir de secciones de fractura de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos.

4.3.1 Difracción de rayos-X por incidencia rasante (GIXRD)

La técnica de difracción de rayos X se basa en los fenómenos interferométricos que se producen al hacer incidir un haz de rayos X con una longitud de onda del orden de los Ångström (Å) sobre un sólido, más concretamente, sobre su red cristalina [FEL86]. Este tipo de radiación interacciona con los electrones de la materia dando lugar a una dispersión coherente del haz –sin variación de su longitud de onda– por parte de la materia. Bajo la premisa de un haz de rayos X monocromático y paralelo sobre un material cristalino de estructura ordenada, pueden producirse fenómenos de interferencia que resultan de interés de cara a obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de las fases presentes en el material (Figura 4.5). Las diferencias de camino óptico entre dos fotones dispersados por la red cristalina provocan diferencias de fase que desembocan en un cambio en la amplitud, que en última instancia resultan en la generación de un patrón de difracción que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal por medio de la Ley de Bragg, mostrada en la ecuación (3):

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad (3)$$

en la que λ corresponde a la longitud de onda de la radiación incidente, d es el espaciado interplanar y θ es el ángulo de Bragg, de manera que el haz difractado forma un ángulo de 2θ con el incidente.

Los métodos experimentales de difracción requieren de una fuente de rayos X y de un detector de los rayos difractados y existen diferentes configuraciones de trabajo dependiendo del tipo de radiación utilizada. Existen distintas configuraciones geométricas como la Bragg-Brentano ($\theta, 2\theta$), la Seeman-Bohlin o de curvas de basculamiento, en las cuales se varía el ángulo de detección para obtener el espectro de difracción.

En la configuración Bragg-Brentano la fuente de rayos X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra y el ángulo 2θ se varía de forma continua (Figura 4.5). Tanto la muestra como el detector se hacen girar. Un difractograma de rayos X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos. El estudio de la posición de estos picos y su intensidad permiten obtener información acerca de la estructura de las muestras, pudiendo calcularse las distancias interplanares.

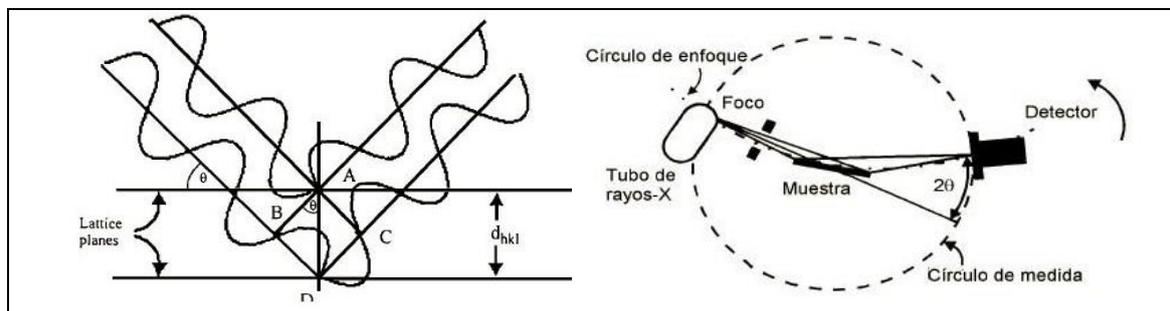


Figura 4.5. Izda) Esquema del fenómeno de difracción de rayos; dcha) Esquema de la configuración Bragg-Brentano ($\theta, 2\theta$).

En la configuración de Seeman-Bohlin se trabaja con ángulo rasante fijo entre la fuente y la muestra, seleccionando un ángulo en el que la proporción señal/ruido sea óptima. En este caso es el detector el que realiza el barrido en ángulos. Por su parte, en la fuente emisora de rayos X se acopla una óptica especial, denominada espejo Göbel. Esta óptica, adaptada a las características de la radiación empleada, tiene como objetivo conseguir un haz perfectamente paralelo, donde además se suprime la radiación blanca y la correspondiente a la señal $K\beta$.

En el presente trabajo, se ha realizado el estudio mediante esta configuración de ángulo rasante fijo para el estudio de las diferentes fases cristalinas presentes en la superficie de las muestras nitruradas, donde se encuentra la zona rica en compuestos. Esta variante de la técnica permite eliminar o minimizar la contribución del sustrato del análisis mediante un dispositivo que permite transformar la geometría de Bragg-Brentano en una geometría asimétrica de Bragg [NEU97]. El equipo empleado se muestra en la Figura 4.6.

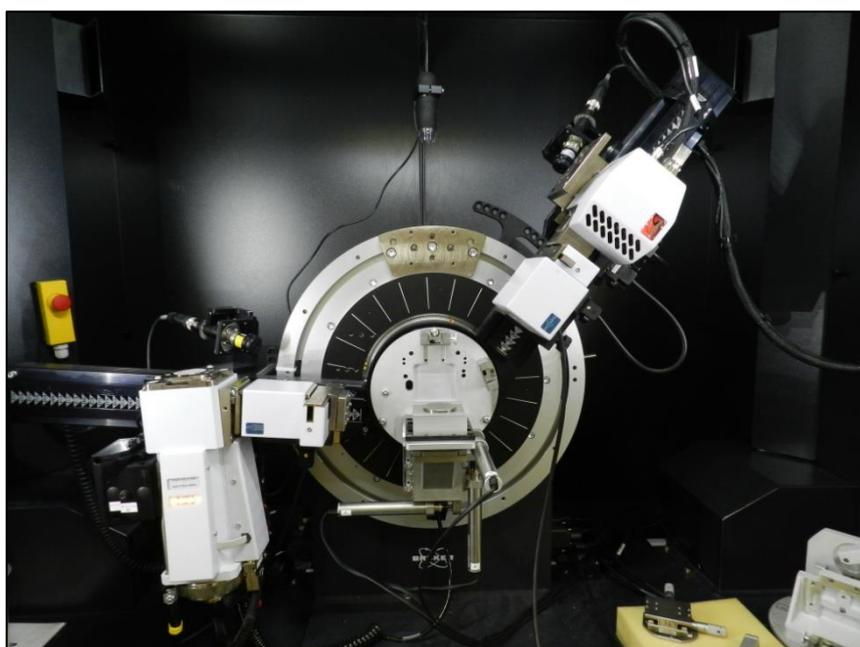


Figura 4.6. Detalle del equipo de XRD en AIN.

Previo a las medidas, se ha realizado un estudio para la selección de los parámetros más adecuados de ensayo. Para los ensayos, se ha decidido emplear un ángulo de 3° en base a la buena relación de señal de los picos y ruido obtenida. Se ha empleado un difractómetro Bruker modelo D8 Discover con ánodo de cromo. La radiación utilizada para obtener los difractogramas fue la del $\text{Cr K}\alpha_1$ ($\lambda = 2,2897 \text{ \AA}$), siendo los parámetros experimentales los que se recogen en la Tabla 4.2. Según las aproximaciones que ofrecen los programas de simulación, la radiación de cromo a dicho ángulo alcanza una profundidad en torno a 1,15 micras, que resulta

apropiada para el análisis de la zona de compuestos y las características superficiales de las muestras nitruradas.

Tabla 4.2. Parámetros experimentales utilizados para el estudio por difracción de rayos X de las muestras nitruradas.

Ángulo rasante ($^{\circ}$)	3
Barrido ángulo de difracción (2θ)	30-110
Paso del barrido ($^{\circ}$)	0,02
Tiempo por paso (s)	5
Tensión (kV)	40
Intensidad (mA)	40
Tipo de haz	Lineal

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

En la microscopía electrónica de barrido se hace incidir un haz de electrones acelerados sobre la muestra a analizar con energías que pueden ir desde unos cientos de eV hasta 50 keV. Este haz electrónico se focaliza sobre la muestra mediante lentes magnéticas y se realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas [KNO35].

Al interactuar el haz de electrones con la muestra se producen diferentes procesos dando lugar a distintos tipos de radiación resultante. Las principales señales que son medidas en un microscopio electrónico de barrido son las de electrones secundarios (SE) y de electrones retrodispersados (BSE). Los electrones secundarios corresponden a electrones de baja energía (decenas de eV) que son emitidos por los átomos constituyentes de la muestra más cercanos a la superficie al colisionar con ellos el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones pertenecientes al haz incidente que han sido reflejados por los átomos de la muestra. Son más energéticos que los secundarios y provienen de zonas más profundas, de manera que proporcionan información

sobre diferencia de composición química, al verse más oscuras las zonas de menor número atómico y más brillantes las de mayor número atómico.

Las señales emitidas se recogen mediante detectores y se amplifican para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal en cada posición de la muestra se hacen coincidir con variaciones de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda, dando como resultado una imagen topográfica de la muestra muy ampliada en la pantalla. Cuando procesamos la información que se recoge en los detectores de electrones secundarios obtenemos una imagen con la información morfológica de la muestra. En el caso de analizar la señal de BSE, se puede obtener información sobre fases con diferente composición química, más brillantes cuanto mayor sea el número atómico de dichas fases.

En los microscopios electrónicos convencionales, la manera de producir el haz de electrones es mediante el efecto termoiónico de un filamento caliente, normalmente tungsteno. Así, el esquema de un microscopio electrónico se recoge en la Figura 4.7. Estos equipos pueden proporcionar aumentos entre 10X y 200.000X y se caracterizan por poderes de resolución que en el mejor de los casos se sitúan entre 4 y 10 nm.

Existen otro tipo de fuentes que pueden proporcionar mayores prestaciones. Por ejemplo, hay fuentes que usan bloques de hexaboruro de lantano en lugar de un filamento de tungsteno para obtener mayores brillos. También existen las fuentes de emisión de campo, como las utilizadas en el desarrollo de este trabajo, que cuentan con un alambre de tungsteno que finaliza en una punta muy aguda y que va soldada sobre un filamento de tungsteno en forma de V. La punta es de menos de 100 nm por lo que puede concentrar un campo eléctrico muy alto. Cuando la punta se pone a un potencial de 3-5 KeV con respecto de un ánodo, el campo eléctrico puede superar 10^7 V/cm. En esta situación, la barrera de potencial que deben de superar los electrones para escapar de la punta se estrecha tanto que pueden atravesarla sin necesidad de aportar energía térmica adicional. Hay tres

tipos de fuentes de emisión de campo: de cátodo frío, de cátodo caliente y de efecto Schottky.

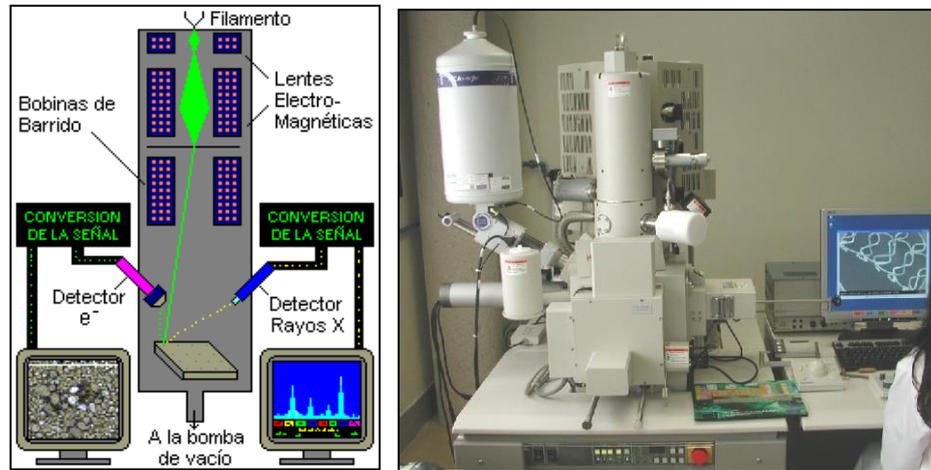


Figura 4.7. Esquema de un microscopio electrónico de barrido y foto del microscopio electrónico de efecto campo utilizado en este trabajo.

Entre las ventajas de un cátodo frío destacan que el tamaño de la fuente es tan pequeño que apenas hace falta disminuirlo para conseguir un haz de 1-2 nm y que la dispersión de energías es muy pequeña, lo que permite trabajar adecuadamente a bajos potenciales. Por el contrario tienen los inconvenientes de necesitar un vacío superior a 10^{-8} Pa para conseguir una emisión estable y que es necesario calentar regularmente la punta para eliminar las partículas de gas adsorbidas.

Para este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de cátodo frío S4800 de la marca Hitachi. Este equipo presenta una resolución de 1,4 nm trabajando a 1kV con la tecnología de deceleración del haz y 1,0 nm de resolución trabajando a 15 kV. El equipo usado cuenta con un detector de electrones secundarios en la cámara de medida y otro en la columna del haz que permite trabajar a muy bajas distancias muestra-objetivo. Tiene instalado además un detector de electrones retrodispersados tipo YAG, microsonda de rayos-X INCA de OXFORD y un detector EBSD (Electron BackScattered Detectors) de la casa HKL para la realización de mapas de orientación cristalina.

En este trabajo, los datos de microestructura obtenidos mediante difracción de rayos-X (GIXRD) se han complementado con el estudio de las secciones de fractura obtenidas a partir de las probetas nitruradas de los aceros maraging. Para la realización de las fracturas, se realizó una entalla en cada sección de probeta desde la parte posterior a la superficie nitrurada, sin llegar a cortarla totalmente, dejando una distancia de 1-2 mm. Posteriormente, las muestras fueron introducidas en nitrógeno líquido durante 5 minutos, tras los que fueron fracturadas practicando un golpe seco en la entalla, cuidando de causar una fractura limpia en el material, sin producir plastificación o deformación del acero. La sección fracturada fue sometida al estudio de su microestructura, atendiendo principalmente a la morfología de la fractura de la zona de nitruración y del material base, así como del espesor del tratamiento.

4.4 Topografía superficial

La topografía superficial de una pieza es un factor clave que influirá decisivamente en su comportamiento a fricción, su capacidad de lubricación, resistencia al desgaste o a la corrosión. Afecta decisivamente al comportamiento tribológico considerando la plasticidad-ductilidad del contacto.

En este trabajo, la evaluación de la topografía superficial ha tenido diferentes funciones. En primer lugar, se utilizó como medida de control de los procesos de nitruración en plasma. En este sentido, se llevó a cabo una evaluación de la rugosidad de las muestras antes y después de ser tratadas, para tener siempre bajo control el grado de afectación de las muestras derivado del bombardeo iónico al que son sometidas durante el proceso de nitruración.

Asimismo, las medidas mediante perfilometría interferométrica tuvieron como objeto obtener el perfil de los surcos de desgaste, utilizando este perfil para evaluar el volumen perdido, midiendo de este modo la tasa de desgaste de los especímenes tratados. Además, la perfilometría fue una herramienta eficaz para verificar la morfología de los cráteres producidos por los análisis GDOES, así como

la rugosidad inducida en el fondo del cráter por el mismo, dos aspectos fundamentales a la hora de obtener perfiles de composición con buena resolución.

Estas medidas se llevaron a cabo con un perfilómetro interferométrico de luz blanca WYKO RST 500 (Figura 4.8). La base del funcionamiento de este equipo se encuentra en las interferencias que se producen debido a la diferencia de camino óptico entre la luz incidente sobre la superficie de la muestra y la luz que refleja. Para generar el haz de luz, el equipo cuenta con una bombilla halógena con filamento de wolframio que se hace pasar a través de un objetivo interferométrico e incidir en la muestra. Una vez dentro del objetivo, la luz es dividida en dos haces, uno que se dirige hacia la superficie de la muestra y el otro que se dirige hacia una superficie de referencia. Al combinar la luz reflejada con la luz incidente se forman patrones de interferencia.



Figura 4.8. Equipo de perfilometría interferométrica en AIN.

Cuenta con dos modos diferentes de medida, PSI (Phase Shifting Interferometry) y VSI (Vertical Scanning Interferometry). La utilización de uno u otro depende de la superficie a medir. El modo PSI es recomendable para la evaluación de muestras de rugosidad extremadamente baja como, por ejemplo, obleas de silicio, mientras que el modo VSI es más adecuado para superficies con mayor rugosidad y cambios abruptos de altura entre puntos cercanos, como es el caso que ocupa el presente trabajo.

El rango en la distancia vertical que el perfilómetro WYKO puede medir y la resolución en cada modo se recogen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Rango y resolución vertical de cada modo de operación.

Modo	Rango en Z	Resolución vertical
VSI	160 nm	3 nm
PSI	500 μm	3 Å

En el modo VSI se utiliza luz blanca no filtrada y el sistema mide el grado de modulación de las franjas de interferencia. Para recorrer todas las alturas, el piezoeléctrico desplaza la superficie de referencia del objetivo verticalmente de forma que todos los puntos de la superficie pasen por el punto de foco y los patrones de interferencia se registran en una cámara CCD. Puesto que la luz blanca cuenta con una longitud de coherencia muy baja, las franjas de interferencia están presentes solo para un rango de altura muy pequeño alrededor del punto de foco. Cuando el punto está en foco, el patrón de interferencia tiene un contraste máximo, por lo que registrando los puntos a máximo contraste se registran los puntos a la misma altura.

El equipo WYKO RST 500 permite la evaluación de más de 50 parámetros relacionados con la topografía superficial. Los parámetros estudiados en este trabajo han sido:

- Rugosidad media (R_a). Corresponde a la media aritmética de los valores absolutos desde la superficie media dentro del área bajo estudio.
- Rugosidad cuadrática media (R_q). Este parámetro corresponde al valor medio de la raíz cuadrada de la diferencia entre el perfil de la muestra y la línea media. La diferencia de este parámetro con R_a es que se ve más afectado si existen grandes desviaciones de la media, obteniéndose mayores valores de R_q cuanto mayor número de puntos tengan grandes diferencias con la línea media.

- Altura máxima media del perfil (Rz). Se define como la media de las máximas distancias pico a valle a lo largo de la longitud o área de evaluación.
- Altura máxima del perfil (Rt). Se corresponde con la máxima distancia de pico a valle a lo largo de la longitud o área de evaluación.

Tanto las medidas de rugosidad superficial como la evaluación del volumen perdido en los ensayos de desgaste se realizaron con los parámetros que se recogen en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Condiciones de medida de la rugosidad superficial.

Objetivo	10X
Magnificación efectiva	5,25X
Dimensiones del área de medida	0,9 x 1,2 mm

4.5 Caracterización tribológica

Se ha evaluado la tasa de desgaste de los aceros maraging sin tratar y la de los materiales sometidos a procesos de nitruración. Para los ensayos se utilizó un equipo CSM THT en configuración bola sobre disco (Figura 4.9). El equipo cuenta con una plataforma giratoria en la que se coloca la muestra a analizar y un brazo que aplica la carga sobre la muestra a través de la bola seleccionada.

El movimiento, que en esta configuración describe una circunferencia sobre la superficie de la probeta, da lugar a un surco de desgaste en el material cuyo volumen puede ser medido mediante diversas técnicas. Para el cálculo del coeficiente de desgaste se ha empleado la expresión de Archard, que se muestra en la ecuación (4), donde el coeficiente de desgaste k se define como el volumen de material perdido por unidad de longitud y carga aplicada:

$$k = \frac{V}{P \times L} \quad (4)$$

donde

$$k = \text{tasa de desgaste} \left[\frac{m^3}{N^{-1}m^{-1}} \right]$$

$$V = \text{Volumen perdido} [m^3]$$

$$P = \text{Fuerza normal} [N]$$

$$L = \text{Longitud de ensayo} [m]$$

La expresión utilizada es una generalización de la expresión original para el coeficiente de desgaste K y que se muestra en la ecuación (5), parámetro adimensional que se define como:

$$K = \frac{V \times H}{P \times L} \quad (5)$$

donde

$$V = \text{Volumen perdido} [m^3]$$

$$H = \text{Dureza del recubrimiento} \left[\frac{N}{m^2} \right]$$

$$P = \text{Fuerza normal} [N]$$

$$L = \text{Longitud de ensayo} [m]$$

Esta definición supone que la pérdida de material es directamente proporcional a la fuerza normal e inversamente proporcional a la dureza.

Para la selección de los parámetros de desgaste, se ha tenido en cuenta la dureza de los materiales a estudiar y el hecho de que una de las principales aplicaciones de los aceros maraging es en moldes de inyección de aluminio. Por este motivo, se ha decidido emplear bolas de alúmina, material de alta dureza y resistencia al desgaste, con capacidad para actuar como contraparte estática en contacto con las muestras. Se corresponde además con la composición química de aluminio oxidado, fina capa superficial que se forma durante procesos de inyección de aluminio fundido que queda en contacto con los moldes y utillajes. Los parámetros seleccionados se recogen en la Tabla 4.5. Se seleccionó una carga de 10 N y una bola de 6 mm de diámetro. El ensayo se llevó a cabo durante 20.000 ciclos. Se

llevaron a cabo un mínimo de tres ensayos por muestra para asegurar la repetitividad del resultado obtenido.

Tabla 4.5. Parámetros para la realización de los ensayos de desgaste.

PARÁMETRO	VALOR
Material bola	Al ₂ O ₃
Diámetro bola	6 mm
Velocidad lineal	10 cm/s
Carga	10 N
Nº ciclos	20.000
Radio	5-7-9 mm

Para la evaluación de la tasa de desgaste se procedió a la medida del volumen de material desgastado tras cada ensayo mediante perfilometría interferométrica de luz blanca mediante el equipo WYKO RST 500 descrito en el capítulo 4.4. El software de este equipo permite la medida directa del volumen perdido en el área seleccionada. Como se comentaba en ese punto, el área registrada en estas medidas era de 0,9 x 1,2 mm, por lo que se realizaron 6 medidas sobre cada surco de desgaste y se consideró el volumen medio de todas ellas a la hora de determinar la tasa de desgaste en cada surco. Los resultados de desgaste presentados corresponden a la media obtenida para los tres surcos de cada muestra.

Además de la tasa de desgaste, los ensayos permiten evaluar el coeficiente de fricción entre las partes en contacto: el acero maraging y la bola de alúmina.



Figura 4.9. Tribómetro CSM THT utilizados en la evaluación del coeficiente de fricción y de desgaste.

4.6 Corrosión: ensayos potenciodinámicos

Además de la caracterización química y mecánica, se han llevado a cabo análisis para evaluar el comportamiento a corrosión de los materiales sometidos a los tratamientos termoquímicos, que se han comparado también con el material base, tanto en estado solubilizado como envejecido.

Para ello se han determinado las curvas de polarización potenciodinámicas para cada material como método de evaluación y comparación [BRÜ10, SOB04, STA72]. Los ensayos se han realizado empleando un potencióstato Gamry (Figura 4.10) acoplado a un software para el registro de los datos experimentales. Se utilizaron celdas convencionales con tres electrodos, empleando como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino. La muestra a analizar actuaba como electrodo de trabajo, procediéndose al aislamiento de un área de 0.5 cm² sobre el que se realizaba el test. Se ha empleado solución salina como medio, utilizándose 100 mL de NaCl a una concentración de 0,6 M.

Estos ensayos de corrosión acelerados consisten en inducir un potencial a las muestras a estudiar desde valores por debajo del potencial de circuito abierto del material en el medio seleccionado, y realizar un barrido hacia potenciales más altos para estudiar la respuesta del sistema registrando la corriente que pasa a

través del mismo. De esta forma, se fuerza al sistema a corroerse, permitiendo no sólo la evaluación y comparación de parámetros propios en cada material y/o tratamiento, sino también el estudio de mecanismo de corrosión. A través de la observación de la pendiente anódica de la curva de polarización, puede determinarse si se producen fenómenos de pasivación (formación de capas de óxido de mayor o capacidad protectora), si hay fenómenos de activación y corrosión de tipo uniforme, o mecanismos intermedios.

El ensayo propiamente consta de una primera etapa de estabilización del sistema, en la cual se mide el potencial de circuito abierto tras 900 segundos. Tras esta fase, se procede a la polarización de la muestra desde un potencial 300 mV inferior al potencial de circuito abierto medido en sentido anódico a velocidad constante, hasta llegar a valores de densidad de corriente máximos de 1,9 mA/cm². En ese punto comienza el reverso de la curva, a velocidad igual a la del sentido anódico. Los parámetros de ensayo se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Parámetros de ensayo para la obtención de las curvas de polarización.

PARÁMETRO	VALOR
Área	0,5 cm ²
Velocidad barrido anódico	0,5 mV/s
Velocidad barrido catódico	0,5 mV/s
E _{inicial}	-0,3 V (vs E _{oc})
E _{final}	1,5 V (vs E _{ref})
i _{final}	1,9 mA/cm ²
Periodo estabilización	900 s

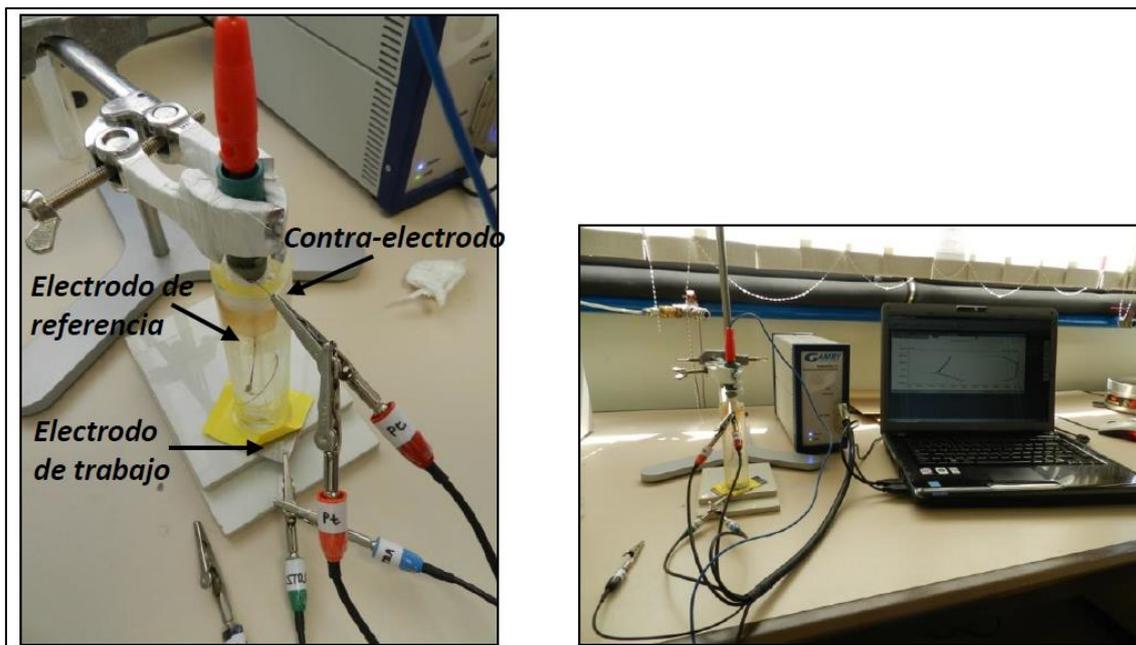


Figura 4.10. Izda.) Esquema de la celda electroquímica; dcha.) Montaje de la celda conectada al potenciostato.

PARTE III. FASE EXPERIMENTAL (I): PUESTA A PUNTO DEL PROCESO

En los capítulos 5 y 6 recogidos en esta primera fase de la parte experimental se ha procedido al estudio de dos importantes parámetros para el diseño del tratamiento: la presión de proceso y el potencial aplicado sobre las muestras (bias). Se busca establecer los valores más adecuados de cada uno de ellos para lograr un tratamiento de nitruración eficaz. En base a la discusión de resultados al final de cada capítulo se seleccionarán los valores de bias y presión a emplear en la parte principal de esta investigación, el estudio de la influencia de la temperatura en la nitruración y envejecimiento simultáneo de aceros maraging.

CAPÍTULO 5. ESTUDIO DE PARÁMETROS DE PROCESO (I): OPTIMIZACIÓN DE LA PRESIÓN EMPLEADA EN LA NITRURACIÓN. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS TRATADAS.

5.1 Tratamientos

En este capítulo se ha estudiado la influencia de la presión durante el tratamiento de nitruración y en qué medida afecta este parámetro a la eficacia con la que se nitruran las muestras de acero maraging, tanto en estado solubilizado como envejecido. Así, se ha estudiado un rango de presiones que son habitualmente empleadas en procesos de naturaleza similar. Los valores de presión han sido 0,8 Pa; 1,0 Pa; 1,5 Pa; y 2,0 Pa.

Todos los procesos se han llevado a cabo introduciendo en la cámara probetas de acero maraging en estado solubilizado y en estado envejecido. Las muestras, en lo sucesivo, serán referenciadas anteponiendo el valor de presión del proceso de nitruración a las letras “S” y “T”, para las muestras en estado de solubilización y previamente envejecidas, respectivamente.

Como paso previo al estudio, se ha establecido la relación entre los gases empleados para la nitruración: nitrógeno y argón. El argón es empleado como gas de relleno gracias a su elevada masa atómica y excelente ionizabilidad. Se ha trabajado con un caudal fijo de nitrógeno y se ha variado la cantidad de argón en función de la presión para trabajar siempre con idéntico flujo de nitrógeno en todos los procesos. Para establecer el caudal de nitrógeno de trabajo se realizaron pruebas a cada una de las cuatro presiones previamente seleccionadas. En cada caso, se introdujeron cantidades crecientes de nitrógeno en una atmósfera de argón puro en las condiciones operativas del proceso, detalladas más adelante, para un valor de bias de - 600 V. Al introducir cantidades elevadas de nitrógeno, se observó una reducción del valor de corriente en el ánodo, fijado en las condiciones operativas en 80 A. La creciente adición de nitrógeno supone la necesidad de ir aumentando el voltaje de las fuentes que alimentan el ánodo hasta los 40 V, límite

de las fuentes, de modo que se compense esa pérdida de corriente y se alcancen los 80 A previamente fijados. A partir de ahí, el incremento de nitrógeno en la cámara conduce a una disminución del valor de fluencia que se traduce en una caída de la densidad electrónica del plasma. Este efecto fue ya reportado por Renevier *et al.* [REN98], que observó que ello conduce a una menor eficiencia del proceso de nitruración.

Por este motivo, se ha considerado utilizar un caudal de nitrógeno de 90 sccm para todos los procesos de nitruración, que constituye el valor máximo al que se mantiene constante el valor de corriente en el ánodo para los cuatro valores de presión, manteniendo las fuentes de alimentación del ánodo por debajo del 90 % de su máxima potencia. El adecuado establecimiento de la relación de gases es un punto de crucial importancia, ya que condiciona los resultados obtenidos en los procesos de nitruración.

Así pues, en las pruebas realizadas para la optimización de la presión de trabajo se han fijado los valores de presión a 0,8 Pa, 1,0 Pa, 1,5 Pa y 2,0 Pa y el caudal de nitrógeno a 90 sccm. Por su parte, se ha utilizado un caudal de argón variable para alcanzar dicha presión de trabajo en cada caso.

Previa a la carga de las probetas de acero maraging en el reactor, se procedió a una limpieza con agua desionizada y detergente descrita en el capítulo 3.3.

Los principales parámetros de tratamiento se detallan en la Tabla 5.1. El proceso da comienzo con una etapa de precalentamiento de 30 minutos durante la cual se incrementan progresivamente los valores de bias y corriente en el ánodo, tras la que se alcanzan 400 °C, para iniciar luego la nitruración. Durante el tratamiento se ha asistido el calentamiento mediante el uso de resistencias a las que se ha aplicado un valor de corriente de 350 A. Se ha empleado un bias pulsado a 20 kHz con un *duty cycle* (ciclo efectivo de trabajo) del 80 % y un valor de voltaje de - 600 V para la polarización de las muestras. Tras 90 minutos de tratamiento, cesa el flujo de gases al interior del reactor, se apagan los arcos, las resistencias y el ánodo

y deja de aplicarse voltaje a las muestras. El reactor se enfría ayudado por un sistema de refrigeración con agua, y al cabo de cuatro horas se procede a presurizar el reactor y sacar las muestras, que se encuentran ya a temperatura ambiente, evitando así la oxidación de la superficie de los especímenes.

Tabla 5.1. Parámetros empleados en los procesos de nitruración.

Presión (Pa)	Flujo másico N ₂ /Ar (sccm)	Intensidad arcos (A)	Bias (V)	Tiempo (min)	Temperatura medida (°C)
0,8	90/Bal.*	85	- 600	90	486 ± 2
1,0	90/Bal.*				501 ± 2
1,5	90/Bal.*				486 ± 1
2,0	90/Bal.*				489 ± 2

* Se ha empleado argón para regular la presión de trabajo en el reactor. El flujo de gas introducido en cada caso se muestra en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Flujo másico de Ar empleado durante la nitruración para cada valor de presión.
Caudal constante de N₂.

Presión (Pa)	Flujo másico N ₂ (sccm)	Flujo másico Ar (sccm)
0,8	90	210
1,0	90	270
1,5	90	475
2,0	90	640

Se ha medido la temperatura de cada proceso introduciendo una probeta de 100Cr6 como control, ya que la temperatura de las muestras puede estar afectada por la presión del proceso [WU11] (Figura 5.1).

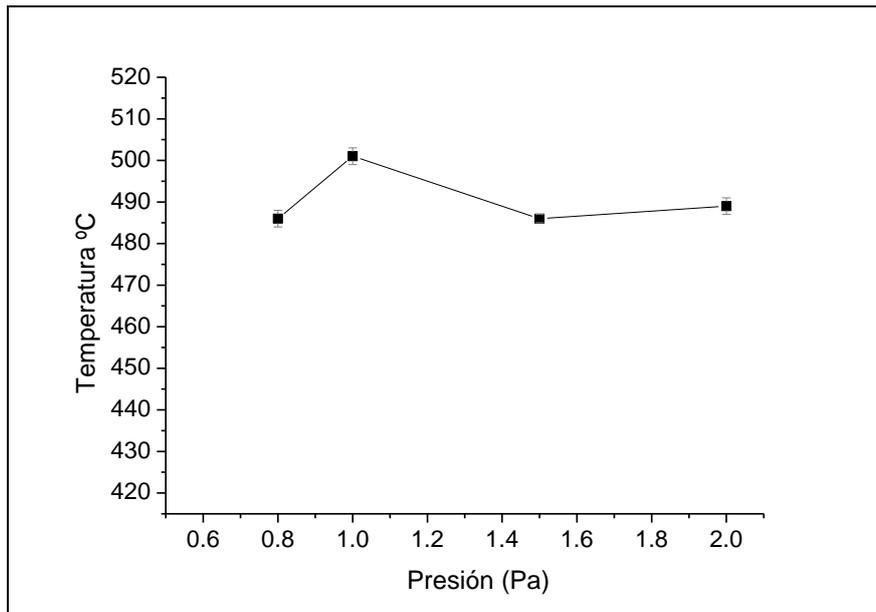


Figura 5.1. Temperatura máxima alcanzada en función de la presión de proceso.

5.2 Perfiles de composición química

Se han realizado análisis por espectroscopía GDOES para el estudio de los perfiles de composición química en profundidad de las muestras nitruradas, en las cuales se ha analizado la forma en que la presión de los procesos influye en la nitruración del acero maraging, tanto en estado solubilizado como previamente envejecido.

Nitruración de acero maraging S (=solubilizado)

Tanto el perfil de difusión como la concentración de nitrógeno en superficie han variado según el valor de presión, que ha incrementado desde 0,8 Pa hasta 2,0 Pa por efecto del aumento de caudal de Ar, mientras que el de nitrógeno se ha mantenido constante en 90 sccm.

En cuanto a la profundidad del perfil de difusión, la muestra 0,8Pa-S ha alcanzado las 70 μm , la 1,0Pa-S ha llegado a las 77 μm , el espécimen 1,5Pa-S 65 μm y en la probeta 2,0Pa-S se han medido 67 μm de perfil de difusión.

En relación a la concentración máxima de nitrógeno, que es alcanzada dentro de las 5 primeras micras de profundidad, la muestra 0,8Pa-S alcanza un porcentaje en masa del 8,1 %, la muestra 1,0Pa-S un 7,5 %, la 1,5Pa-S un 7 % y destaca la 2,0Pa-S con una concentración de nitrógeno de 9,5 %.

En la Figura 5.2 se muestran los perfiles de difusión obtenidos mediante GDOES para estas muestras. La Figura 5.3 señala la evolución de la profundidad del perfil de difusión y la concentración de nitrógeno máxima según aumenta la presión del proceso.

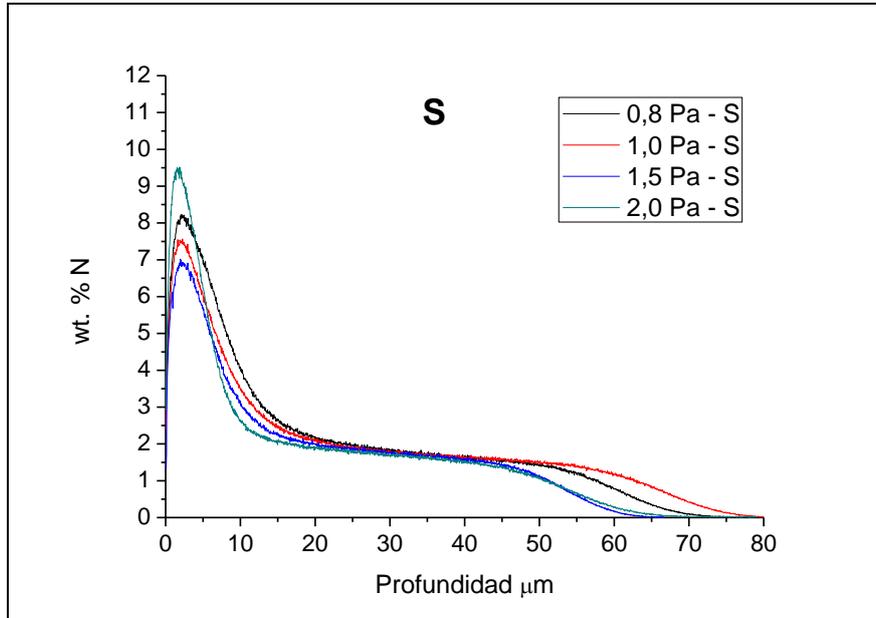


Figura 5.2. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras S para cada valor de presión.

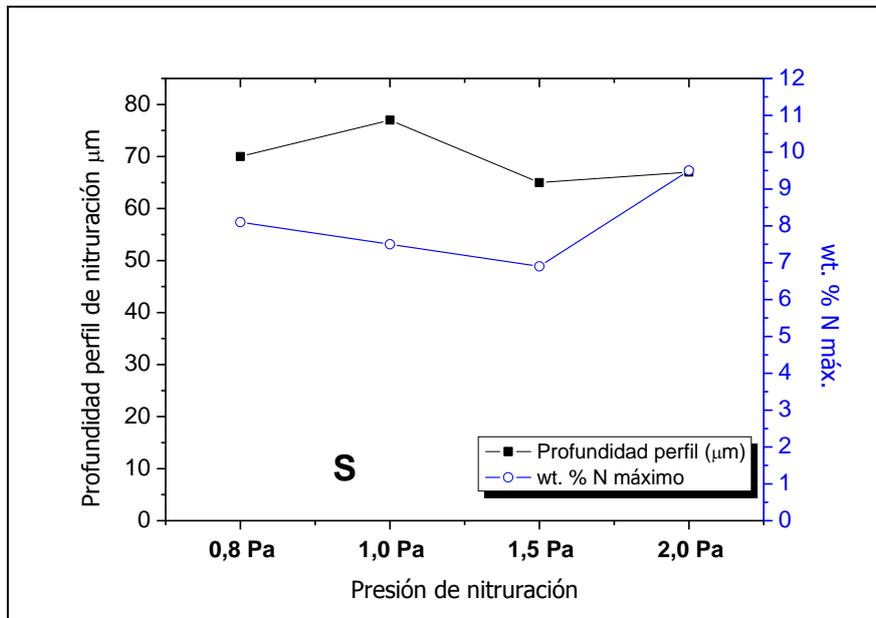


Figura 5.3. Profundidad del perfil de difusión (izda.) y concentración máxima alcanzada (dcha.) de nitrógeno en las muestras S para cada valor de presión.

Nitruración de acero maraging T (=tratado térmicamente)

Las muestras previamente envejecidas han presentado un comportamiento con particularidades diferentes al caso del material en estado solubilizado.

Se alcanzan las 72 μm de profundidad para la muestra 0,8Pa-T, 60 μm para la 1,0Pa-T y 55 μm para 1,5Pa-T y 2,0Pa-T. Sin embargo, en todas ellas la concentración máxima de nitrógeno alcanzada en superficie ha sido casi idéntica: 9,5 % para la muestra 0,8Pa-T, 9 % para 1,0Pa-T y 1,5Pa-T y sube de nuevo hasta el 9,5 % para la probeta 2,0Pa-T. En las Figuras 5.4 y 5.5 se pueden observar, respectivamente, los perfiles de difusión obtenidos mediante GDOES y la comparativa de la evolución de la profundidad del perfil de nitruración y la concentración máxima de nitrógeno en superficie.

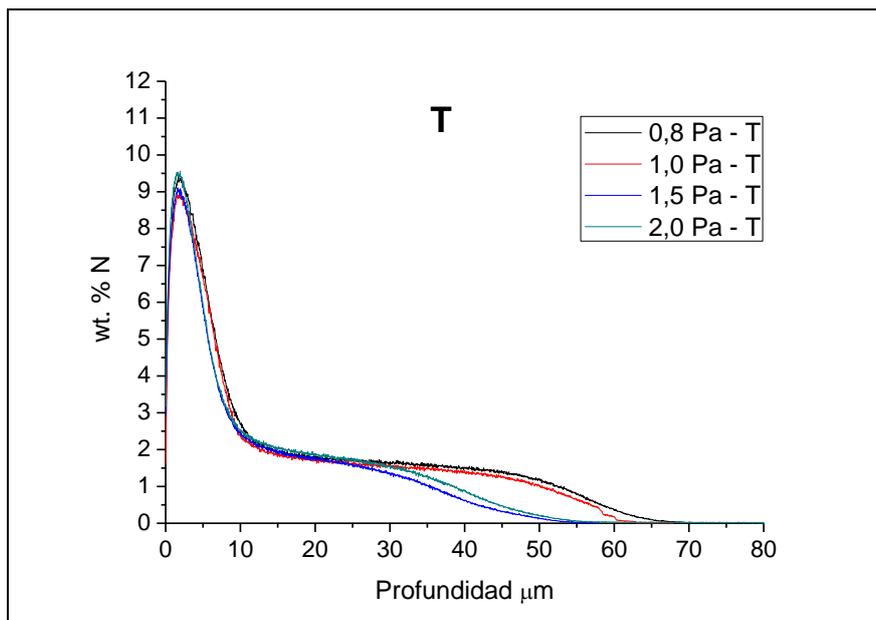


Figura 5.4. Perfiles de difusión del nitrógeno en las muestras T para cada valor de presión.

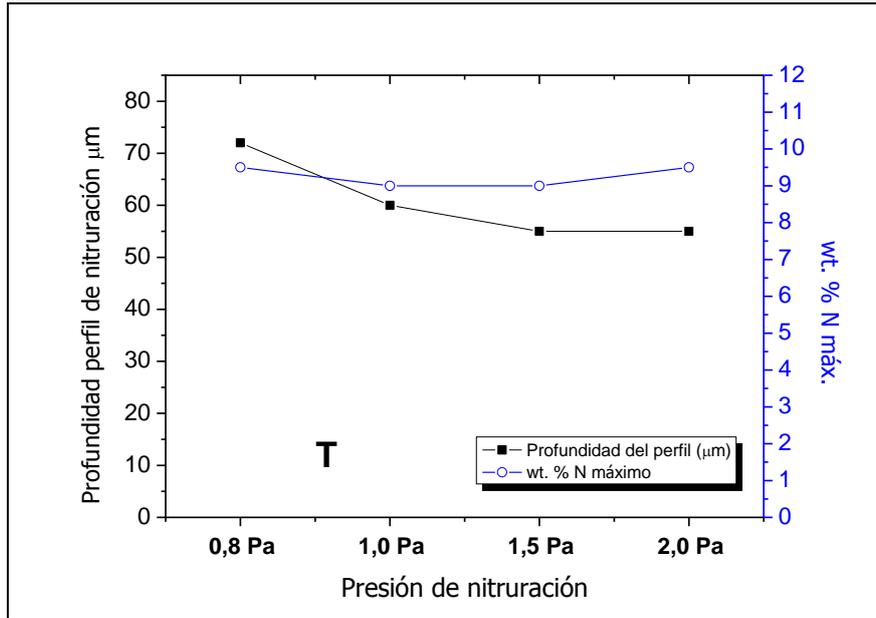


Figura 5.5. Profundidad del perfil de difusión (izda.) y concentración máxima alcanzada (dcha.) de nitrógeno en las muestras T para cada valor de presión.

Comparación de las muestras S y T

Resulta común al conjunto de muestras S y T que los perfiles de nitruración más prolongados corresponden a las muestras tratadas a 0,8 Pa y 1,0 Pa –los valores más bajos empleados–, mientras que empleando presiones de 1,5 Pa y 2,0 Pa la difusión de nitrógeno es sensiblemente menor. También se observa correlación al apreciar la concentración máxima de nitrógeno en superficie, mayor para las muestras tratadas a 0,8 Pa y a 2,0 Pa, aunque en el caso de las muestras previamente envejecidas, la diferencia con el resto es mínima, de apenas un 0,5 % en peso.

También se advierte que en las muestras S está más favorecido el proceso de difusión de nitrógeno en comparación con las muestras T, como se observa en las Figuras 5.6, 5.7, 5.8 y 5.9, mientras que los especímenes T presentan mayores concentraciones de nitrógeno en superficie que las S. La muestra 2,0Pa-S supone la única excepción, ya que presenta la misma concentración de nitrógeno superficial que la correspondiente muestra 2,0Pa-T.

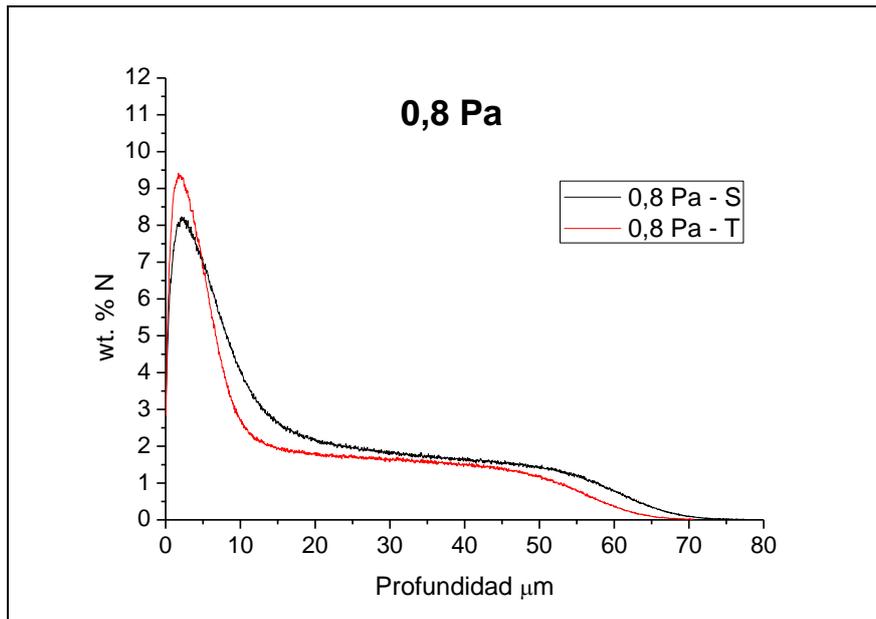


Figura 5.6. Perfiles de difusión de nitrógeno a 0,8 Pa para las muestras S y T.

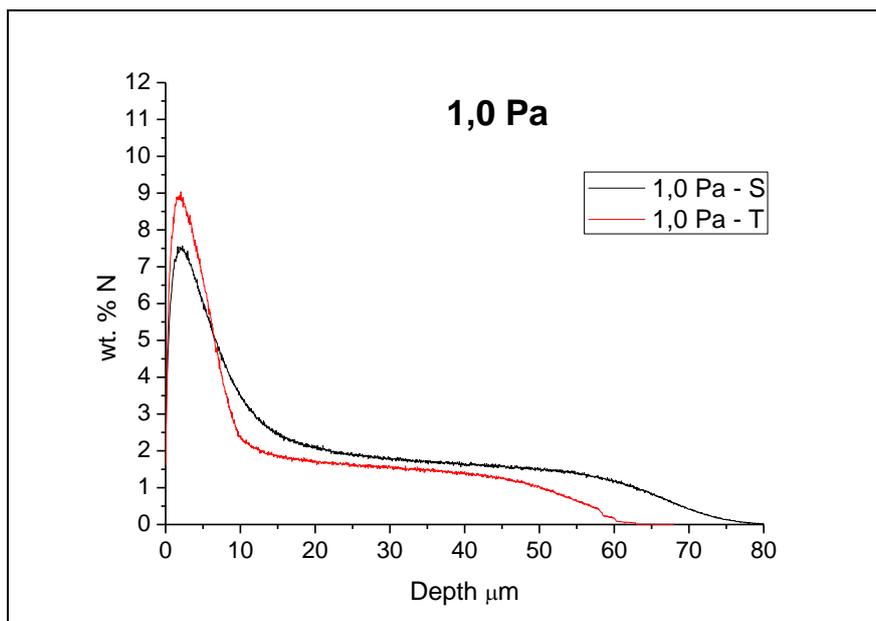


Figura 5.7. Perfiles de difusión de nitrógeno a 1,0 Pa para las muestras S y T.

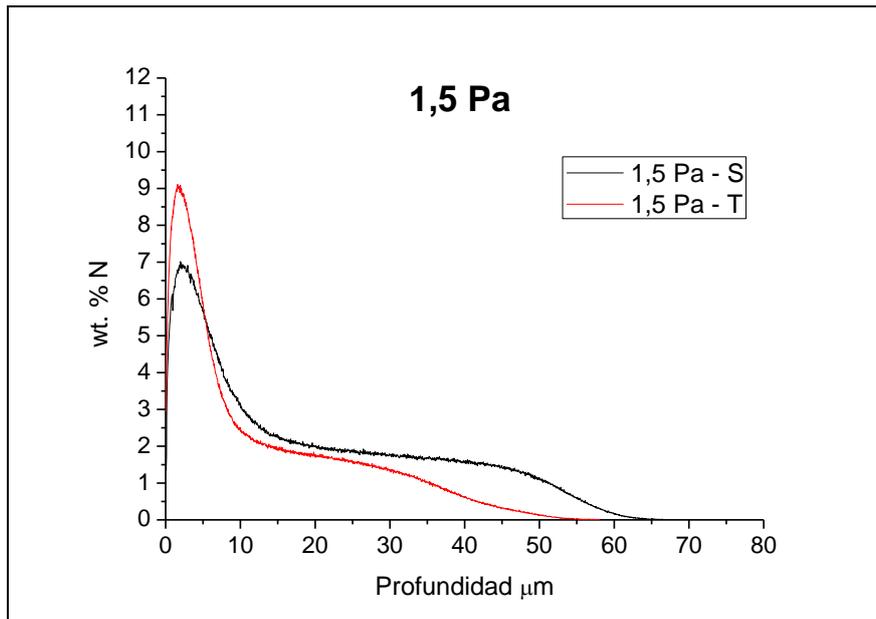


Figura 5.8. Perfiles de difusión de nitrógeno a 1,5 Pa para las muestras S y T.

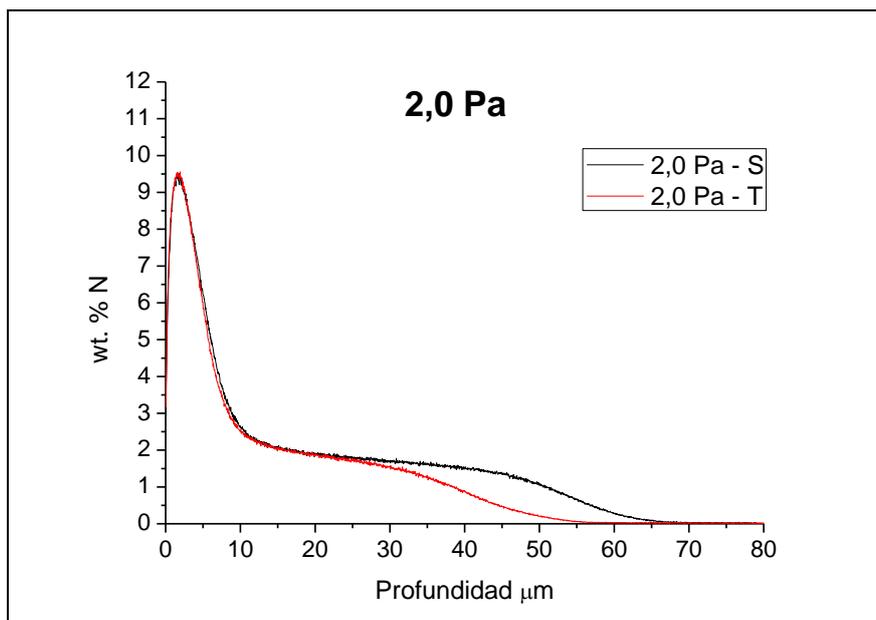


Figura 5.9. Perfiles de difusión de nitrógeno a 2,0 Pa para las muestras S y T.

5.3 Dureza

En los subapartados 5.3.1 y 5.3.2 se recogen las medidas de dureza realizadas en escalas Rockwell C y Knoop a 50 gramos. Estas mediciones proporcionan una

primera evaluación de las propiedades mecánicas y la validación del tratamiento térmico de los aceros maraging tras los procesos de nitruración en plasma.

5.3.1 Dureza Rockwell C

La Tabla 5.3 recoge los valores de dureza Rockwell C tras los procesos de nitruración. Para valorar los resultados, es necesario recordar que además de los 90 minutos de duración del proceso, se ha realizado un precalentamiento de 30 minutos al final de los cuales se alcanza una temperatura de 400 °C.

Tras los tratamientos puede observarse un importante aumento de dureza en el material de partida solubilizado, que va desde los 30 HRc hasta valores de 51-52 HRc, en todos los casos. Por su parte, el material previamente envejecido ha mantenido o aumentado ligeramente su dureza base, situándose en 52-53 HRc.

Tabla 5.3. Dureza Rockwell C de los aceros de referencia S y T y los especímenes nitrurados a 0,8 Pa; 1,0 Pa; 1,5 Pa ; y 2,0 Pa.

Procesos	HRc
Referencia S	30,2 ± 0,2
Referencia T	52,3 ± 0,3
0,8 Pa - S	52,8 ± 0,5
0,8 Pa - T	53,5 ± 0,1
1,0 Pa - S	51,3 ± 0,2
1,0 Pa - T	53,1 ± 0,3
1,5 Pa - S	52,8 ± 0,1
1,5 Pa - T	52,4 ± 0,3
2,0 Pa - S	53,7 ± 0,2
2,0 Pa - T	53,4 ± 0,2

5.3.2 Microdureza Knoop

Los perfiles de dureza en sección transversal se han obtenido realizando barridos bajo cargas de 50 g cada 10 µm, realizándose la primera indentación situando la

diagonal principal de la huella a una distancia de 5 μm de la superficie. Se considera el alcance de la zona de nitruración aquella profundidad a la que el valor de dureza $\text{HK}_{0,05}$ queda por debajo al menos 50 unidades de la dureza del material base. En las Figuras 5.10 y 5.11 se observan los perfiles de microdureza Knoop para los conjuntos de muestras S y T, respectivamente. En la Tabla 5.4 se muestran los valores numéricos.

Entre los perfiles de microdureza de las muestras S apenas se encuentran diferencias, a excepción de la muestra tratada a 1,0 Pa, de la que cabe resaltar que presenta un perfil de dureza ligeramente mayor, con un valor de 780 $\text{HK}_{0,05}$ en superficie por los aproximadamente 760 $\text{HK}_{0,05}$ encontrados en el resto de especímenes. Registra además un valor de dureza máxima de 844 $\text{HK}_{0,05}$ alcanzado a 10 micras, mientras que el resto de muestras sitúa su dureza máxima entre las 776-789 $\text{HK}_{0,05}$. Considerando el criterio de que la zona de difusión se prolonga a una profundidad a la cual el valor de dureza se sitúa 50 $\text{HK}_{0,05}$ por encima de la dureza del material base, el alcance de la zona de difusión para la muestra 0,8Pa-S llega a las 65 micras y para los especímenes 1,0Pa-S, 1,5Pa-S y 2,0Pa-S es inferior a 60 micras.

En el caso de las muestras T, las variaciones entre ellas son poco significativas. La muestra 0,8Pa-T queda por debajo de las 60 micras. En el caso de la muestra tratada a 1,0 Pa el perfil de dureza es algo más alargado, ya que la zona de difusión casi alcanza las 70 micras, mientras que queda por debajo de las 50 micras para 1,5Pa-T y 2,0Pa-T. Las muestras 0,8Pa-T, 1,0Pa-T y 1,5Pa-T presentan un valor de dureza máxima en torno a 740 $\text{HK}_{0,05}$, mientras que la muestra 2,0Pa-T alcanza los 776 $\text{HK}_{0,05}$.

En cuanto a los valores de dureza en superficie, datos importantes a considerar para explicar el comportamiento tribológico de los materiales nitrurados, éstos se sitúan en un rango de 754-781 $\text{HK}_{0,05}$ para las muestras S (el valor más elevado para la muestra 1,0Pa-S y el menor para 2,0Pa-S) y entre 703-758 $\text{HK}_{0,05}$ para las muestras T (el mayor para 2,0Pa-T y el menor para 1,0Pa-T).

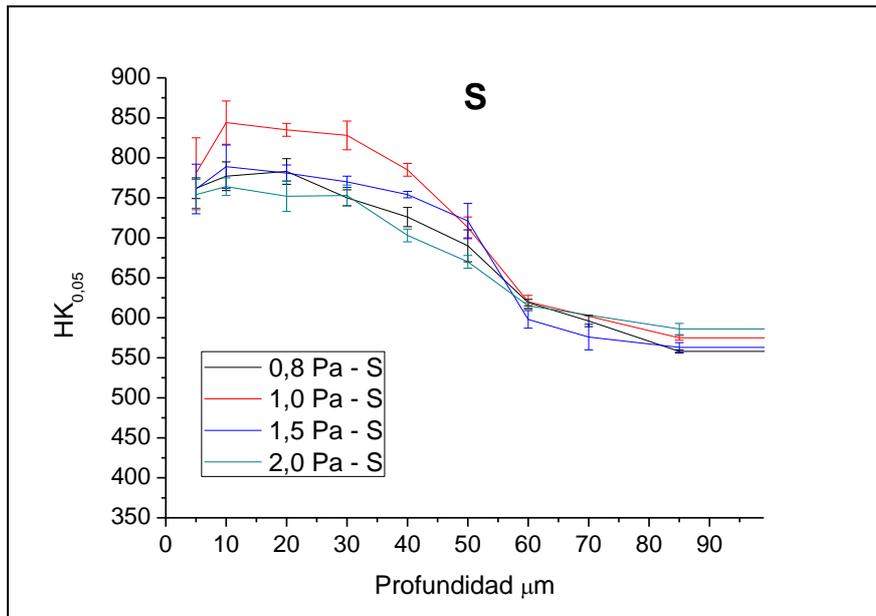


Figura 5.10. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S nitradas.

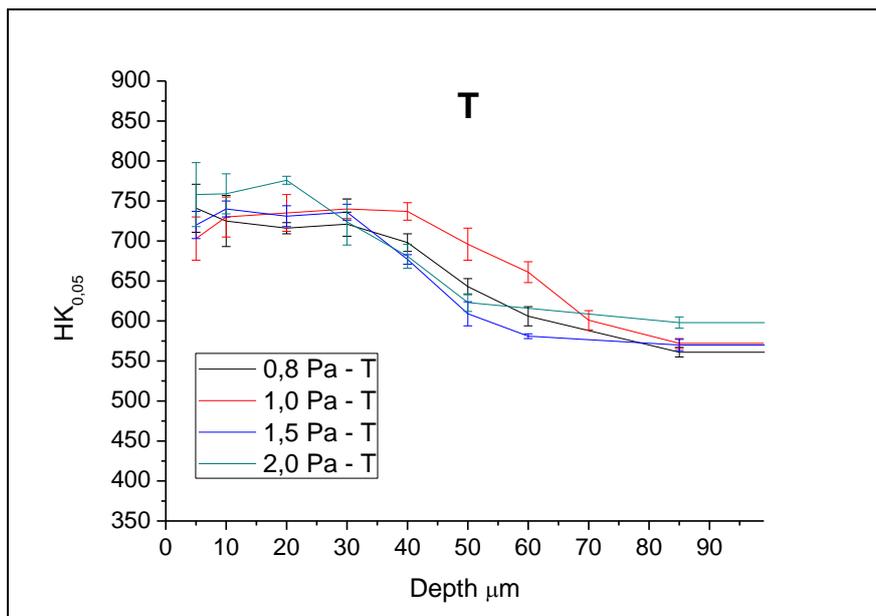


Figura 5.11. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras T nitradas.

Tabla 5.4. Valores de microdureza Knoop a 50 gramos ($HK_{0,05}$) de las muestras nitruradas.

Procesos	Profundidad (μm)								
	5	10	20	30	40	50	60	70	Bulk
0,8 Pa - S	762 ± 13	777 ± 18	783 ± 16	750 ± 10	726 ± 12	690 ± 20	619 ± 4	596 ± 7	558 ± 2
0,8 Pa - T	741 ± 30	725 ± 32	716 ± 7	721 ± 15	698 ± 11	643 ± 10	606 ± 12		561 ± 6
1,0 Pa - S	781 ± 44	844 ± 27	835 ± 8	828 ± 18	785 ± 8	713 ± 13	620 ± 8		575 ± 3
1,0 Pa - T	703 ± 27	730 ± 25	735 ± 23	740 ± 12	737 ± 11	696 ± 20	661 ± 13	601 ± 12	572 ± 6
1,5 Pa - S	761 ± 31	789 ± 27	781 ± 10	770 ± 7	754 ± 4	721 ± 22	598 ± 11	576 ± 16	563 ± 6
1,5 Pa - T	720 ± 17	740 ± 10	731 ± 13	736 ± 10	677 ± 6	609 ± 15	581 ± 3		570 ± 7
2,0 Pa - S	754 ± 19	764 ± 11	752 ± 191	753 ± 13	703 ± 8	670 ± 8	615 ± 4		586 ± 7
2,0 Pa - T	758 ± 40	759 ± 25	776 ± 5	724 ± 29	681 ± 15	623 ± 11			598 ± 7

Las Figuras 5.12-5.15 a continuación muestran una comparativa entre los perfiles de microdureza de las muestras S y T en cada condición de proceso. Al emplear presiones de 0,8 Pa, 1,0 Pa y 1,5 Pa las muestras S presentan perfiles superiores a los de las correspondientes muestras T, siendo este hecho especialmente evidente a 1,0 Pa, donde la dureza superficial de las muestras solubilizadas es claramente mayor que la de las envejecidas. Sin embargo, para las muestras tratadas a 2,0 Pa los perfiles de microdureza de las muestras S y T aparecen prácticamente solapados.

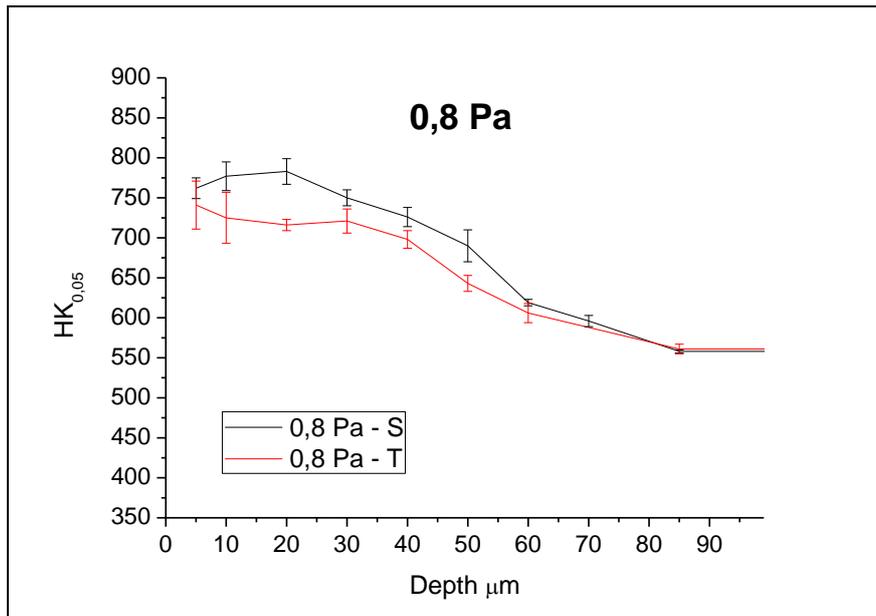


Figura 5.12. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras nitruradas a 0,8 Pa.

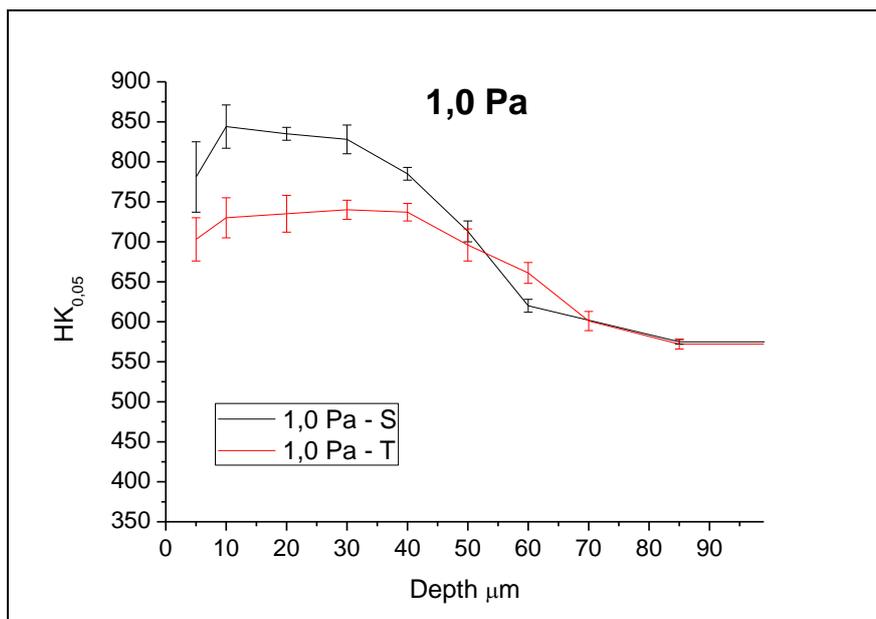


Figura 5.13. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras nitruradas a 1,0 Pa.

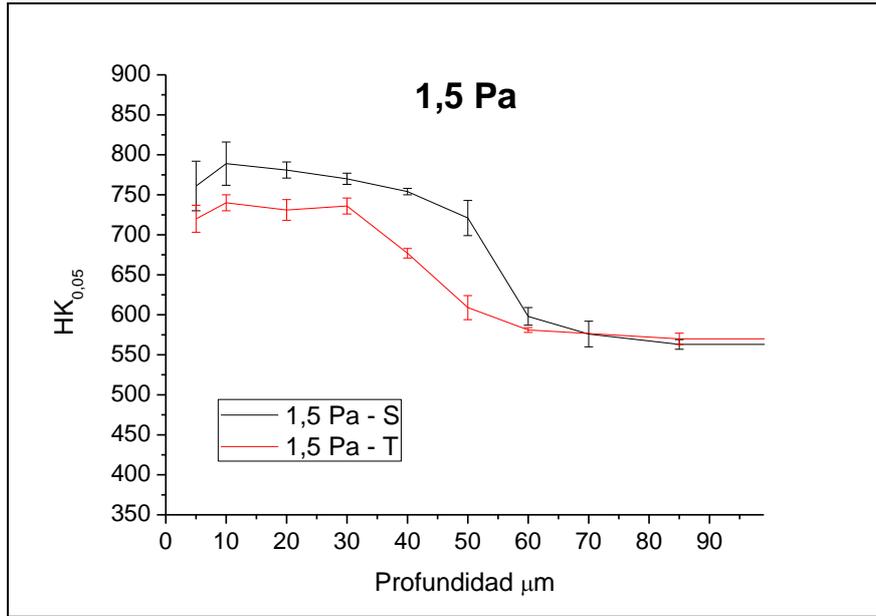


Figura 5.14. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras nitruradas a 1,5 Pa.

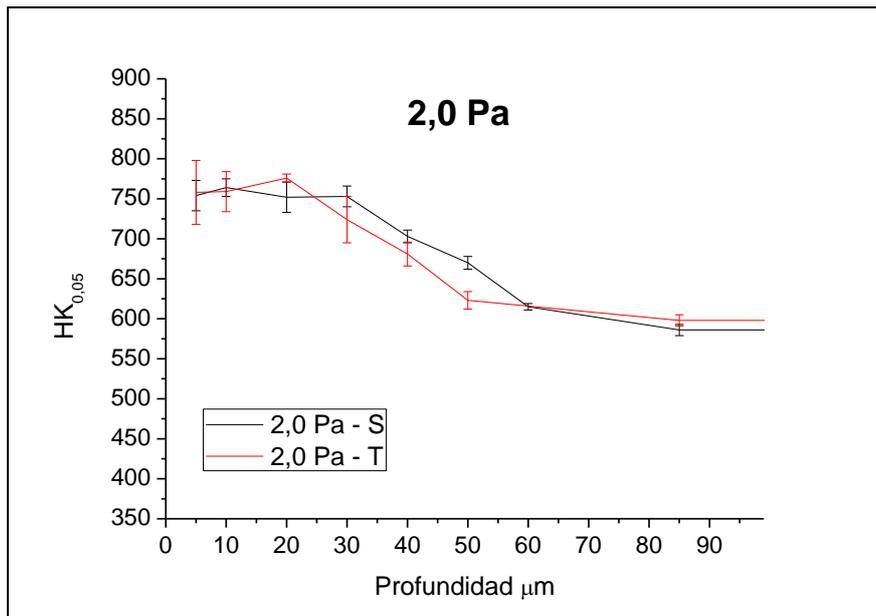


Figura 5.15. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras nitruradas a 2,0 Pa.

5.4 Microestructura

La evaluación de la microestructura se ha realizado mediante análisis de difracción de rayos X empleando incidencia rasante (3°), así como por medio del examen de las secciones de fractura de las probetas mediante microscopía electrónica. Cada

una de estas técnicas de caracterización se muestra en los siguientes apartados del capítulo.

5.4.1 Difracción de rayos-X por incidencia rasante (GIXRD)

En las Figuras 5.16 y 5.17 pueden observarse los difractogramas de los conjuntos de muestras nitruradas y los materiales de referencia S y T. Las medidas se han realizado mediante incidencia rasante de 3° . Se han incluido, con líneas punteadas, los difractogramas correspondientes a los materiales sin nitrurar en estado solubilizado y envejecido.

Las muestras S y T de referencia presentan picos de difracción correspondientes a los planos (110) y (200) de la martensita, que aparecen a $68,7^\circ$ y $105,9^\circ$. Para ambas muestras los picos se observan en posiciones prácticamente idénticas, aunque la intensidad en el caso del acero en estado solubilizado es ligeramente mayor.

De forma general, se aprecia en las muestras nitruradas de forma predominante la presencia de nitruro de hierro γ' -Fe₄N, con picos a $59,1^\circ$ (110) y en torno a $65,8^\circ$ (111). Esta fase puede aparecer conjuntamente con la fase γ' -Fe₃NiN, difícilmente distinguible de la anterior mediante XRD por la similitud de sus parámetros de red [JAC87]. Además de dicha fase, puede observarse la presencia de nitruros de tipo ϵ -Fe₂N_{1-x} en algunos casos, que serán discutidos con más detalle a continuación.

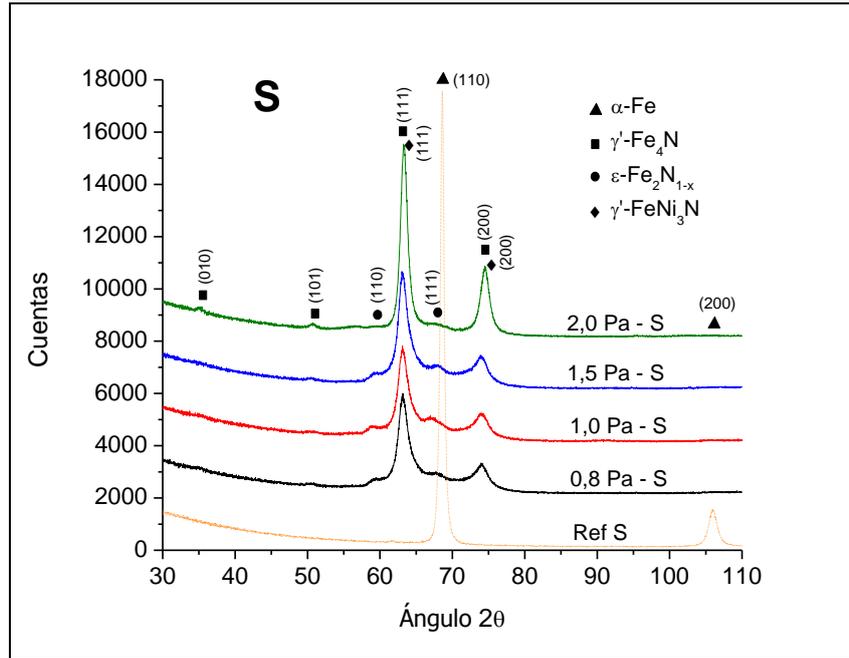


Figura 5.16. Difractogramas del acero maraging de referencia y los especímenes nitrurados S.

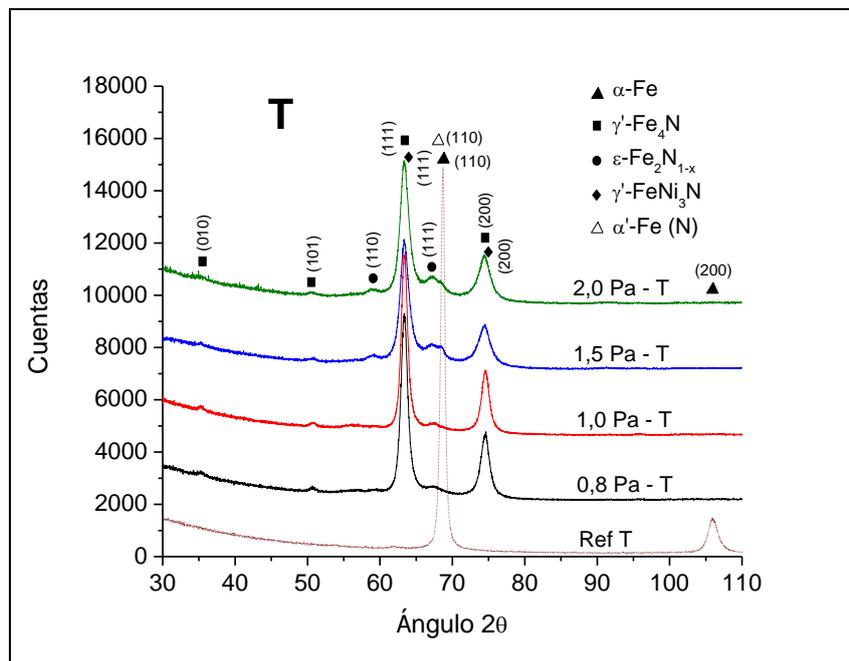


Figura 5.17. Difractogramas del acero maraging de referencia y los especímenes nitrurados T.

Nitruración de acero maraging S (=solubilizado)

Todas las muestras S nitruradas presentan picos asociados a nitruros de hierro del tipo γ' -Fe₄N, con 2 orientaciones cristalinas predominantes: (111) y (200). Además, se advierte la presencia de picos correspondientes a la fase ϵ -Fe₂N_{1-x} en torno a los 67°. Su presencia, a diferencia de la fase γ' , es más evidente para las muestras 1,0Pa-S y 1,5Pa-S, aunque es distinguible también para 0,8Pa-S y 2,0Pa-S. En este último espécimen con menor señal de fase ϵ se puede apreciar una fase γ' -Fe₄N de mayor intensidad, hecho que confirma que se produce un fenómeno competitivo referido a la formación de ambos tipos de nitruros [LEI97].

Nitruración de acero maraging T (=tratado térmicamente)

En las muestras T, al igual que en las S, la fase γ' -Fe₄N es la preponderante, aunque igualmente se observan nitruros de hierro de tipo ϵ -Fe₂N_{1-x} en torno a los 67°. Sin embargo, las muestras 1,5Pa-T y 2,0Pa-T cuentan con la singularidad de presentar un pico en torno a los 68,5°, que podría relacionarse con la señal del sustrato (68,7°) desplazada levemente hacia ángulos menores. Este pico, según la bibliografía consultada, podría estar asociado a una fase denominada como “martensita expandida” (α'_N), consecuencia del efecto de la introducción de nitrógeno en la red cristalina, que causa su distorsión. Se advierte que únicamente se ha observado la aparición de α'_N en las muestras envejecidas, donde la difusión ha sido menor que para el material solubilizado.

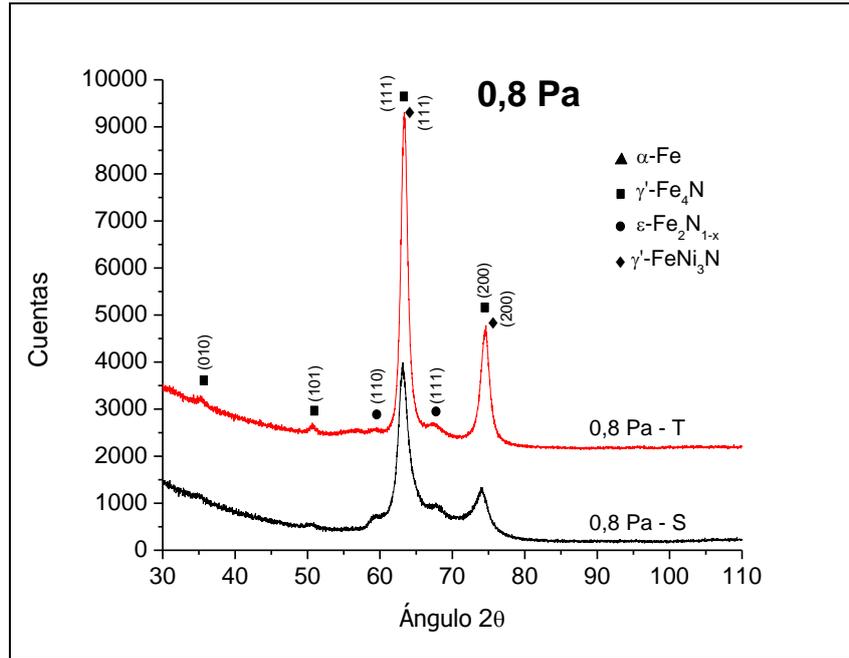


Figura 5.18. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas a 0,8 Pa.

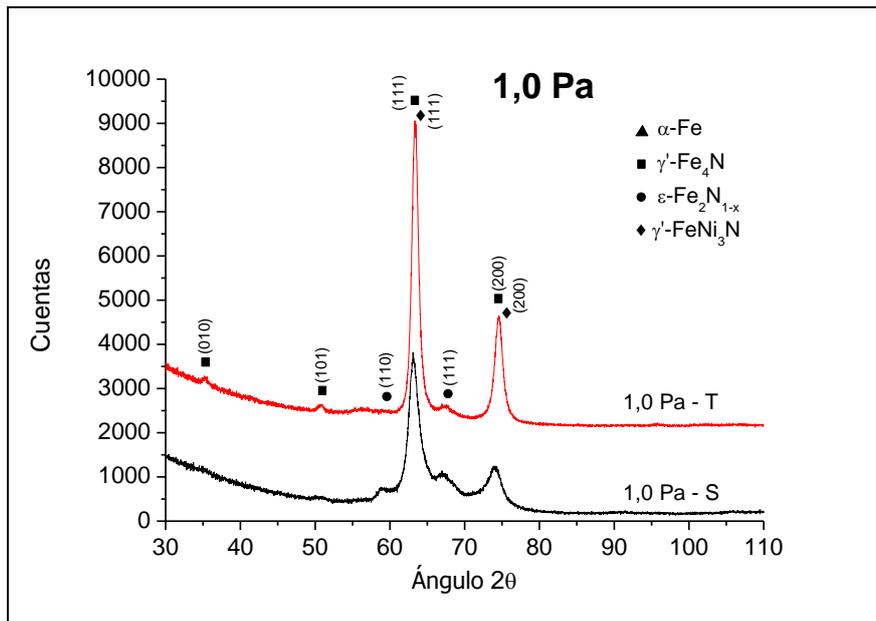


Figura 5.19. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas a 1,0 Pa.

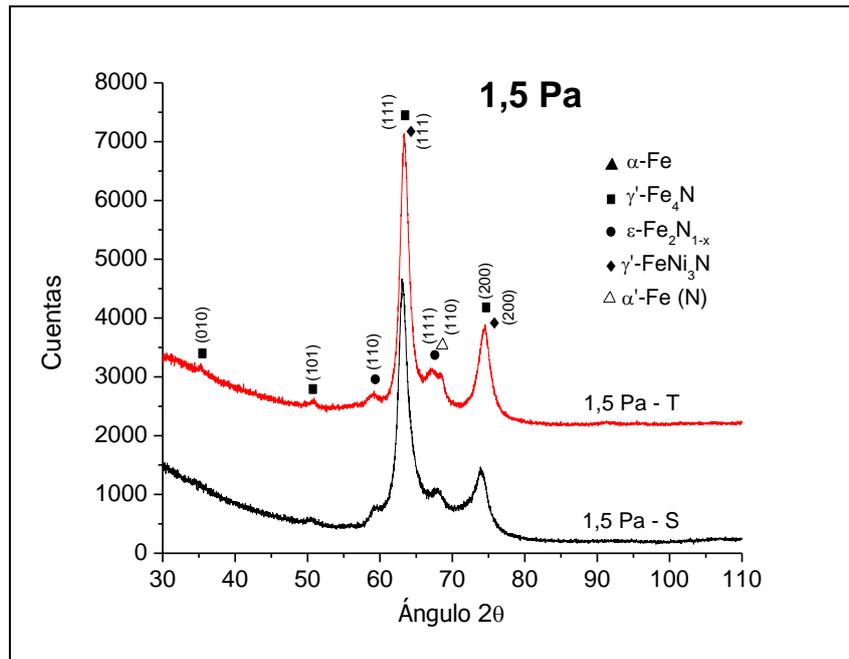


Figura 5.20. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas a 1,5 Pa.

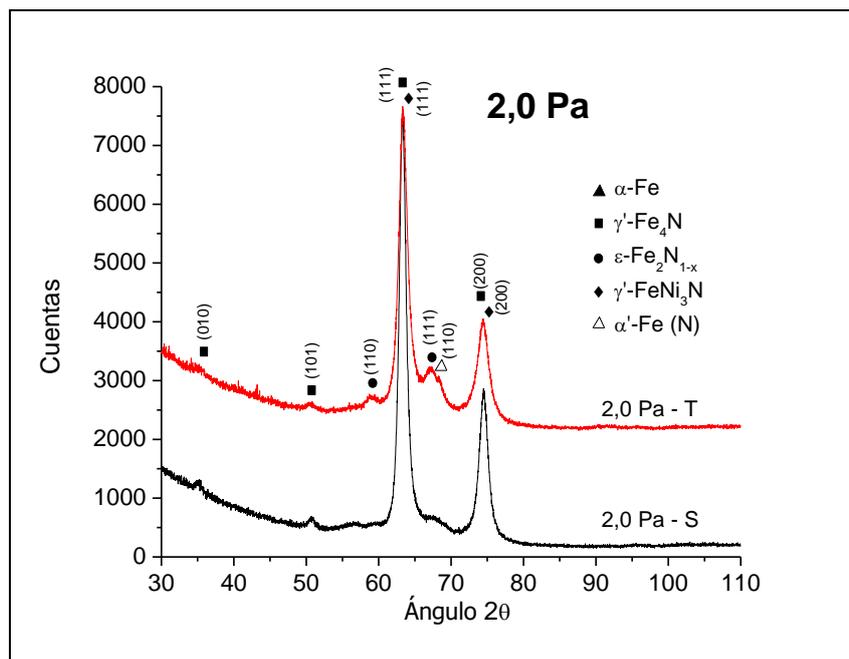


Figura 5.21. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas a 2,0 Pa.

Comparación de las muestras S y T

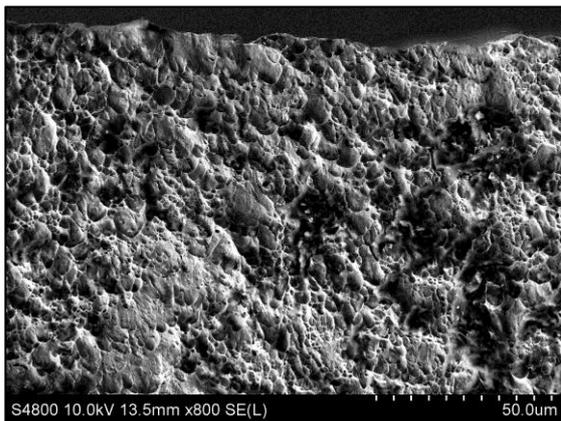
Las Figuras 5.18-5.21 recogen las comparativas entre las muestras S y T nitruradas a cada valor de presión. A 0,8 Pa y 1,0 Pa se aprecia que para las muestras T la señal correspondiente a la fase γ' -Fe₄N posee una intensidad mayor que en las S y

picos de pequeña intensidad de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$, mientras que en las muestras S la señal relativa a las fases ϵ es más intensa. Sin embargo, a valores de presión más elevados, 1,5 Pa y especialmente a 2,0 Pa, en las muestras S la fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ experimenta un importante crecimiento en la intensidad de sus picos y decrece la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$. Contrariamente, la evolución de la microestructura en las muestras T hace que la señal relativa a la fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ decrezca al aumentar la presión durante el tratamiento, y en cambio, se observe mayor cantidad de fases $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$ y la aparición, presumiblemente, de fase α'_N .

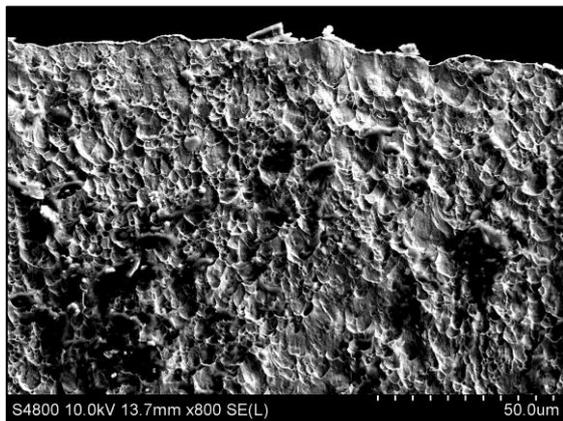
5.4.2 Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

En la Figura 5.22 se muestran las micrografías que corresponden a los aceros de referencia en estado envejecido (a) y solubilizado (b) y las muestras nitruradas en distintas condiciones de presión.

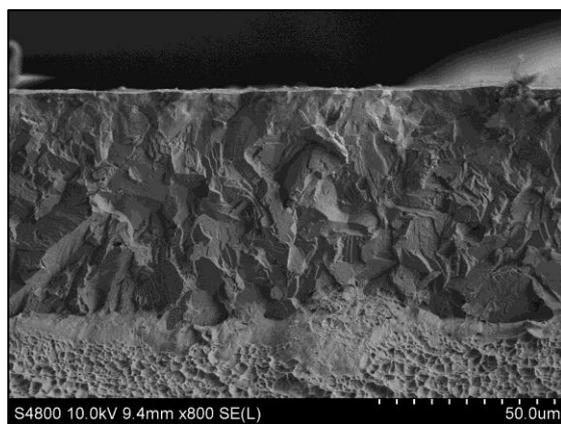
Se observa una clara diferencia en el comportamiento a fractura en la zona de difusión respecto al material base, que revela la clásica estructura de martensita con una fractura dúctil propia de los aceros maraging, lo cual se deduce por la típica deformación plástica del material, evidenciada por la formación de poros y cavidades [ANT80]. En la zona de difusión, en cambio, se aprecia un marcado comportamiento frágil derivado de la presencia de fases duras, como son los nitruros. El espesor de la zona de nitruración coincide en todos los casos con las medidas reportadas por la espectroscopía GDOES. Es importante destacar que no se observa capa blanca en la superficie de los especímenes nitrurados.



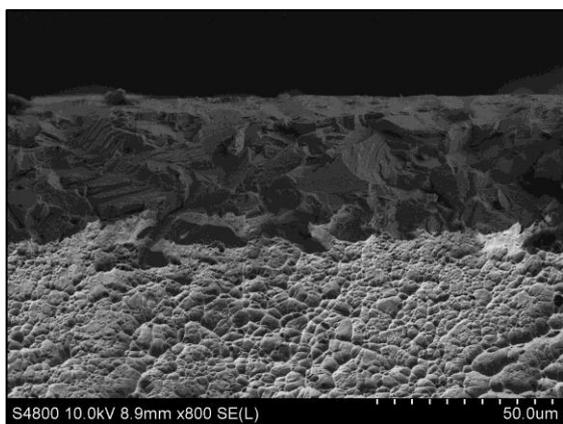
a)



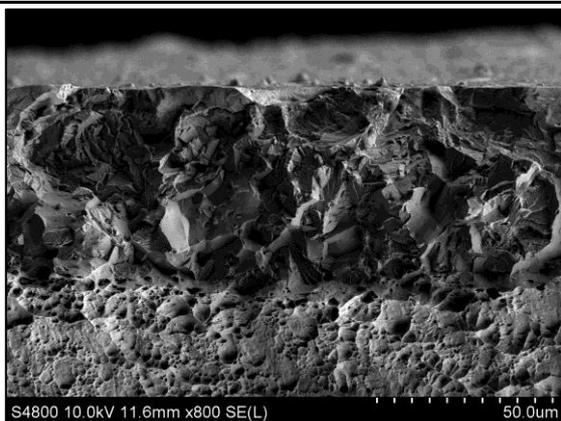
b)



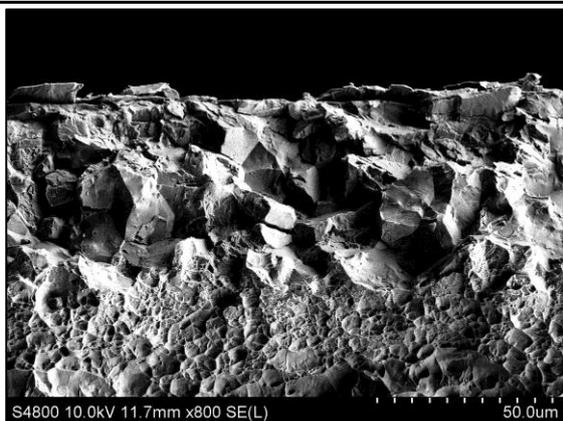
c)



d)



e)



f)

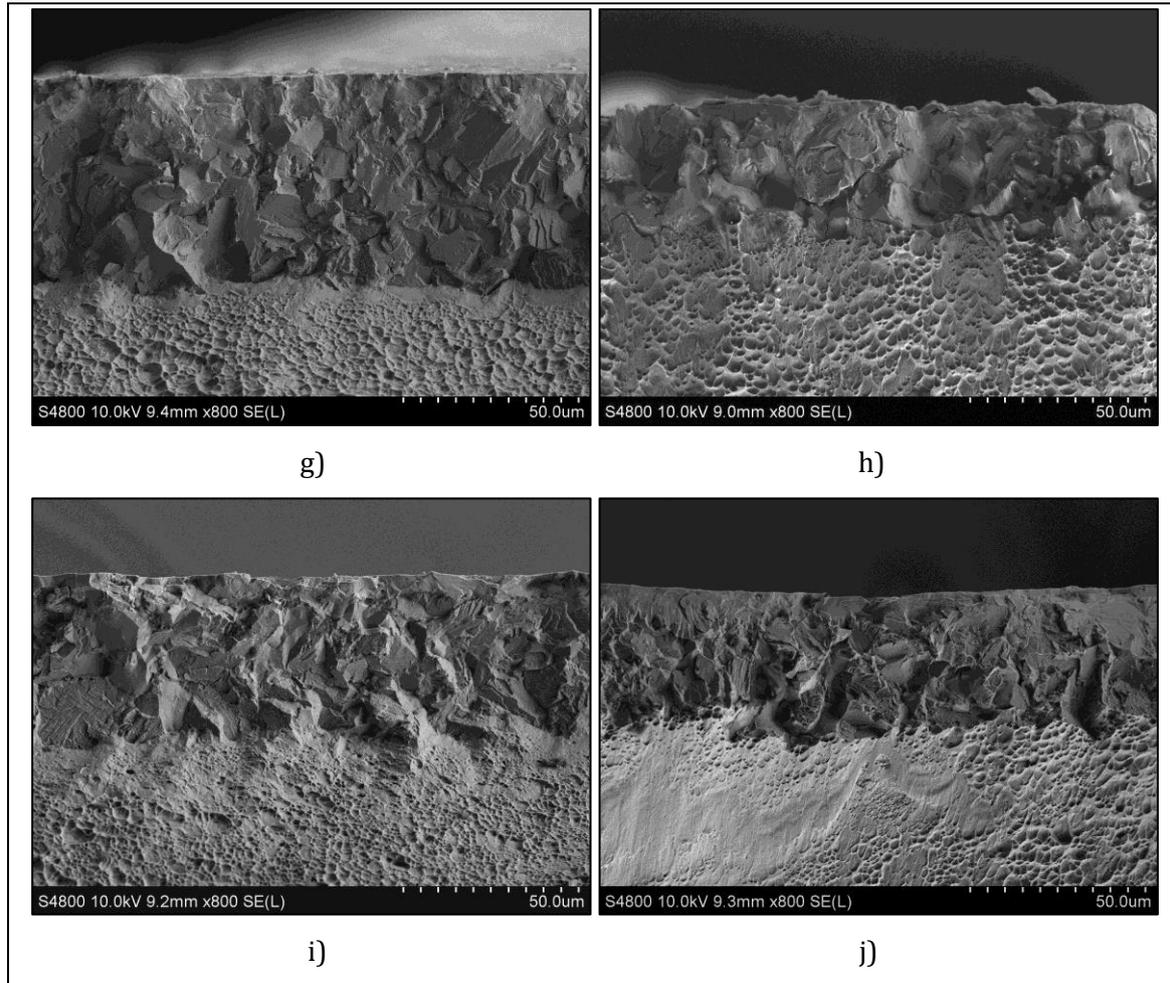


Figura 5.22. Secciones transversales de fractura de los materiales de referencia y nitrurados. a) Referencia S; b) referencia T; c) 0,8Pa-S; d) 0,8Pa-T; e) 1,0Pa-S; f) 1,0Pa-T; g) 1,5Pa-S; h) 1,5Pa-T; i) 2,0Pa-S; j) 2,0Pa-T.

5.5 Topografía superficial

En la Tabla 5.5 se muestran los valores resultantes de rugosidad tras los tratamientos, así como los parámetros correspondientes a las muestras de referencia.

La nitruración ha causado un significativo incremento de los valores de Ra, Rq, Rz y Rt en todos los casos, que deriva del bombardeo iónico al que es sometida la superficie. Tomando como referencia el valor de rugosidad medio, se observa un

incremento desde los 7-8 nm de los materiales sin tratar hasta valores comprendidos entre 200 nm y 280 nm, aproximadamente.

En la Figura 5.23 se aprecia gráficamente cómo se produce un incremento de la rugosidad media en las muestras S nitruradas de 0,8 Pa a 1,0 Pa (de 253 nm a 284 nm), para después experimentar un paulatino descenso a 1,5 Pa (265 nm) y 2,0 Pa (199 nm). En el caso de las muestras envejecidas, los valores de Ra son menores que los de las correspondientes muestras solubilizadas sometidas a idénticas condiciones de tratamiento. Estos valores se mantienen prácticamente constantes a 0,8 Pa, 1,0 Pa y 1.5 Pa (en torno a los 220 nm) y descienden hasta los 199 nm con 2,0 Pa.

Tabla 5.5. Parámetros de rugosidad Ra, Rq, Rz y Rt de las muestras de referencia y nitruradas.

Muestras	Ra (nm)	Rq (nm)	Rz (μm)	Rt (μm)
Referencia - S	8 ± 1	10 ± 2	0,37 ± 0,03	0,70 ± 0,11
Referencia - T	7 ± 1	10 ± 1	0,35 ± 0,03	0,68 ± 0,09
0,8 Pa - S	253 ± 2	320 ± 3	2,59 ± 0,09	2,96 ± 0,14
0,8 Pa - T	221 ± 3	280 ± 3	2,33 ± 0,07	2,62 ± 0,13
1,0 Pa - S	284 ± 3	358 ± 3	2,78 ± 0,08	3,31 ± 0,21
1,0 Pa - T	221 ± 2	281 ± 2	2,32 ± 0,08	2,59 ± 0,10
1,5 Pa - S	265 ± 2	334 ± 2	2,65 ± 0,03	2,95 ± 0,15
1,5 Pa - T	217 ± 1	275 ± 2	2,31 ± 0,14	2,75 ± 0,54
2,0 Pa - S	199 ± 3	254 ± 3	2,20 ± 0,05	2,51 ± 0,18
2,0 Pa - T	199 ± 3	254 ± 3	2,21 ± 0,02	2,51 ± 0,23

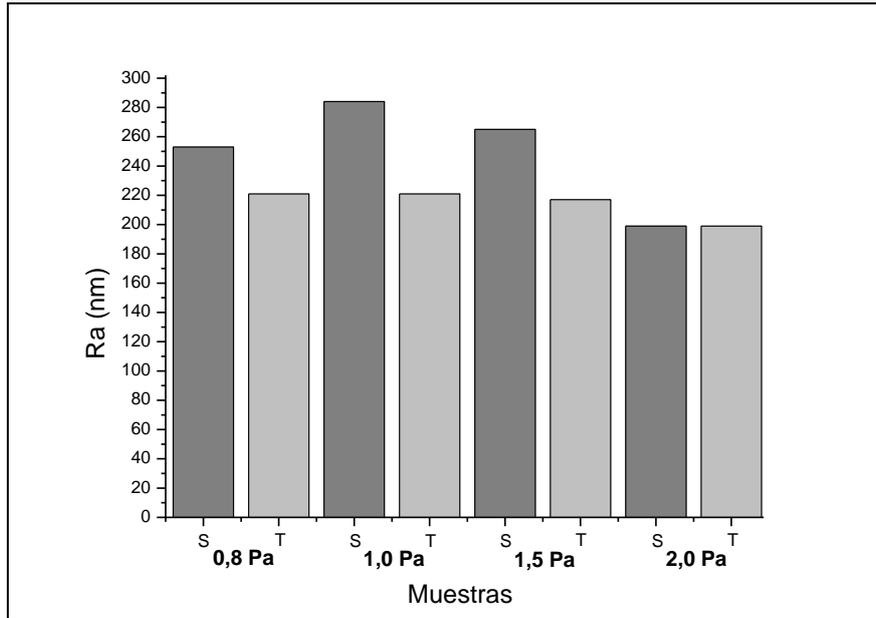


Figura 5.23. Evolución del parámetro Ra de las muestras S y T con la presión.

5.6 Ensayos tribológicos

La Tabla 5.6 y la Figura 5.24 recogen los valores del coeficiente de desgaste y el coeficiente de fricción de los materiales de referencia y tras los procesos de nitruración obtenidos a partir de los tests tribológicos empleando bolas de alúmina como contraparte.

En cuanto al acero maraging en estado de solubilización se produce una disminución de dos órdenes de magnitud en la tasa de desgaste de las muestras nitruradas. Por su parte, en el acero envejecido la mejora respecto al material de partida es de un orden de magnitud, situándose todos los especímenes tratados en un orden de magnitud de $10^{-14} \text{ m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}$. Apenas se encuentran diferencias entre cualquiera de las muestras nitruradas, cuyos valores están situados entre $1,00 \times 10^{-14}$ y $2,11 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}$.

El acero maraging S sin tratar presenta un coeficiente de fricción contra alúmina de 0,68 mientras que el T alcanzaba 0,73. La nitruración apenas ha tenido efecto evaluada desde el punto de vista del rozamiento, ya que los valores obtenidos se

sitúan en torno a 0,7. Un mínimo descenso ha podido apreciarse para las muestras tratadas a 1,0 Pa, donde se ha medido un coeficiente de fricción de 0,60 para la muestra 1,0Pa-S y 0,63 para 1,0Pa-T.

Tabla 5.6. Valores del coeficiente de desgaste k y su desviación y coeficiente de fricción de los materiales de referencia S y T y las muestras nitruradas.

Procesos	Coeficiente de desgaste k ($m^3 \times N^{-1} \times m^{-1}$)	σ ($m^3 \times N^{-1} \times m^{-1}$)	CoF
Referencia S	162×10^{-14}	$18,0 \times 10^{-14}$	0,68
Referencia T	$38,1 \times 10^{-14}$	$31,1 \times 10^{-14}$	0,73
0,8 Pa - S	$1,06 \times 10^{-14}$	$0,05 \times 10^{-14}$	0,68
0,8 Pa - T	$1,44 \times 10^{-14}$	$0,11 \times 10^{-14}$	0,67
1,0 Pa - S	$2,11 \times 10^{-14}$	$1,30 \times 10^{-14}$	0,60
1,0 Pa - T	$1,43 \times 10^{-14}$	$0,29 \times 10^{-14}$	0,63
1,5 Pa - S	$1,07 \times 10^{-14}$	$0,04 \times 10^{-14}$	0,70
1,5 Pa - T	$1,04 \times 10^{-14}$	$0,10 \times 10^{-14}$	0,68
2,0 Pa - S	$1,00 \times 10^{-14}$	$0,09 \times 10^{-14}$	0,71
2,0 Pa - T	$1,02 \times 10^{-14}$	$0,03 \times 10^{-14}$	0,69

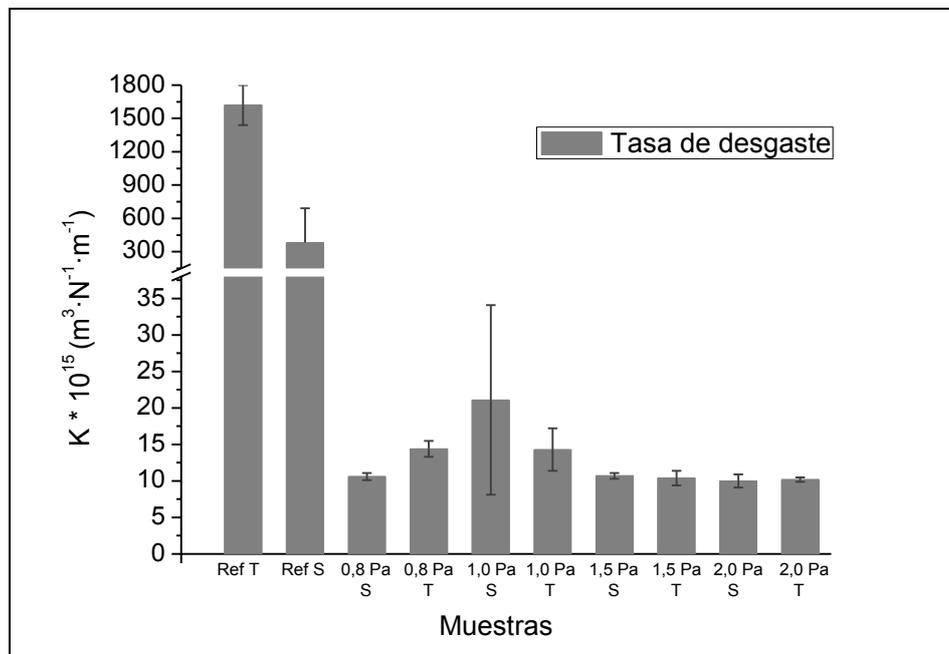


Figura 5.24. Tasa de desgaste de los aceros de referencia y muestras nitruradas.

5.7 Ensayos de corrosión

En las Figuras 5.25 y 5.26 se recogen gráficamente los resultados de los ensayos potenciodinámicos, mostrando las curvas de polarización. Los valores de potencial de corrosión (E_{cor}), densidad de corriente de corrosión (i_{cor}), potencial de picadura (E_{pic}) y la densidad de corriente de picadura (i_{pic}) se muestran en la Tabla 5.7.

A través de las curvas obtenidas se evidencia una mejora muy significativa del comportamiento a corrosión tras la nitruración, tanto del acero solubilizado como envejecido. Los materiales sin tratar presentan un mecanismo de corrosión uniforme en medio salino, típicamente observado en la bibliografía para los aceros maraging [STA72]. Sin embargo, por efecto de los tratamientos se observa la aparición de un mecanismo de protección consistente en la generación de una capa de tipo pasivo o pseudo-pasivo en la superficie de los materiales nitrurados, que se deduce de la observación del tramo perpendicular distinguible en la rama anódica de las curvas de polarización.

En el caso de las muestras S se pasa de un potencial de corrosión (E_{cor}) de -396 V a valores de -74 V para 0,8Pa-S, -181 V para 1,0Pa-S, -200 V para 1,5Pa-S y -143 V para 2,0Pa-S. Los valores de intensidad de picadura (i_{pic}) y potencial de picadura (E_{pic}) encontrados para cada una de estas muestras son, respectivamente: 126 nA/cm² y 258 V para el espécimen 0,8Pa-S; 323 nA/cm² y 743 V para 1,0Pa-S; 61 nA/cm² y 301 V para 1,5Pa-S; 137 nA/cm² y 471 V para 2,0 Pa-S. Destaca, por tanto, la muestra tratada a una presión de 1,0 Pa como aquella que ha presentado una mayor resistencia a corrosión por picaduras en medio salino. Por su parte, la muestra nitrurada a 0,8 Pa ha mostrado el peor comportamiento a corrosión, que en cualquier caso es considerablemente mejor que el de las muestras de referencia.

El acero envejecido también muestra un mecanismo de corrosión uniforme, cuyo potencial de corrosión se sitúa en -408 V. Este potencial asciende tras los tratamientos hasta los -66 V para 0,8Pa-T; -67 V para 1,0Pa-T; -87 V para 1,5Pa-T; y -15 V para 2,0Pa-T. Los valores de corriente de picadura y potencial de picadura

son, respectivamente: 636 nA/cm² y 196 V para 0,8Pa-T; 736 nA/cm² y 677 V para 1,0Pa-T; 1143 nA/cm² y 982 V para 1,5Pa-T; 637 nA/cm² y 826 V para 2,0 Pa-T. El comportamiento de la muestra 1,5Pa-T ha sido superior al del resto, seguido por el de 2,0Pa-T y 1,0Pa-T y 0,8Pa-T en último lugar sin apenas diferencias entre sí.

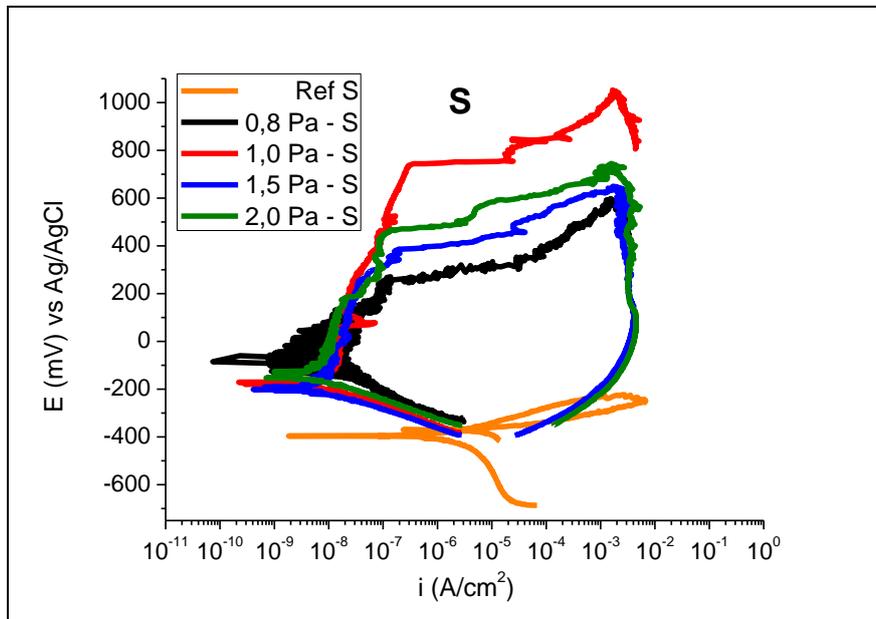


Figura 5.25. Curvas de polarización para el acero de referencia y los especímenes nitrurados S.

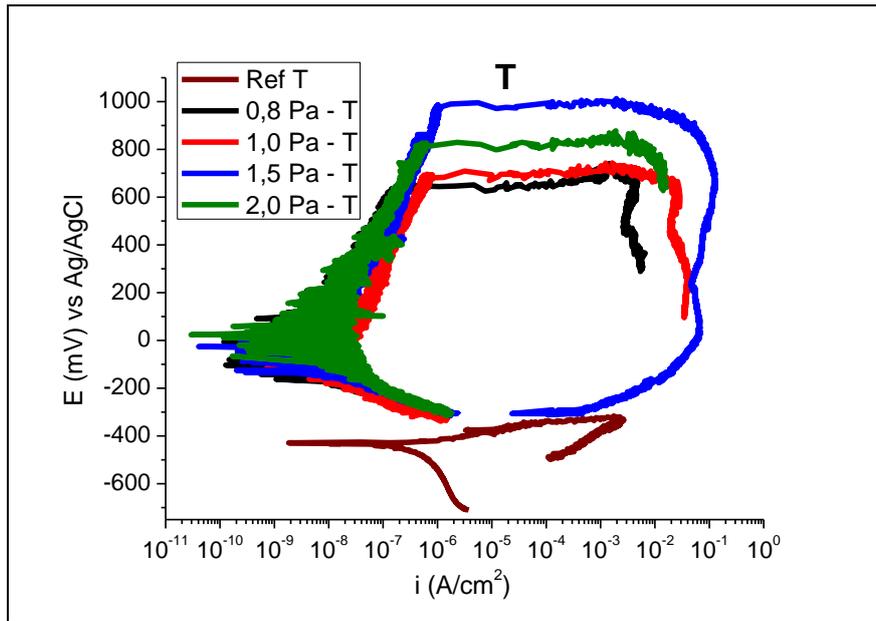


Figura 5.26. Curvas de polarización para el acero de referencia y los especímenes nitrurados T.

Tabla 5.7. Valores del potencial de corrosión (E_{cor}), intensidad de corrosión (i_{cor}), potencial de picadura (E_{pic}) e intensidad de picadura (i_{pic}) de los materiales de referencia y las muestras nitruradas a cada valor de presión.

Procesos	E_{cor} (mV) vs Ag/AgCl	i_{cor} (A/cm ²) × 10 ⁹	E_{pic} (mV) vs Ag/AgCl	i_{pic} (A/cm ²) × 10 ⁹
Referencia S	- 396	272,0	-	-
Referencia T	- 408	42,1	-	-
0,8 Pa - S	- 74	13,3	258	126
0,8 Pa - T	- 66	3,55	196	636
1,0 Pa - S	- 181	5,45	743	323
1,0 Pa - T	- 67	5,23	677	736
1,5 Pa - S	- 200	4,08	301	61
1,5 Pa - T	- 87	3,12	982	1143
2,0 Pa - S	- 143	4,19	471	137
2,0 Pa - T	- 15	2,97	826	637

En las Figuras 5.27-5.30 se muestran conjuntamente las muestras S y T nitruradas a cada valor de presión establecido. El comportamiento de las muestras T es

claramente superior para los procesos a 0,8 Pa, 1,5 Pa y 2,0 Pa, mientras que las diferencias son mínimas cuando la nitruración se realiza a 1,0 Pa de presión.

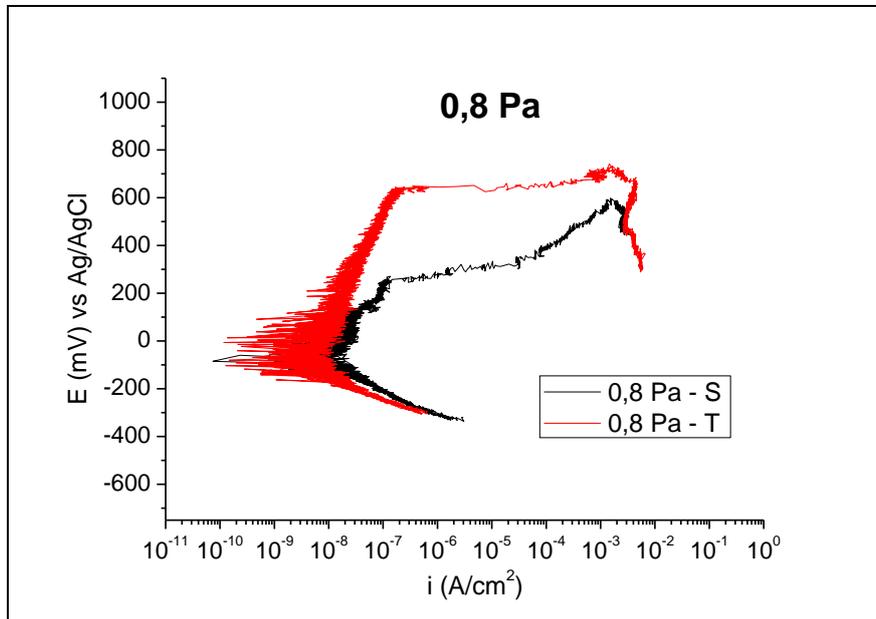


Figura 5.27. Curvas de polarización para las muestras S y T nitruradas a 0,8 Pa.

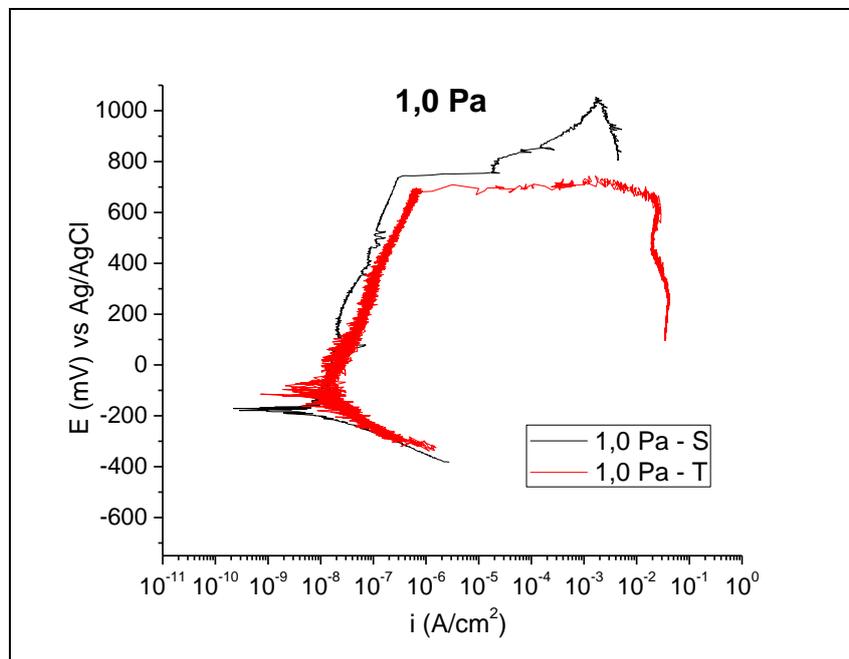


Figura 5.28. Curvas de polarización para las muestras S y T nitruradas a 1,0 Pa.

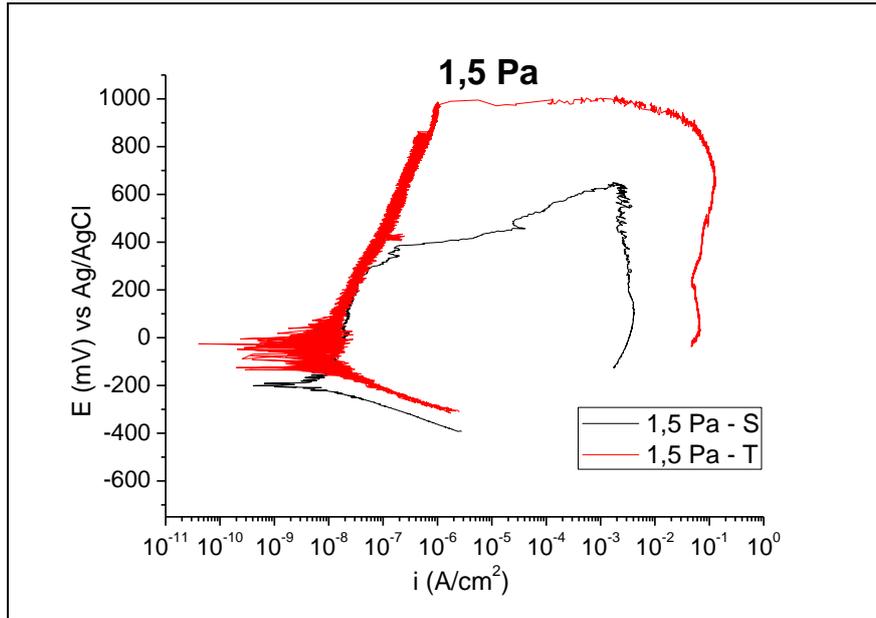


Figura 5.29. Curvas de polarización para las muestras S y T nitruradas a 1,5 Pa.

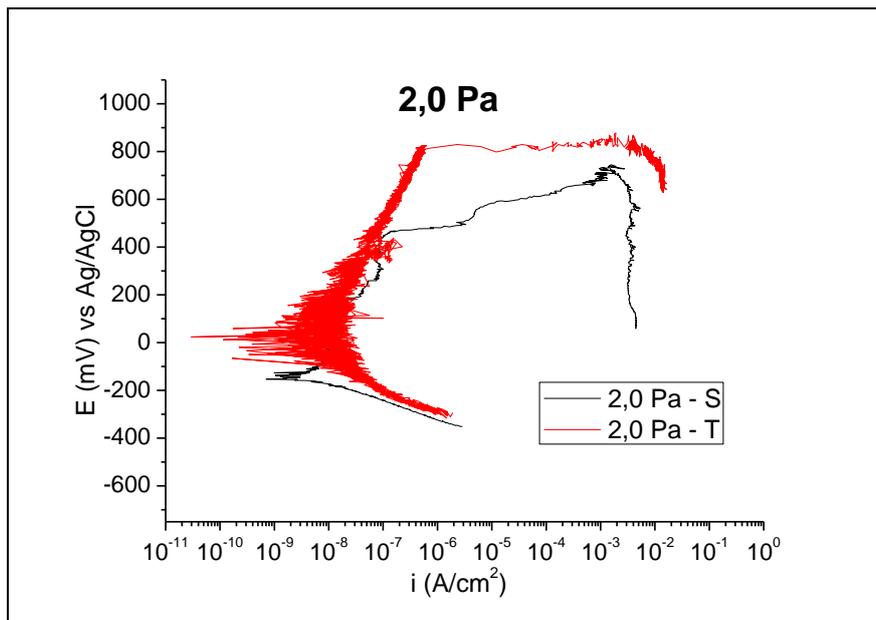


Figura 5.30. Curvas de polarización para las muestras S y T nitruradas a 2,0 Pa.

5.8 Discusión y selección de parámetros

A partir de la discusión de resultados del presente apartado se seleccionará el valor de presión que se empleará posteriormente para acabar de definir las condiciones experimentales óptimas de proceso, con el estudio del bias. Una vez

concretadas, se procederá a disertar sobre la influencia de la temperatura durante el envejecimiento y nitruración del acero maraging en una única etapa.

Comenzando por los resultados obtenidos a través de los análisis de GDOES, puede observarse la clara influencia que la presión del proceso ha ejercido sobre el perfil de nitruración. Los valores más bajos de presión, 0,8 Pa y 1,0 Pa han dado lugar a los perfiles de mayor profundidad, mientras que empleando 1,5 Pa y 2,0 Pa los perfiles son menos prolongados. La mayor concentración de nitrógeno a nivel superficial se ha encontrado en el proceso a 2,0 Pa. Esto es consistente con estudios como los reportados por Moradshahi *et al.* [MOR06], que en sus investigaciones sobre procesos de nitruración en plasma -en su caso sobre aleaciones de aluminio- en un rango de 40-80 Pa observó que se obtenían perfiles de difusión más prolongados a bajos valores de presión y que su profundidad se reducía al incrementar dicho parámetro, aumentando en cambio la concentración de nitrógeno en la superficie. Esto se debe al mayor número, velocidad y energía de los iones a altas presiones, que deriva en un mayor número de choques entre los propios iones y una reducción del recorrido libre medio de los mismos, mientras que al disminuir la presión se incrementa la probabilidad de colisiones con el sustrato, que se encuentra polarizado [QUA99].

Una particularidad al comparar las muestras S y T reside en el hecho de que las muestras T presentan una concentración de nitrógeno mayor en superficie que las muestras S, mientras que estas últimas alcanzan perfiles más prolongados. Tan solo a 2,0 Pa la concentración de nitrógeno superficial es similar para S y T. Este fenómeno puede explicarse por el hecho de que el acero en estado solubilizado presenta un mayor coeficiente de difusión de nitrógeno que el envejecido [SEL12], ya que la presencia de intermetálicos provoca el denominado “efecto laberinto”, fenómeno que obstaculiza la difusión de nitrógeno hacia el interior. Este hecho, contrastado en la literatura científica [ENG94], se ve reforzado por la circunstancia de que la zona enriquecida de compuestos, aunque sin llegar a ser propiamente una capa de compuestos, presenta también un coeficiente de difusión de nitrógeno menor que el de la martensita [CHI95, ZAM95, SUN91]. Al existir una mayor concentración de nitrógeno en superficie en las muestras T la difusión de

nitrógeno se ralentiza aún más, hipótesis que explicaría que los perfiles de difusión sean de menor profundidad que los encontrados en las muestras S.

Cabe destacar que no se ha producido formación de capa blanca en la superficie de las muestras nitruradas, hecho en principio positivo dada la naturaleza frágil de las capas de combinación. Su presencia resulta generalmente perjudicial para aplicaciones industriales y suele requerir de operaciones de rectificado posteriores al tratamiento para su eliminación. En este caso, la técnica de nitruración en plasma asistida por arco eléctrico, con la configuración de parámetros empleada, ha evitado la formación no deseada de dicha capa en el acero maraging, que sí se producía en procesos incluidos en investigaciones como las desarrolladas por Shetty *et al.* [SHE09] o Yan *et al.* [YAN09] trabajando con este tipo de materiales.

Las medidas de temperatura realizadas mediante la metodología del 100Cr6 revelan un rango de temperaturas comprendido entre los 485-500 °C, muy similar al empleado para el envejecimiento de muestras T en el paso previo a la nitruración, por lo que puede considerarse un rango de temperaturas válido para el proceso de maduración en una única etapa del material. Esta afirmación la corroboran los resultados de dureza Rockwell C de los especímenes S tras las nitruraciones, cuyo incremento de dureza alcanza los 51-53 HRc y se sitúa en valores similares a los del acero envejecido. Por su parte, las muestras T no han experimentado un descenso en su dureza base, que sería el principal indicador de que se hubiera producido un fenómeno de sobre-envejecimiento.

Los procesos de nitruración han inducido un significativo incremento de la dureza superficial, cuyo alcance es notorio hasta el límite de la zona de difusión observado en las micrográficas y los perfiles de GDOES. En general, las muestras S presentan valores sensiblemente superiores de microdureza en superficie que las correspondientes T nitruradas en los mismos procesos, salvo en el tratamiento a 2,0 Pa, donde ambos perfiles prácticamente se solapan. Se asocian los valores más altos de dureza a la presencia más abundante de nitruros de tipo épsilon, de mayor dureza que la fase γ' -Fe₄N [COR10, HUT92] y también a la posible presencia de una

pequeña fracción de nitruros de molibdeno y/o titanio. Estos elementos formarían nitruros de alta dureza en mayor cantidad en el acero solubilizado, ya que se encuentran disueltos en la matriz sólida durante las etapas tempranas de maduración del acero maraging, y por tanto, más disponibles para la precipitación de nitruros.

Es preciso incidir en cómo se ha producido la formación de los distintos nitruros de hierro en cada material dependiendo de la presión. En las muestras S se ha encontrado que la fase ϵ es más abundante a 1,0 Pa y 1,5 Pa y aparece en menor medida a 0,8 Pa y 2,0 Pa. Esto está dentro de lo esperado, ya que a valores de presión intermedios se ha producido un bombardeo más efectivo de la superficie, como demuestran los datos de rugosidad, a los que después volveré. Que se produzca un bombardeo más eficaz redundaría en una incorporación más efectiva de nitrógeno a la superficie, y eso lleva a la formación de fase ϵ de forma preferente a la fase γ' [DIA13, WRI87].

Por su parte, las muestras T presentan un comportamiento distinto a las S, donde los datos de rugosidad dan cuenta de una menor afectación o “receptividad” de la superficie del acero envejecido a las partículas que la bombardean. La rugosidad inducida por la nitruración es similar para 0,8 Pa, 1,0 Pa y 1,5 Pa y algo menor a 2,0 Pa. En los especímenes T, se ha favorecido la presumible formación de la fase α'_N (martensita expandida) y un descenso de la fase γ' al aumentar la presión. El término alusivo a la fase α'_N fue acuñado por primera vez por Kim *et al.* [KIM03] en uno de sus trabajos relativos al estudio de procesos de nitruración sobre acero inoxidable martensítico AISI 420 y ha sido posteriormente avalado por otras investigaciones [BOJ12, PEN10, LI08, XI08, FRA06, MAN06, MÄN04]. En su trabajo, Kim reportó la formación de una fase martensítica en la zona de compuestos –y no de tipo austenítico, como cabría esperar debido al fuerte carácter gammágeno del nitrógeno–. La formación de esta estructura podría estar relacionada con bajos potenciales de nitruración [FRA06]. Esto sería consistente con los resultados observados en el presente trabajo, donde se ha advertido la posible presencia de esta estructura a 1,5 Pa y 2,0 Pa, procesos para los cuales la nitruración ha sido menos efectiva –en términos de difusión– que al emplear valores bajos de presión

(0,8 Pa y 1,0 Pa). Para sustentar la premisa del menor potencial de nitruración a altos valores de presión se ha observado, como método indirecto, que se produce un incremento del voltaje de las fuentes de alimentación del ánodo para compensar la caída de la intensidad de corriente que se produce. Esta caída de la corriente está motivada por un descenso del valor de fluencia en el reactor, que sería achacable a una disminución de la densidad electrónica del plasma en los procesos realizados a 1,5 Pa y 2,0 Pa, fenómeno directamente relacionado con el potencial de nitruración.

Más allá de los razonamientos que explicarían el porqué de las distintas fases en cada muestra, se observa que la muestra 1,0Pa-S, con el contenido más alto de nitruros ϵ de todos los especímenes, presenta el valor de microdureza superficial más alto. Por parte de las muestras T, donde al incrementar la presión se advierte un mayor contenido de fases ϵ y α'_N (también de gran dureza por tratarse de una fase muy tensionada), el valor más alto corresponde al espécimen 2,0Pa-T [MÄN04].

Los materiales sometidos a los procesos de nitruración en plasma han experimentado incrementos de rugosidad que también pueden ser relacionados con la presión operada en cada caso. En términos generales, la rugosidad tiene que ver con fenómenos químicos y físicos que tienen lugar en la superficie y que ocurren de forma simultánea. Respecto al primero, el proceso por el cual se producen cambios en la superficie que desembocan en una modificación de la topografía e incremento de rugosidad fue explicado por Pranevicius *et al.* [PRA01]. En su trabajo se dilucida cómo los iones que alcanzan la superficie en un proceso de nitruración en plasma poseen la capacidad de crear ad-átomos (átomos “adsorbidos”) y cómo estos se coordinan después alterando la red cristalina y creando vacantes que dan lugar al incremento de la rugosidad. Sin embargo, el fenómeno físico del *sputtering* es el de mayor repercusión en la rugosidad, que además está directamente condicionado por la presión, el bias aplicado a las muestras y el tipo de material [COR03]. El *sputtering* requiere más energía que la que se necesita para la adsorción y creación de ad-átomos, y su consecuencia es el

arranque de material de la superficie durante el propio proceso de nitruración derivado del bombardeo iónico al que es sometida.

Como resultado de la nitruración se ha observado un mayor aumento de rugosidad en el acero maraging solubilizado que en el envejecido, con la salvedad del tratamiento realizado a 2,0 Pa, donde la rugosidad en ambos tipos de aceros es idéntica. En el caso del acero solubilizado, el valor de rugosidad experimenta un incremento en su rugosidad al pasar de 0,8 Pa a 1,0 Pa –donde alcanza su valor máximo– para volver a bajar a 1,5 Pa y disminuir aún más a 2,0 Pa. Por su parte, la afectación por el bombardeo es menos notoria en el caso de las muestras envejecidas, donde a 0,8 Pa, 1,0 Pa y 1,5 Pa los valores son casi idénticos y descienden ligeramente a 2,0 Pa.

Para valorar el efecto y naturaleza del fenómeno del *sputtering*, resulta útil observar la evolución de la rugosidad en función de la presión y relacionarla con la concentración de nitrógeno en superficie en cada muestra (Figuras 5.31a y 5.31b). Se advierte una evidente relación entre la rugosidad media y la concentración de nitrógeno superficial, especialmente clara para las muestras S. Así, se aprecia una tendencia inversa en la evolución de los valores de rugosidad y la concentración de nitrógeno en superficie; cuando la rugosidad crece la cantidad de nitrógeno superficial es menor, lo que habla de la importancia del bombardeo y su influencia en la morfología de la primera parte de los perfiles de nitruración.

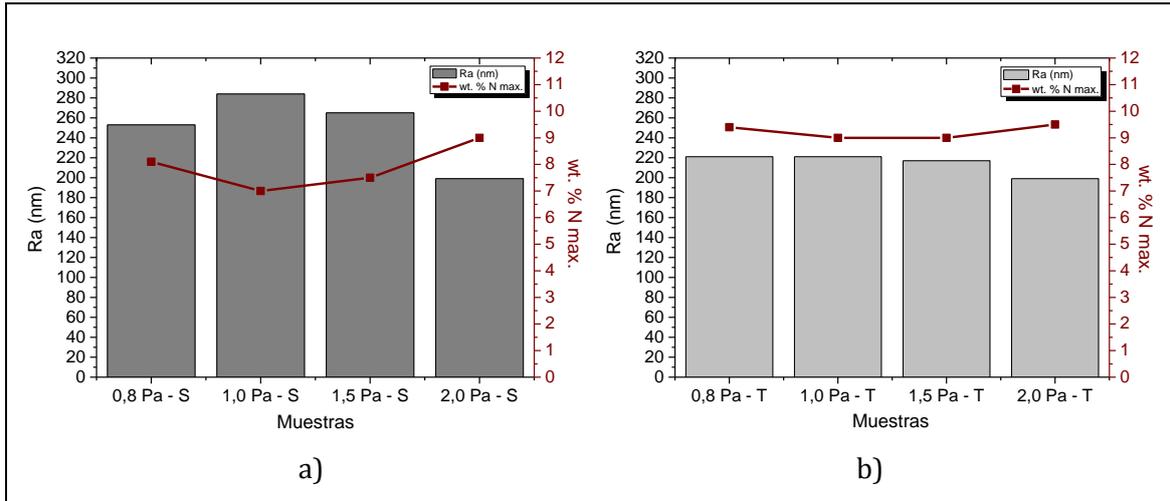


Figura 5.31. a) Evolución de la rugosidad media y la concentración máxima de nitrógeno para las muestras nitruradas S; b) evolución de la rugosidad media y la concentración máxima de nitrógeno para las muestras nitruradas T.

Una mayor intensidad del *sputtering* y el incremento de rugosidad van obviamente ligados y muestran una tendencia análoga. Como se decía, en las muestras S crece de 0,8 Pa a 1,0 Pa y disminuye paulatinamente a mayores valores de presión; en los especímenes T se mantiene constante entre 0,8 Pa y 1,5 Pa y baja ligeramente a 2,0 Pa. Cabe atribuir este comportamiento a los efectos derivados de fenómenos competitivos; existe un creciente número de partículas al aumentar la presión (incrementándose, a priori, la cantidad de iones y la energía de bombardeo), pero igualmente crece el número de choques entre iones en el plasma (disminuyendo la tasa efectiva de partículas que llegan al sustrato). Por este motivo, debe considerarse una presión de trabajo que suponga un compromiso entre la eficiencia del proceso en términos de difusión y de propiedades las superficiales deseadas [WAN13, WU11], y en este caso, éste se produce a presiones medias.

Retomando la naturaleza del fenómeno del *sputtering*, es necesario señalar y explicar las diferencias encontradas en el comportamiento de las muestras S y T, a la vista de que su efecto es más acusado para las muestras solubilizadas que para las envejecidas. Cabe pensar en varias razones que justifiquen estas diferencias. La primera, y a priori más evidente, estaría relacionada con la diferente dureza de los materiales de partida (30 HRC para el acero S y 52 HRC para el T). Se han reportado

estudios que demuestran que se produce un mayor incremento de rugosidad en muestras de acero en estado recocido que en aquéllas sometidas a temple y revenido al someterlas a procesos de nitruración iónica [AKB10]. En el caso del acero maraging, la presencia de intermetálicos en el material envejecido tensiona la red cristalina y bloquea el movimiento de dislocaciones, haciendo más difícil arrancar átomos de su red que de la del material solubilizado. Por otro lado, no es descartable una segunda hipótesis relacionada con una cierta diferencia en los valores de conductividad eléctrica a nivel superficial entre las muestras S y T (provocada por su diferente contenido de nitrógeno y el tipo de nitruros en superficie), ya que valores mayores de conductividad eléctrica en general favorecen una mayor tasa de *sputtering* [BEN87].

En todo caso, y poniendo el foco más en el punto de vista de las aplicaciones industriales, se trata de incrementos de rugosidad relativamente pequeños y en principio compatibles con las características de acabado requeridas de modo general [MAR08].

La microestructura observada a partir de las micrográficas tomadas por SEM sigue un patrón común para todas las muestras. Se aprecia la existencia de una zona de difusión en la que se advierte una morfología propia de una fractura frágil y una estructura martensítica (fractura dúctil) en el interior del material, donde no ha penetrado la nitruración. Los análisis de GIXRD apuntan a la existencia de una superficie con gran presencia nitruros de hierro de dos tipos distintos: γ' -Fe₄N y ϵ -Fe₂N_{1-x}, pero las fractografías revelan la ausencia de una capa de compuestos como tal.

Los tratamientos realizados han supuesto una mejora muy importante de la resistencia al desgaste del acero maraging. El material envejecido ha experimentado una disminución de su tasa de desgaste en los ensayos tribológicos de un orden de magnitud respecto al acero de referencia, mientras que el material solubilizado lo ha reducido en dos órdenes de magnitud, llegando a niveles similares a los alcanzados por el acero previamente envejecido. La menor tasa de

desgaste se ha observado en los tratamientos a presiones elevadas, 1,5 Pa y 2,0 Pa, mientras que para 0,8 Pa y 1,0 Pa ha sido ligeramente mayor. Pueden relacionarse las pequeñas diferencias encontradas con un fenómeno derivado de este tipo de ensayos, denominado “efecto de tercer cuerpo”, que aparece ampliamente reportado en la literatura [GOD90]. Debido a este efecto, el *debris* desprendido durante los ensayos contribuye a la erosión y abrasión del material a ensayar, magnificando en parte el desgaste ocasionado. Teniendo en cuenta la mayor dureza de los nitruros ϵ psilon, con mayor presencia en las muestras S que en las T, y especialmente a baja presión, se puede explicar que se observe un desgaste ligeramente mayor en las muestras nitruradas a 1,0 Pa-S que en el resto, ya que posee un valor de dureza superficial más elevado.

En cuanto al coeficiente de fricción, apenas hay variación entre los materiales de referencia y los aceros nitrurados, cuyo coeficiente de rozamiento se sitúa en torno a 0,6-0,7.

Se ha producido una mejora muy significativa de la resistencia a la corrosión gracias a la nitruración en plasma. Mientras que en el acero maraging sin tratar se aprecia un tipo de corrosión uniforme al realizar los ensayos potenciodinámicos, la zona superficial rica en compuestos supone una protección que hace elevar el valor del potencial de corrosión de las muestras y hace desarrollar en los aceros tratados un comportamiento de tipo pasivo o pseudo-pasivo.

Los especímenes nitrurados T muestran un comportamiento sensiblemente mejor que los S, presentando valores ligeramente más altos de potencial de corrosión y de potencial de picadura. Entre las muestras T se aprecian mejores resultados para las muestras nitruradas a alta presión. Por su parte, se ha observado que el mejor resultado entre las muestras de acero solubilizado tratadas corresponde a la nitruración realizada a 1,0 Pa, con resultados muy parecidos para el resto. Estos resultados son en general consistentes con la mayor parte de la literatura, que aducen un mejor comportamiento a corrosión cuando la superficie es más rica en fases ϵ -Fe₂N_{1-x} [MAS13, EBR10, WEN09].

Tomando en consideración el conjunto de resultados, se ha tomado como valor de presión óptimo 1,0 Pa, dado que en esas condiciones operativas es a las que se ha obtenido una mejor combinación de propiedades referidas a la dureza superficial, profundidad del perfil de difusión y resiste a la corrosión para las muestras S y T. Se tomará dicho valor de presión en el estudio de optimización del bias y en para el estudio de la influencia de la temperatura en los procesos simultáneos de envejecimiento y nitruración de acero maraging.

CAPÍTULO 6. ESTUDIO DE PARÁMETROS DE PROCESO (II): OPTIMIZACIÓN DEL BIAS EMPLEADO PARA LA NITRURACIÓN. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS TRATADAS.

6.1 Tratamientos

En este capítulo se ha estudiado cómo afecta el potencial (bias) aplicado durante el proceso de nitruración al acero maraging en estado solubilizado y envejecido.

Para ello se ha variado el voltaje sobre las muestras manteniendo constantes el resto de parámetros de proceso, con lo que se modifica el grado de ionización del plasma y la energía con la que llegan los iones. Consecuentemente, cambia el bombardeo sobre las muestras tratadas. Se ha establecido una presión de trabajo de 1,0 Pa fruto de las consideraciones tomadas a partir de la discusión de los resultados del capítulo anterior, en el apartado 5.8. En los procesos estudiados se han aplicado voltajes negativos de - 150 V, - 300 V, - 450 V y - 600 V (Tabla 6.1) sobre las muestras a nitrurar. Se ha medido la temperatura de los tratamientos introduciendo una probeta de 100Cr6 en cada proceso, al igual que en el resto de casos de estudio, ya que la temperatura que alcanzan las muestras está condicionada por el grado de bombardeo iónico que éstas sufren (Figura 6.1) [WU11]. Se mantienen las referencias “S” y “T” para el material solubilizado y envejecido, a las que se antepone el valor de voltaje para identificar las muestras. El proceso de limpieza de las muestras es el detallado en el apartado 3.3.

Tabla 6.1. Parámetros empleados en los procesos de nitruración.

Bias (V)	Intensidad arcos (A)	Flujo másico N ₂ /Ar (sccm)	P _{total} (Pa)	Tiempo (min)	Temperatura medida (°C)
- 150	85	90/Bal.	1,0	90	422 ± 3
- 300		90/Bal.			456 ± 2
- 450		90/Bal.			472 ± 3
- 600		90/Bal.			501 ± 2

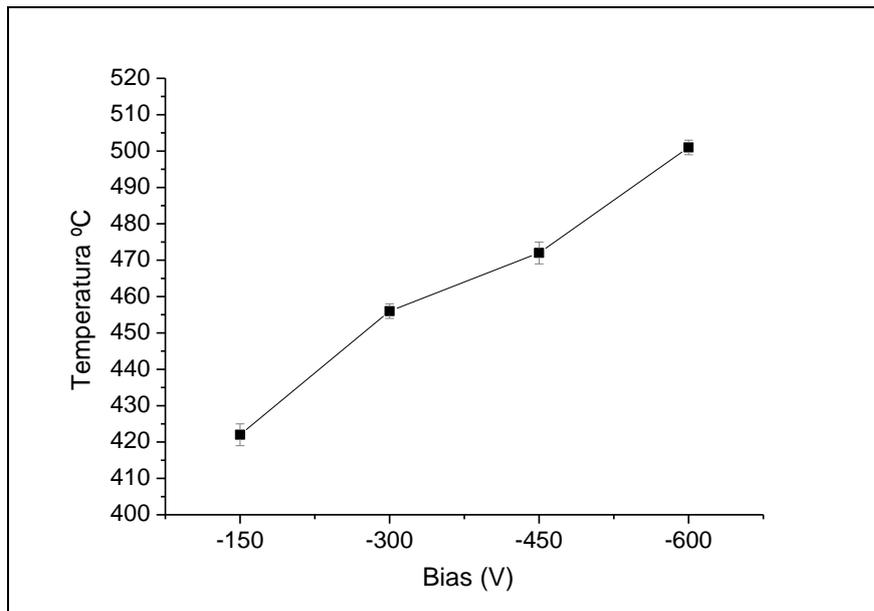


Figura 6.1. Temperatura máxima alcanzada por las muestras en función del bias empleado.

6.2 Perfiles de composición química

Se han realizado análisis de GDOES para el estudio de los perfiles de composición de las muestras nitruradas a distintos valores de bias. Se han graficado los perfiles de los conjuntos de muestras con condiciones de partida de estado solubilizado y envejecido, respectivamente.

Nitruración de acero maraging S (=solubilizado)

En la Figura 6.2 aparecen los perfiles de composición de las muestras S nitruradas. Se observa una fuerte dependencia del perfil de difusión de nitrógeno con el bias, que se ve incrementado cuanto más alto es el potencial utilizado. El espécimen 600V-S alcanza las 77 micras de profundidad, por las 62 micras para 450V-S, 53 micras para 300V-S y tan solo 10 micras para la muestra 150V-S. En cuanto a la concentración máxima de nitrógeno encontrada en superficie, no se observa tal correlación, ya que alcanza un 7,5 % para la muestra 600V-S, 8,3 % en peso para 450V-S, 8,9 % para 300V-S y se queda en un 0,7 % al emplear 150 V. La evolución

de la profundidad del perfil de difusión y de la concentración máxima de nitrógeno con el bias se recoge en la Figura 6.3.

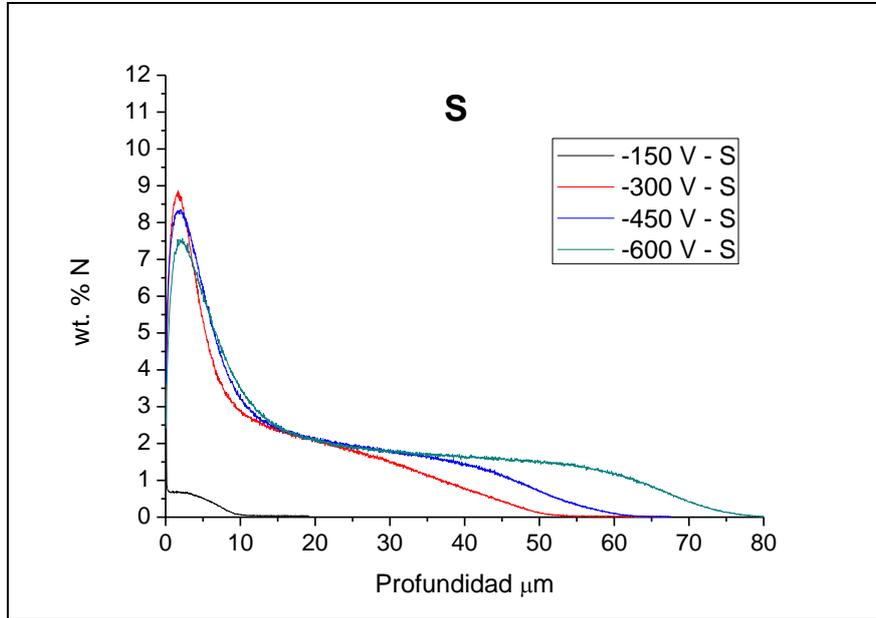


Figura 6.2. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras S para cada valor de bias empleado.

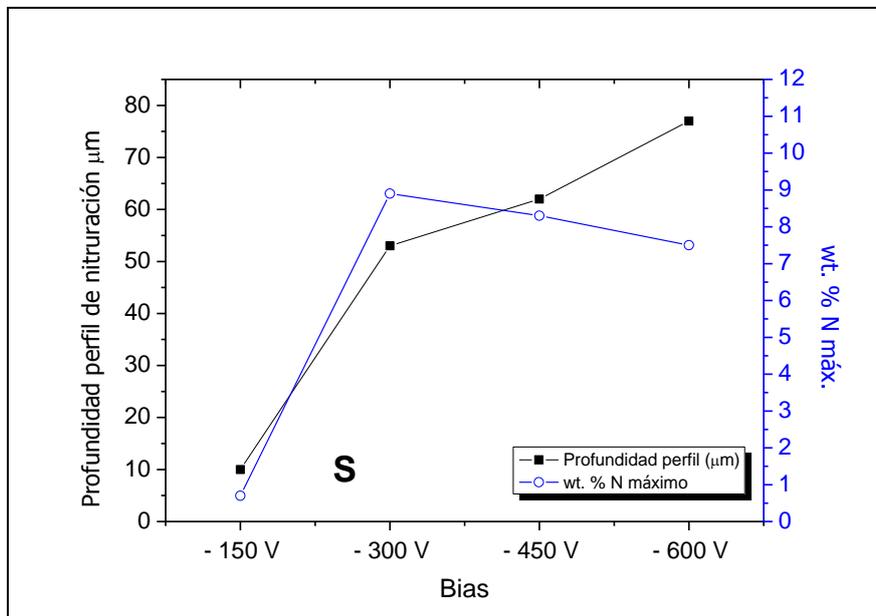


Figura 6.3. Profundidad del perfil de difusión (izda.) y concentración máxima alcanzada (dcha.) del nitrógeno en las muestras S para cada valor de bias.

Nitruración de acero maraging T (=tratado térmicamente)

La influencia del bias también condiciona el perfil de difusión en las muestras previamente endurecidas, como puede observarse en la Figura 6.4. Se alcanzan las 62 micras para la muestra 600V-T, 59 micras para 450V-T, 52 micras para 300V-T y en torno a las 23 micras para las muestras 150V-T. Análogamente a las muestras S, la tendencia cambia al aludir a la concentración en superficie de nitrógeno. Se sitúa en un 9 % para 600V-T, 10,1 % para 450V-T, 10,3 % para 300V y un 0,7 % para 150V-T. En la Figura 6.5 se representa cómo progresan los valores del espesor de la capa de difusión y la concentración de nitrógeno en superficie al aumentar el potencial aplicado sobre las muestras.

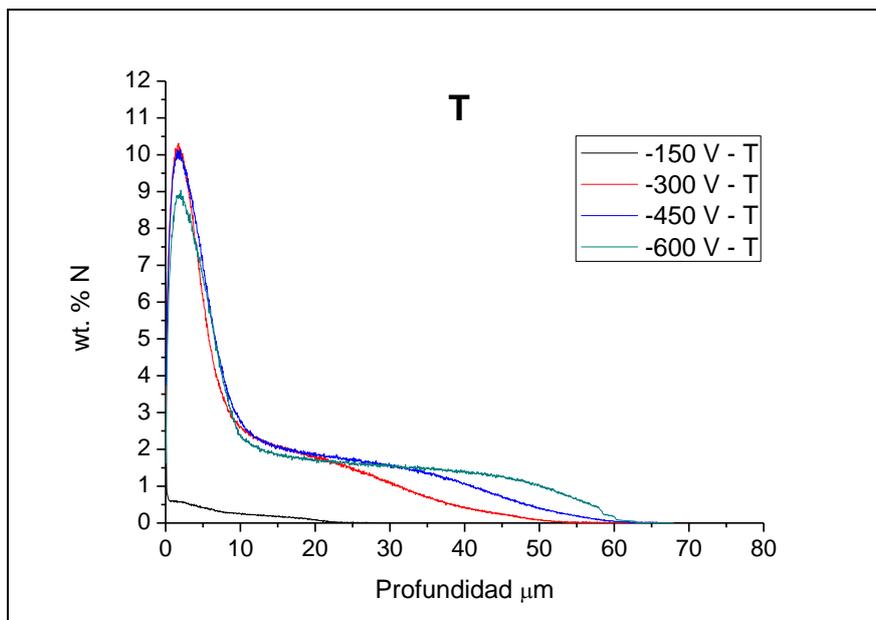


Figura 6.4. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras T para cada valor de bias empleado.

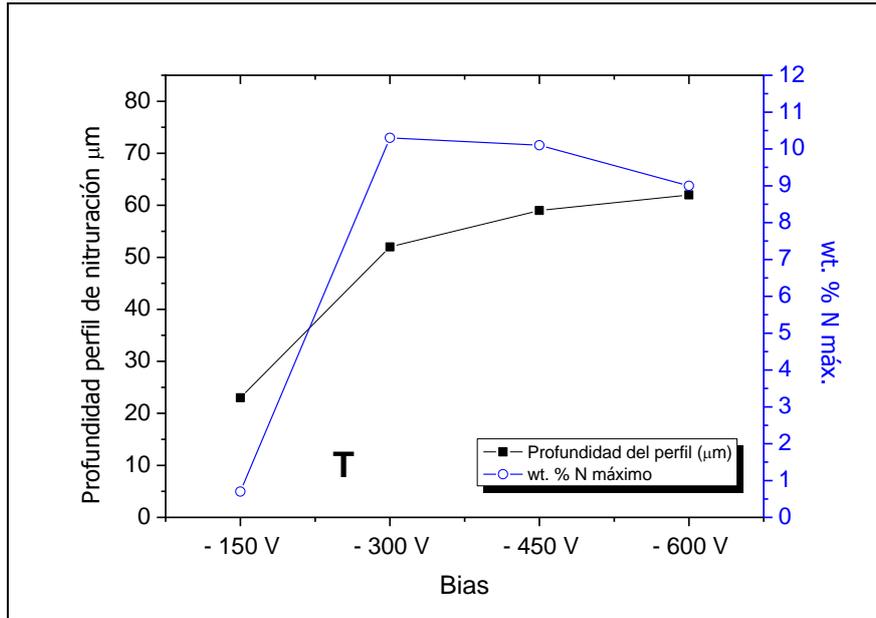


Figura 6.5. Profundidad del perfil de difusión (izda.) y concentración máxima alcanzada (dcha.) de nitrógeno en las muestras T para cada valor de bias.

Comparación de las muestras S y T

Aplicando voltajes de -300 V , -450 V y -600 V las muestras T presentan una mayor concentración en superficie que las muestras S. La excepción es el tratamiento realizado a -150 V , donde la concentración de ambas muestras queda reducida a un $0,7\%$ para los especímenes S y T.

El espesor del perfil de difusión es considerablemente mayor en la muestra S que en la T al emplear -600 V (77 micras frente a 62 micras), se iguala a potenciales intermedios (62 micras para la muestra S y 59 micras para la T a -450 V y 52 micras para 300V-S y 300V-T), mientras que la relación se invierte para las muestras nitruradas a -150 V , alcanzando 10 micras para 150V-S y 23 micras de espesor para la muestra 150V-T . En las Figuras 6.6-6.9 puede observarse la comparativa de cada caso por separado.

A la vista de los resultados, se constata la enorme diferencia que presentan los especímenes nitrurados a -300 V , -450 V y -600 V respecto a los de -150 V , algo con toda probabilidad asociado a las diferencias de temperatura entre dichos procesos, ya que a -150 V la temperatura medida ha sido de $422\text{ }^\circ\text{C}$, por los $456\text{ }^\circ\text{C}$ medidos con -300 V , $472\text{ }^\circ\text{C}$ a -450 V y $501\text{ }^\circ\text{C}$ a -600 V . También es destacable la forma del perfil de nitruración de las muestras tratadas a -150 V , que presenta un

decaimiento parabólico, especialmente para 150V-T, a diferencia del resto de especímenes, en los que se observa una primera zona de crecimiento en la que se alcanza un máximo, seguida de un decaimiento lineal, y en el caso de aplicar voltajes de - 450 V y - 600 V, un plató intermedio. Esto, además de la baja concentración de nitrógeno en la superficie, sugiere la ausencia de una zona rica en compuestos en el caso de los tratamientos a - 150 V. Este efecto se produciría como consecuencia de que el potencial de nitruración se encuentra por debajo del umbral que permite la formación de la mencionada zona de compuestos, formada por nitruros ϵ y γ' [SUN91, SUN89, ROZ83].

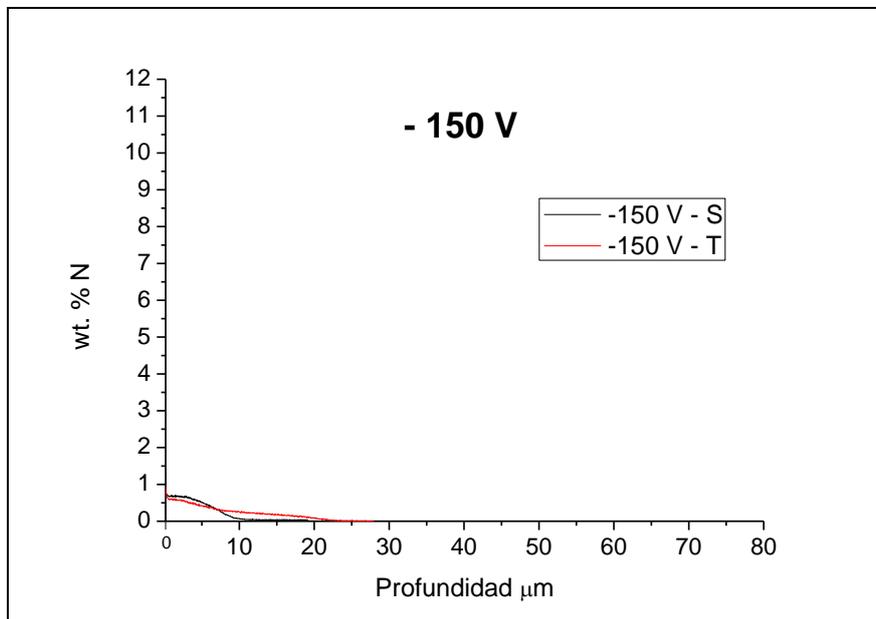


Figura 6.6. Perfiles de difusión en las muestras S y T nitruradas a - 150 V.

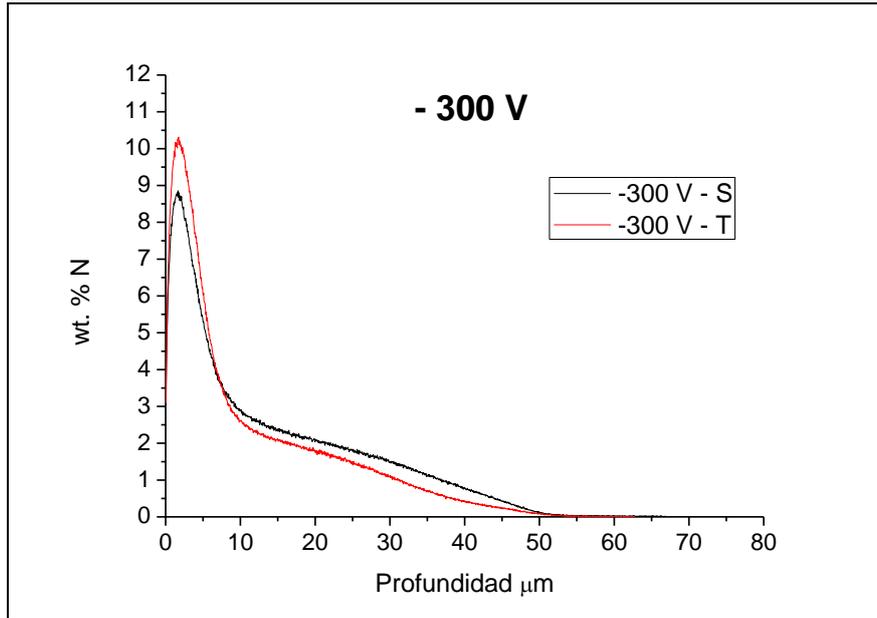


Figura 6.7. Perfiles de difusión en las muestras S y T nitruradas a - 300 V.

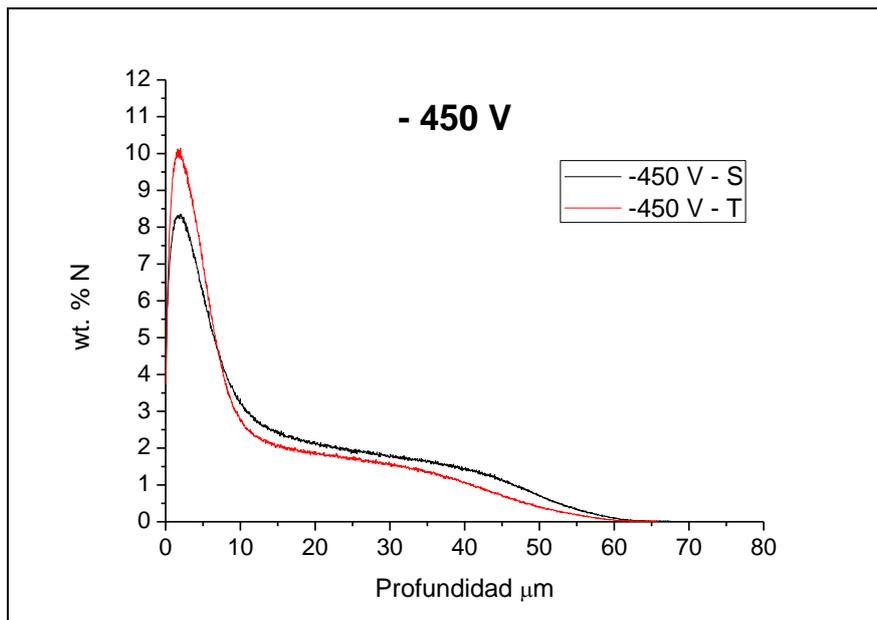


Figura 6.8. Perfiles de difusión en las muestras S y T nitruradas a - 450 V.

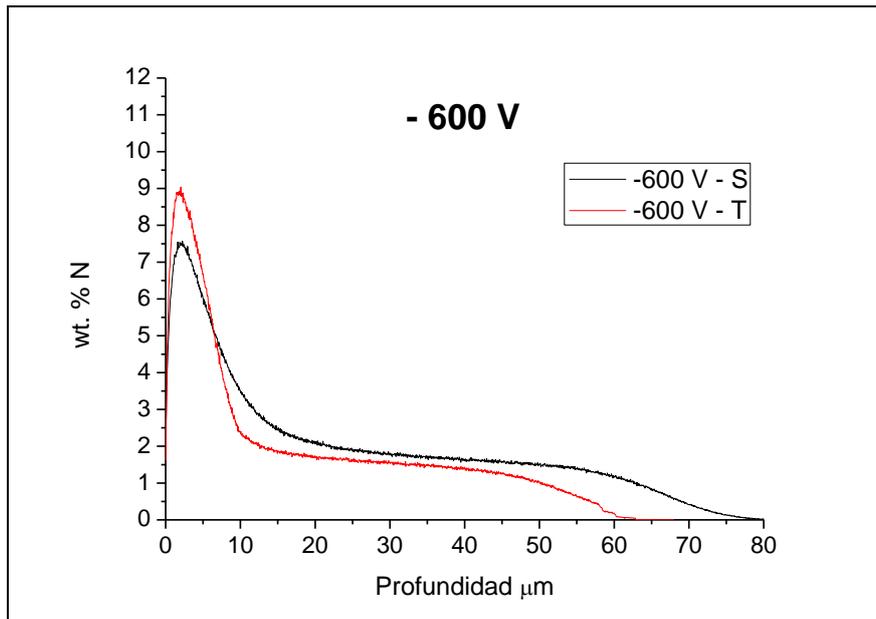


Figura 6.9. Perfiles de difusión en las muestras S y T nitruradas a - 600 V.

6.3 Dureza

Los subapartados 6.3.1 y 6.3.2 recogen los valores de dureza en las escalas Rockwell C y Knoop a 50 gramos.

6.3.1 Dureza Rockwell C

La Tabla 6.2 detalla los valores de dureza Rockwell C que se han encontrado para cada una de las probetas nitruradas, así como los valores iniciales de los materiales en estado solubilizado y envejecido.

El material S ha experimentado un fuerte incremento de dureza tras el proceso de nitruración. La muestra 150V-S ha alcanzado los 48,8 HRc, el espécimen 300V-S ha llegado a los 50,3 HRc, mientras que el valor para las muestras 450V-S y 600V-S se ha situado en los 52,2 y 51,3 HRc, prácticamente la dureza de partida del material T antes de los procesos. Por su parte, el valor de dureza del acero envejecido con anterioridad al proceso se ha incrementado en torno a una unidad HRc.

Tabla 6.2. Valores de dureza Rockwell C de los materiales de referencia y las muestras nitruradas.

Procesos	HRC
Referencia S	30,2 ± 0,2
Referencia T	52,3 ± 0,3
- 150 V - S	48,8 ± 0,3
- 150 V - T	53,4 ± 0,2
- 300 V - S	50,3 ± 0,2
- 300 V - T	53,1 ± 0,2
- 450 V - S	52,2 ± 0,2
- 450 V - T	53,3 ± 0,2
- 600 V - S	51,3 ± 0,2
- 600 V - T	53,1 ± 0,3

6.3.2 Microdureza Knoop

En las Figuras 6.10 y 6.11 se muestran los perfiles de microdureza Knoop a 50 gramos para los conjuntos de muestras tratadas y en la Tabla 6.3 se reportan los datos numéricos.

Al emplear valores de bias de - 300 V, - 450 V y - 600 V se ha obtenido un notable aumento de la dureza superficial de las probetas tratadas, mientras que al aplicar un voltaje de - 150 V se ha producido una pérdida de dureza en las primeras micras de la superficie con respecto al material base. Apenas se constatan diferencias dentro del conjunto de muestras S, cuyos perfiles de dureza coinciden de forma muy aproximada con aquéllos obtenidos a partir de las medidas de GDOES, tanto para las muestras que han ganado dureza como para la muestra 150V-S, cuya pérdida de dureza afecta aproximadamente a sus 15 primeras micras. Los valores de dureza máximos se sitúan en torno a las 10-20 micras de profundidad, alcanzando valores de 844 HK_{0,05} para 600V-S, 869 HK_{0,05} para la muestra 450V-S, y 826 HK_{0,05} para 300V-S. En superficie, dentro de las 5 primeras micras, la dureza medida es de 781 HK_{0,05} para 600V-S, 746 HK_{0,05} para 450V-S y

724 $HK_{0,05}$ para la muestra 300V-S. En el caso de la muestra 150V-S, el valor de dureza superficial cae hasta los 393 $HK_{0,05}$.

Tampoco se advierten diferencias sustanciales entre todas las muestras T nitruradas, con la salvedad del espécimen 150V-T. Los valores máximos de dureza se sitúan en 740 $HK_{0,05}$ para 600V-T, 765 $HK_{0,05}$ para 450V-T y 745 $HK_{0,05}$ para 300V-T. En superficie, los valores obtenidos son de 703 $HK_{0,05}$ para el espécimen 600V-T, 732 $HK_{0,05}$ para 450V-T y 739 $HK_{0,05}$ para la muestra 300V-T. Por su parte, la muestra T nitrurada empleando - 150 V presentan una caída de su dureza superficial hasta los 434 $HK_{0,05}$.

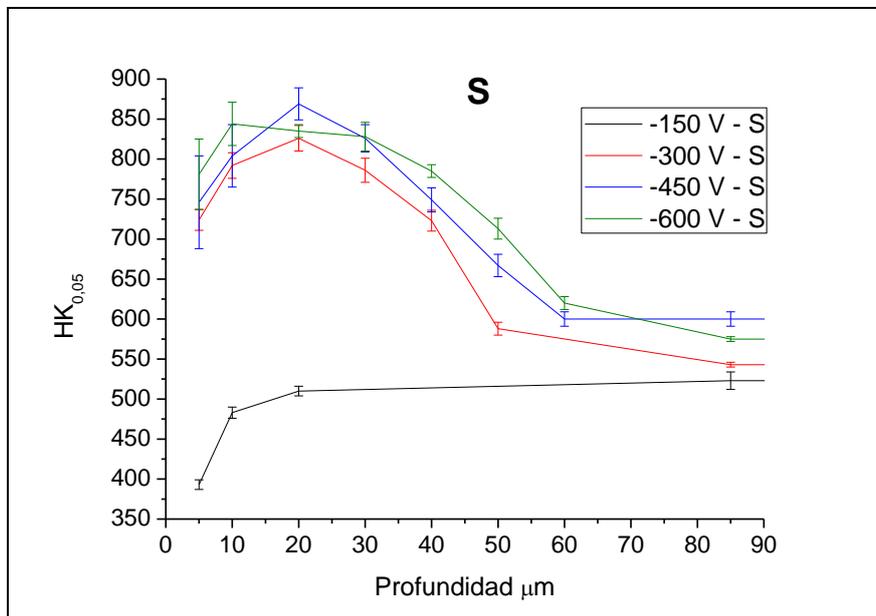


Figura 6.10. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S nitruradas.

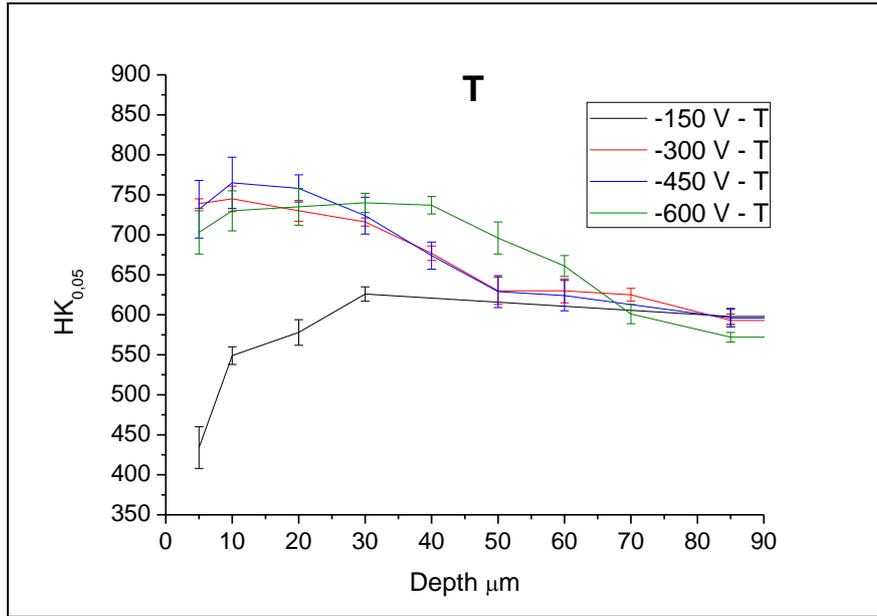


Figura 6.11. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S nitruradas.

Tabla 6.3. Valores de microdureza Knoop a 50 gramos ($HK_{0,05}$) de las muestras nitruradas.

Procesos	Profundidad (μm)								
	5	10	20	30	40	50	60	70	Bulk
- 150 V - S	393 ± 6	483 ± 7	510 ± 6						523 ± 11
- 150 V - T	434 ± 26	549 ± 11	578 ± 16	626 ± 9					598 ± 10
- 300 V - S	724 ± 13	792 ± 16	826 ± 16	786 ± 15	723 ± 13	588 ± 8			543 ± 3
- 300 V - T	739 ± 6	745 ± 16	730 ± 13	716 ± 5	677 ± 9	630 ± 17	630 ± 15	625 ± 8	593 ± 8
- 450 V - S	746 ± 58	804 ± 39	869 ± 20	826 ± 17	749 ± 15	667 ± 14	600 ± 9		600 ± 6
- 450 V - T	732 ± 36	765 ± 32	758 ± 17	724 ± 23	674 ± 17	629 ± 20	624 ± 19		596 ± 11
- 600 V - S	781 ± 44	844 ± 27	835 ± 8	828 ± 18	785 ± 8	713 ± 13	620 ± 8		575 ± 3
- 600 V - T	703 ± 27	730 ± 25	735 ± 23	740 ± 12	737 ± 11	696 ± 20	661 ± 13	601 ± 12	572 ± 6

En las Figuras 6.12-6.15 se muestran los perfiles de microdureza Knoop comparando los materiales S y T de los procesos de nitruración a cada valor de bias. En todos los casos, a excepción de la aplicación de -150 V, las muestras S presentan perfiles de dureza superiores a los de las correspondientes muestras T tratadas en el mismo proceso. Esto se produce pese a que el material base S tiene una dureza menor que el acero T, de partida ya envejecido. Las probetas tratadas a -150 V han experimentado una significativa pérdida de dureza superficial, de 130 $HK_{0,05}$ en el caso de la muestra $150V-S$ y de más de 160 $HK_{0,05}$ en la $150V-T$. En este último caso, al comparar la dureza superficial de los materiales S y T es necesario tener presente que existe una diferencia de dureza base del acero (HRC) superior a los 4 puntos.

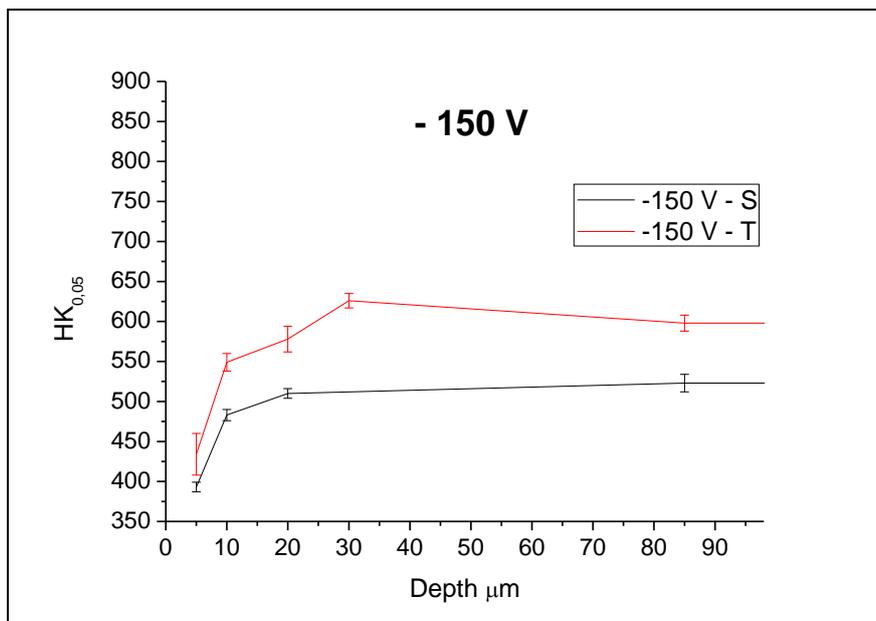


Figura 6.12. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S y T nitruradas con un bias de -150 V.

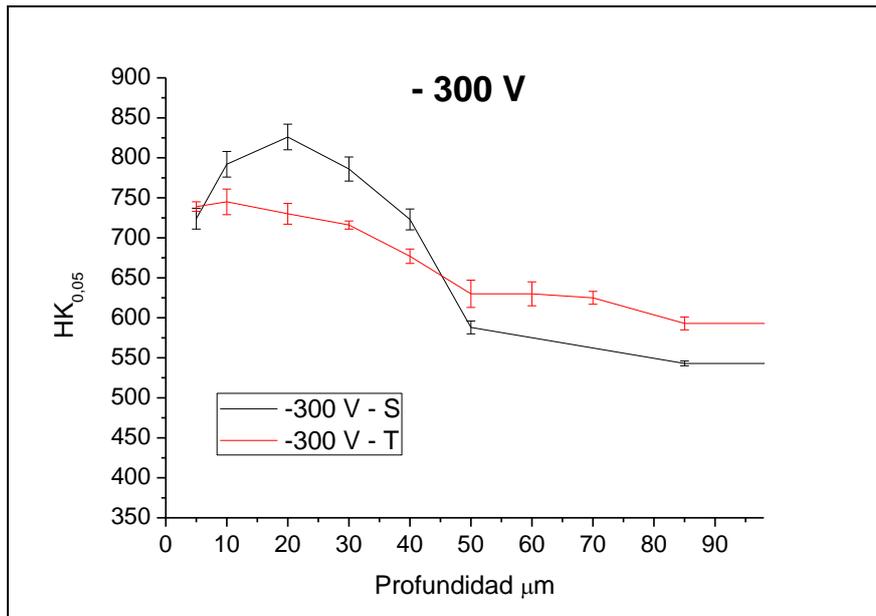


Figura 6.13. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S y T nitruradas con un bias de - 300 V.

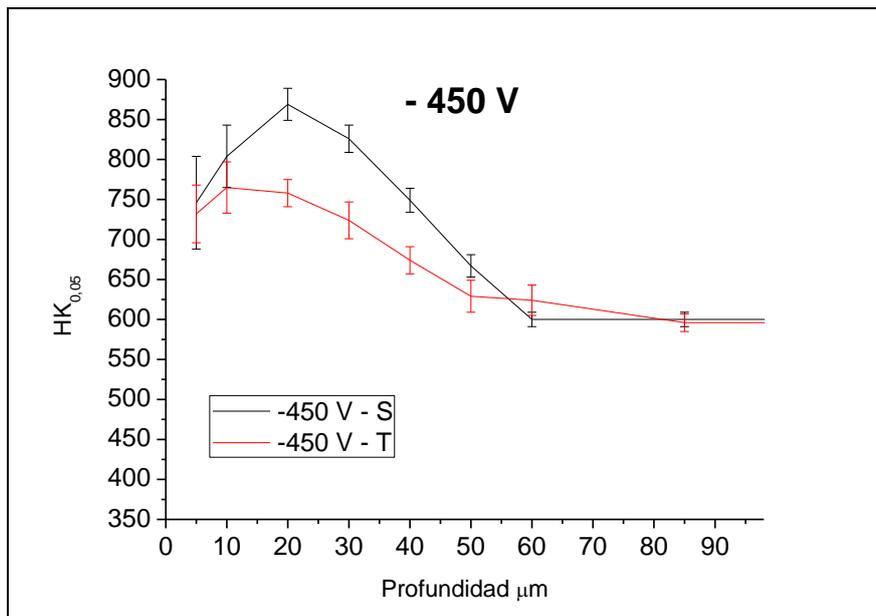


Figura 6.14. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S y T nitruradas con un bias de - 450 V.

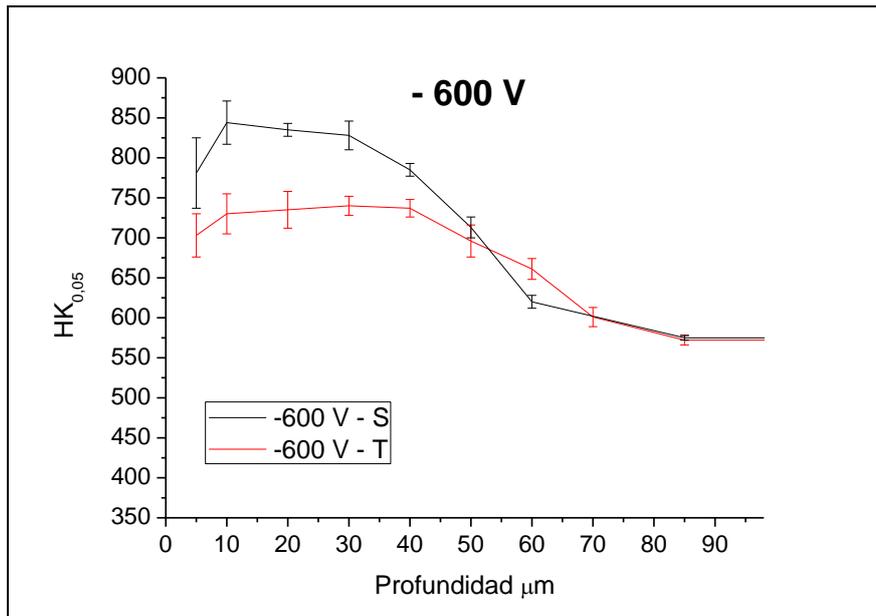


Figura 6.15. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S y T nitruradas con un bias de - 600 V.

6.4 Microestructura

En los subapartados 6.4.1 y 6.4.2 se han llevado a cabo análisis de difracción de rayos X y el estudio de secciones transversales de fractura mediante microscopía electrónica de barrido de muestras con y sin nitruración.

6.4.1 Difracción de rayos-X por incidencia rasante (GIXRD)

En las Figuras 6.16 y 6.17 pueden observarse respectivamente los difractogramas del conjunto de muestras S y T tras los tratamientos. Asimismo, en cada difractograma se han incluido los resultados de los materiales de referencia.

De forma general, en los especímenes nitrurados destaca la formación de fases γ' -Fe₄N (y γ' -Fe₃NiN) y fases épsilon, ϵ -Fe₂N_{1-x}. Destaca que para las muestras 150V-T y 150V-S se observa tan sólo una débil señal correspondiente al plano (111) de la fase ϵ con estequiometría Fe₂N. En estos especímenes también se ha detectado un pico de poca intensidad a 55 °C, que no ha podido ser identificado.

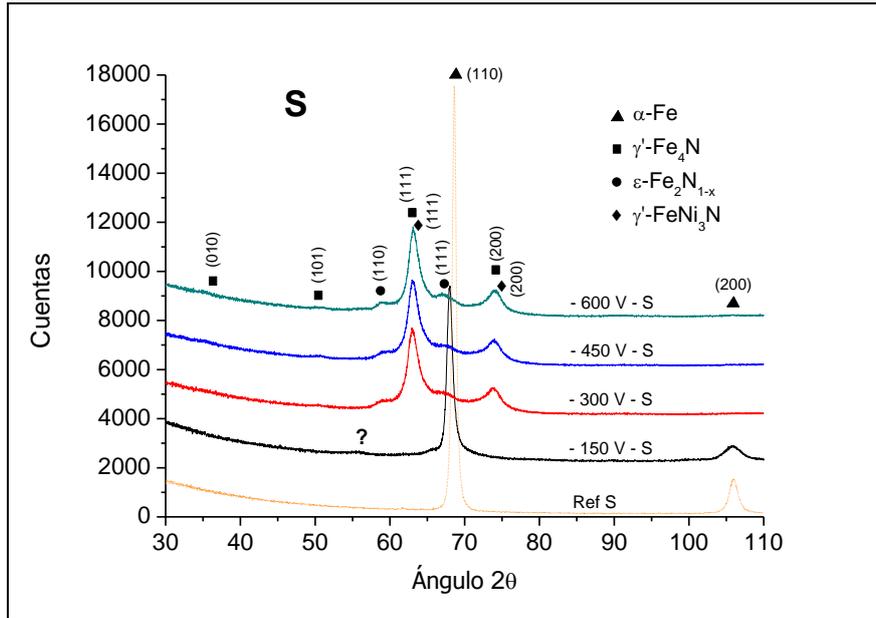


Figura 6.16. Difractogramas de las muestras de referencia y nitruradas S a distintos valores de bias.

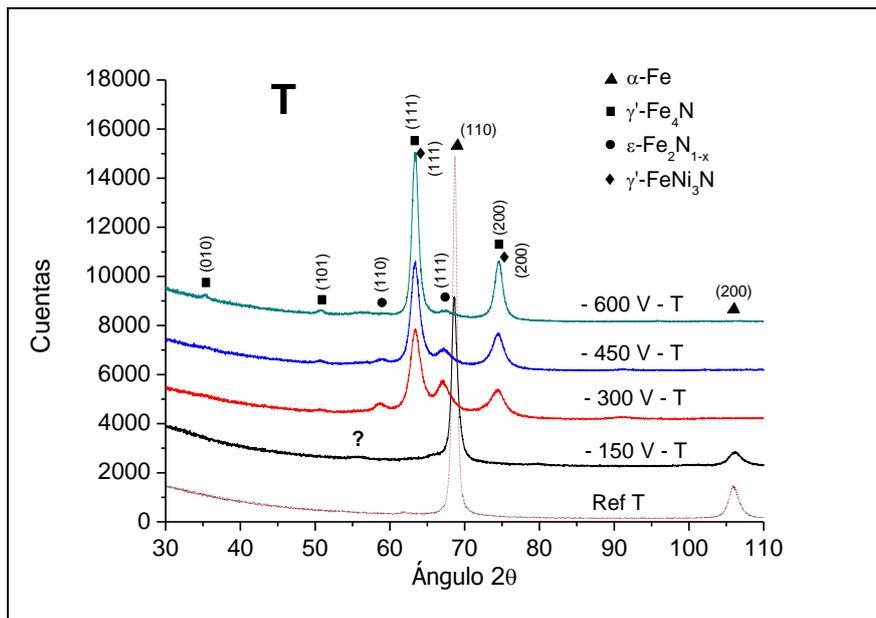


Figura 6.17. Difractogramas de las muestras de referencia y nitruradas T a distintos valores de bias.

Nitruración de acero maraging S (=solubilizado)

De los difractogramas se deduce que se ha producido la formación de nitruros de hierro del tipo γ' -Fe₄N al emplear valores de bias de - 600 V, - 450 V y - 300 V. Se

detectan picos correspondientes a los planos (111) a $63,1^\circ$ y (200) a $73,9^\circ$. Además se aprecian picos a $58,2^\circ$ y $67,3^\circ$ de una intensidad mucho menor. Estos corresponderían a nitruros del tipo $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$, concretamente con una estequiometría Fe_3N . Entre los difractogramas de este conjunto apenas existen diferencias.

La muestra 150V-S, por su parte, presenta resultados totalmente diferentes. Se aprecia un pico de gran intensidad situado a $68,0^\circ$ y otro a $105,9^\circ$. Estas señales coinciden con la posición de los picos correspondientes al sustrato, aunque presentan sensibles desplazamientos hacia ángulos menores. También se advierte un cierto ensanchamiento de los picos. Esto podría estar relacionado con la distorsión de la red causada por la introducción de una mínima cantidad de nitrógeno intersticial, causante de tensiones compresivas en la superficie. Esta muestra presenta una débil señal correspondiente a la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ y se aprecia un pico ancho con una baja intensidad de señal en torno a los 55° , cuya identificación no ha sido posible.

Nitruración de acero maraging T (=tratado térmicamente)

En el caso de las muestras envejecidas se observa una evolución de las fases formadas a distintos al modificar el valor del bias. Al emplear -150 V , el espécimen presenta una leve señal correspondiente al plano (111) de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$, pero fundamentalmente destacan los picos a $68,6^\circ$ y a $105,9^\circ$, referidos respectivamente a los planos (110) y (200) procedentes de la estructura martensítica del sustrato. Al igual que en la muestra S, a 55° aparece un pico que no ha podido ser identificado. Al incrementar el valor del voltaje durante la nitruración hasta -300 V se produce un cambio importante en el difractograma. Se observan dos picos intensos asociados a la fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ ($63,3^\circ$ y $74,5^\circ$) y picos de menor intensidad a $67,0^\circ$ y $58,7^\circ$. Éstos caben ser atribuidos a fases $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$. Al aplicar un voltaje mayor, de -450 V , se observa un ligero incremento de la señal correspondiente a la fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, mientras que se reduce la intensidad de los picos procedentes de las fases $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$. Cuando el bias aplicado alcanza un valor de -600 V este hecho es aún más notorio, desapareciendo casi por completo la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$ e incrementándose la proporción relativa de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$.

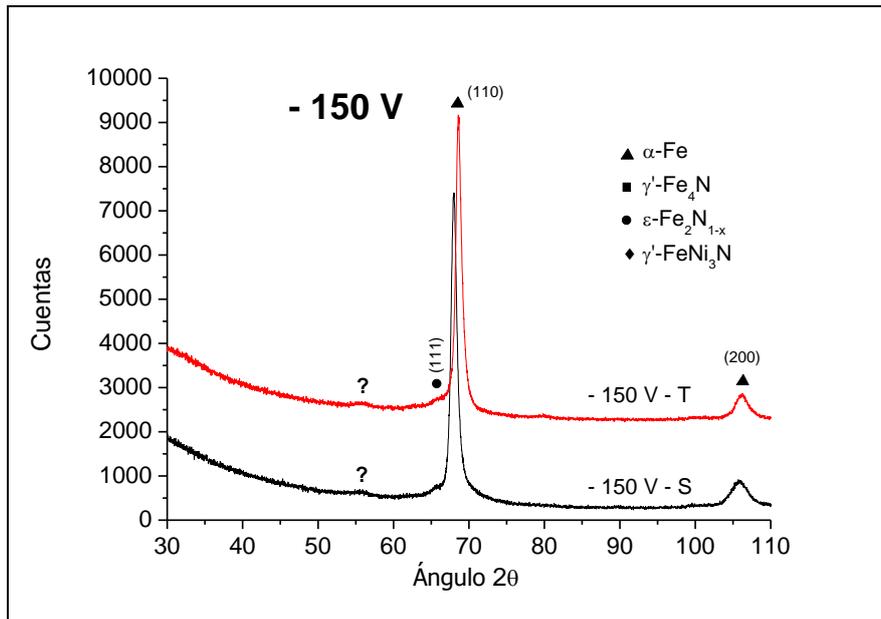


Figura 6.18. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas a - 150 V.

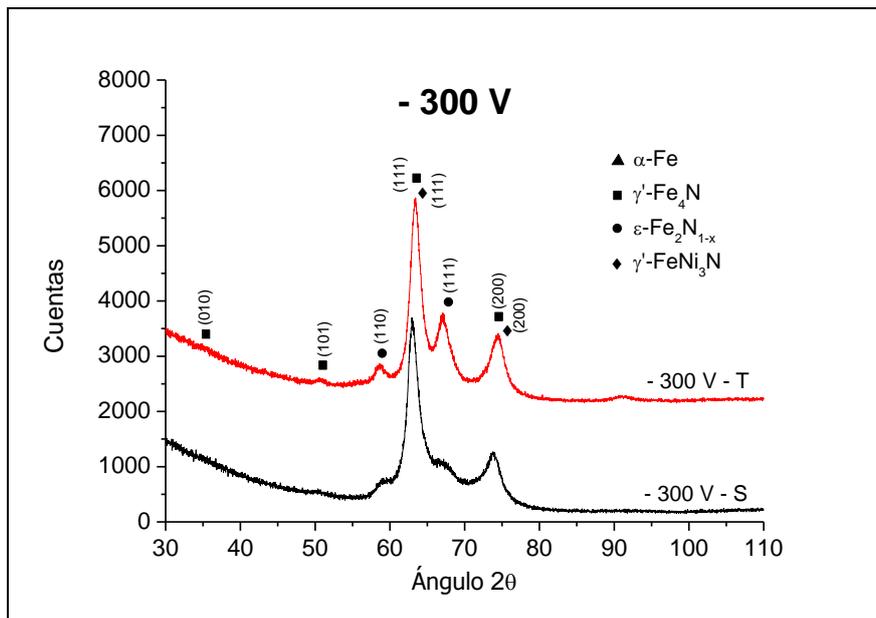


Figura 6.19. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas a - 300 V.

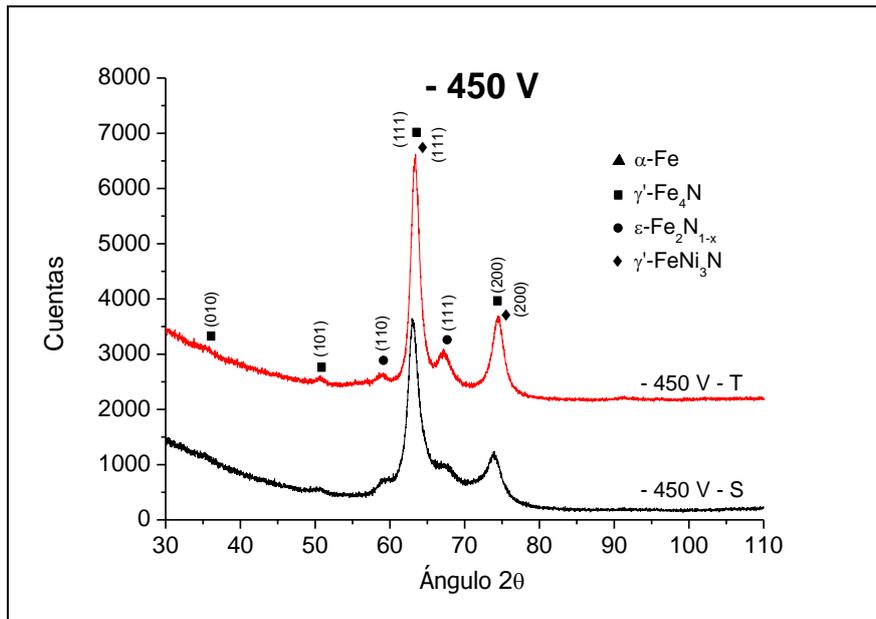


Figura 6.20. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas a - 450 V.

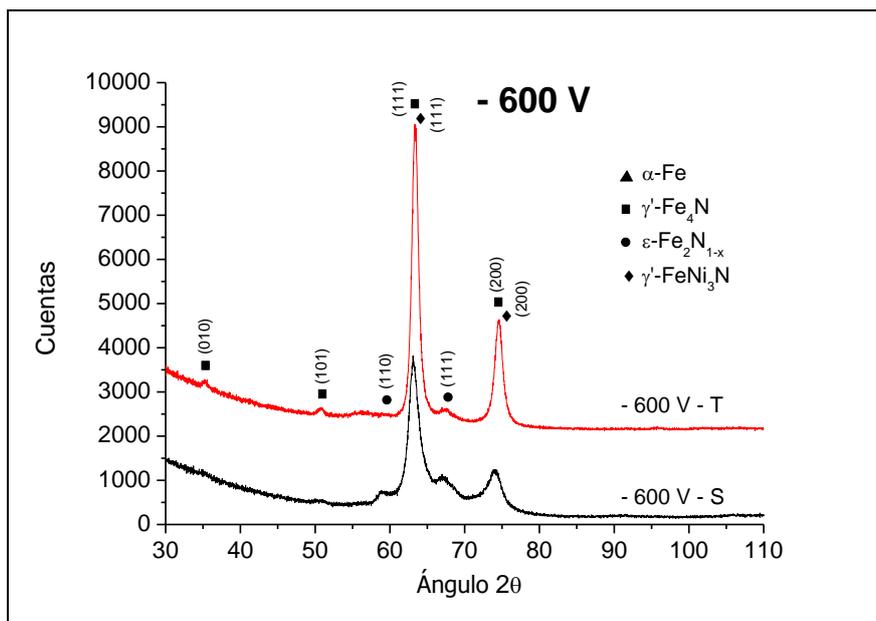


Figura 6.21. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas a - 600 V.

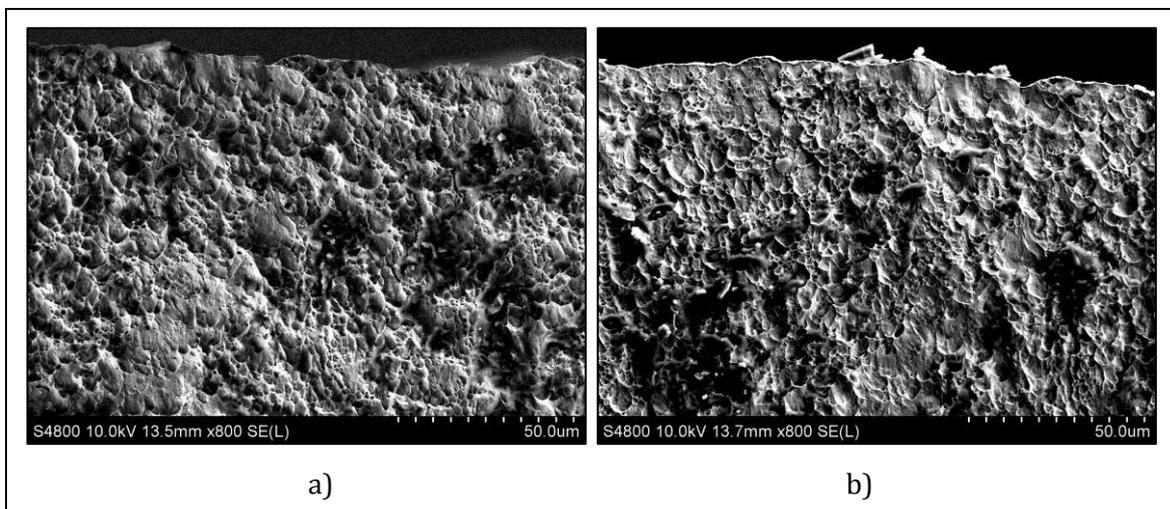
Comparación de las muestras S y T

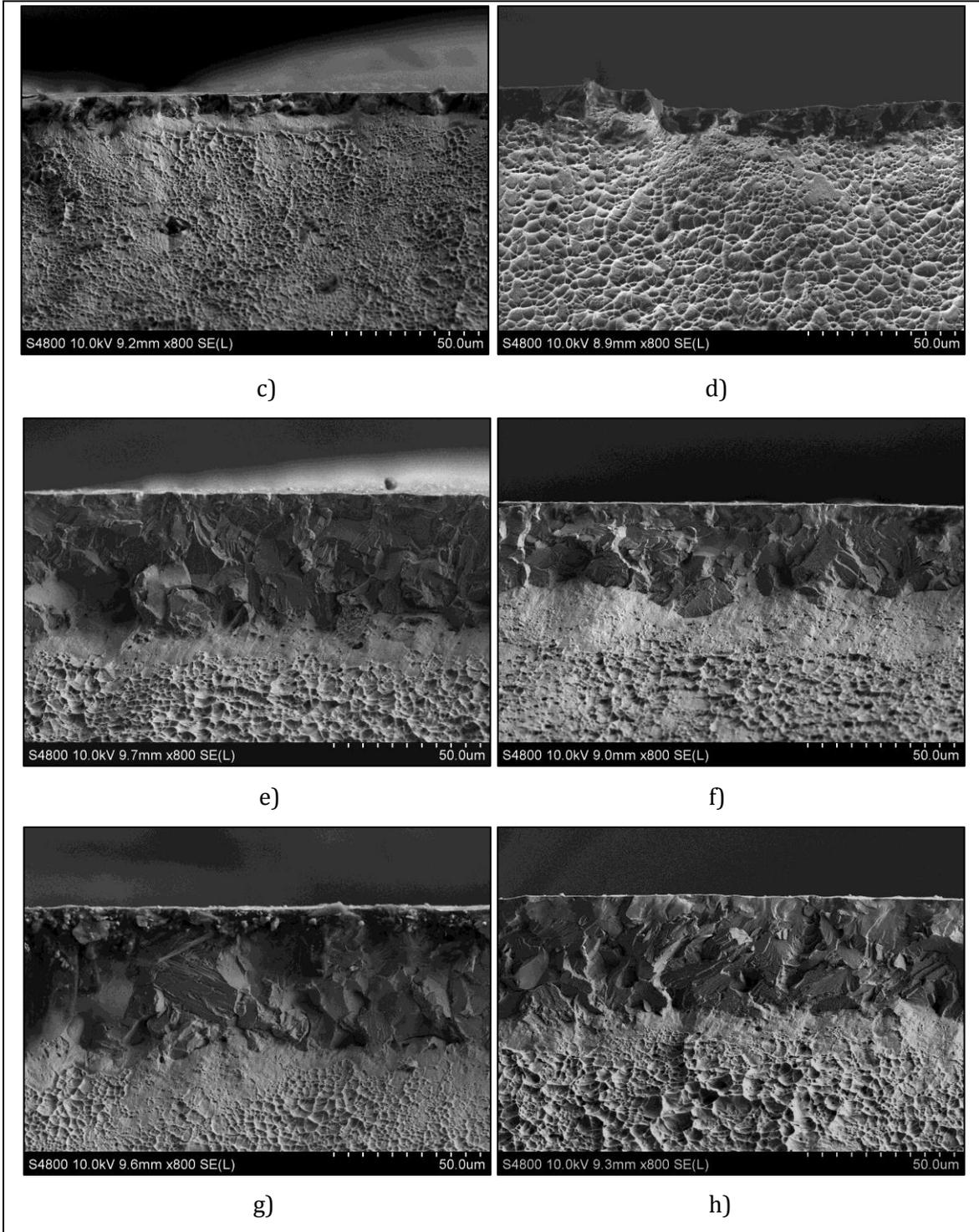
En las Figuras 6.18-6.21 se contrastan los difractogramas de las muestras S y T tratadas a cada valor de bias. Al comparar sus resultados se observa, como rasgo común, la poca efectividad de la nitruración al emplear valores de bias de - 150 V, ya que a través de los análisis de difracción de rayos X sólo se ha detectado una

señal mínima de presencia de fase ϵ . Corroboran así los resultados de GDOES, que ya mostraban una cantidad mínima de nitrógeno difundida a lo largo del sustrato. Al comparar las muestras S y T de los procesos realizados a mayores voltajes, es común el predominio de γ' -Fe₄N como la principal fase obtenida, pero se advierten diferencias en la forma en la que evoluciona la presencia de fases ϵ -Fe₂N_{1-x}, fenómeno que será abordado después en el apartado de discusión.

6.4.2 Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

En la Figura 6.22 se muestran las micrografías que corresponden a las secciones transversales de las muestras de referencia y los especímenes nitrurados. Los materiales sin nitrurar, tanto en el estado de solubilización como en el de envejecimiento por precipitación, muestran una fractura dúctil. Tras ser sometidas a los procesos de nitruración, en las muestras tratadas se observa la aparición de una banda cuya tipología de fractura se corresponde con la de un comportamiento frágil (clivaje). El espesor de dicha banda corresponde al de la zona de difusión de nitrógeno obtenida mediante las medidas de GDOES. En las micrografías correspondientes a las muestras nitruradas con bias de - 300 V y - 450 V, entre la zona de nitruración y el material base se distingue una zona de transición dúctil-frágil donde no parece predominar ninguno de los dos comportamientos. Como ocurría en el estudio referente a la presión del proceso, tampoco en estos casos es observable capa blanca en la superficie de las muestras de acero maraging.





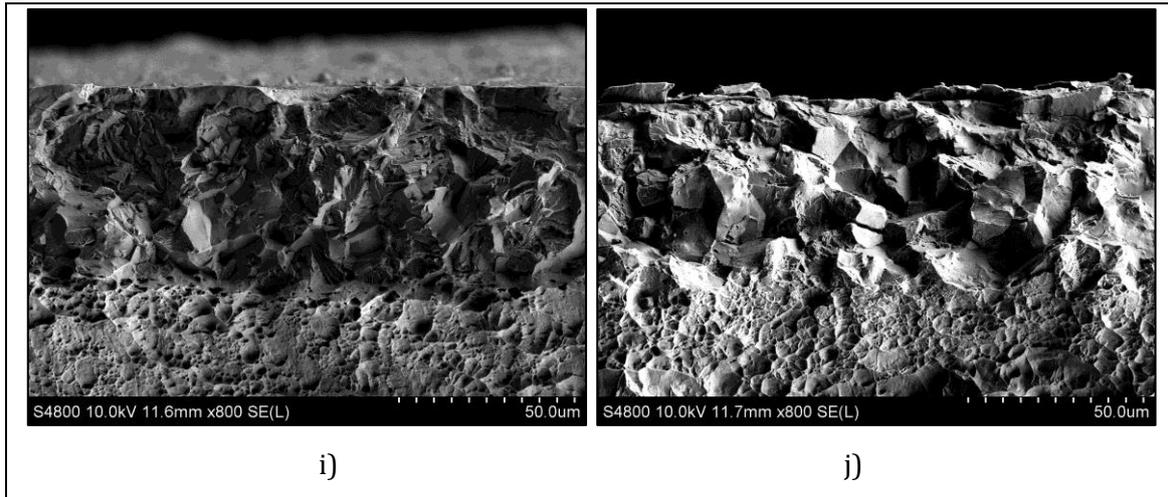


Figura 6.22. Secciones transversales de fractura de los materiales de referencia y nitrurados. a) Referencia S; b) referencia T; c) 150V-S; d) 150V-T; e) 300V-S; f) 300V-T; g) 450V-S; h) 450-T; i) 600-S; j) 600V-T.

6.5 Topografía superficial

En la Tabla 6.4 se recogen los valores medidos referentes a los parámetros de rugosidad R_a , R_q , R_z y R_t de las muestras de acero maraging S y T antes y después de ser nitruradas. Se aprecia un evidente incremento de la rugosidad a medida que se aumenta el bias aplicado sobre las muestras. Es notorio también que los valores de rugosidad media y rugosidad cuadrática media de las muestras S son en todos los casos más elevados que los de las muestras T. Los valores de R_a de partida para los materiales de referencia se sitúan por debajo de los 10 nm, alcanzado los 92 nm para los especímenes 150V-S, 229 nm para 300V-S, 243 nm para 450V-S y 284 nm para 600V-S. Por su parte, para el caso de las muestras previamente envejecidas se llega a los 50 nm para 150V-T, 198 nm para 300V-T, 209 nm para 450V-T y 221 nm para 600V-T. El aumento de rugosidad es particularmente pequeño para las muestras sometidas a potenciales de -150 V, considerablemente menor que al emplear mayor voltajes por efecto de la menor tasa de *sputtering*.

Tabla 6.4. Parámetros de rugosidad Ra, Rq, Rz y Rt de las muestras de referencia y nitruradas.

Muestras	Ra (nm)	Rq (nm)	Rz (μm)	Rt (μm)
Referencia - S	8 ± 1	10 ± 2	$0,37 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,11$
Referencia - T	7 ± 1	10 ± 1	$0,35 \pm 0,03$	$0,68 \pm 0,09$
- 150 V - S	92 ± 13	127 ± 16	$1,42 \pm 0,07$	$1,63 \pm 0,10$
- 150 V - T	50 ± 9	84 ± 20	$1,83 \pm 0,28$	$2,63 \pm 0,59$
- 300 V - S	229 ± 3	290 ± 4	$2,38 \pm 0,05$	$2,65 \pm 0,15$
- 300 V - T	198 ± 5	252 ± 7	$2,20 \pm 0,09$	$2,49 \pm 0,23$
- 450 V - S	243 ± 2	308 ± 3	$2,46 \pm 0,09$	$2,75 \pm 0,13$
- 450 V - T	209 ± 1	265 ± 2	$2,26 \pm 0,06$	$2,58 \pm 0,12$
- 600 V - S	284 ± 3	358 ± 3	$2,78 \pm 0,08$	$3,31 \pm 0,21$
- 600 V - T	221 ± 2	281 ± 2	$2,32 \pm 0,08$	$2,59 \pm 0,10$

En la Figura 6.23 se observa de forma gráfica la evolución de los valores de rugosidad media a medida que se incrementa el potencial aplicado.

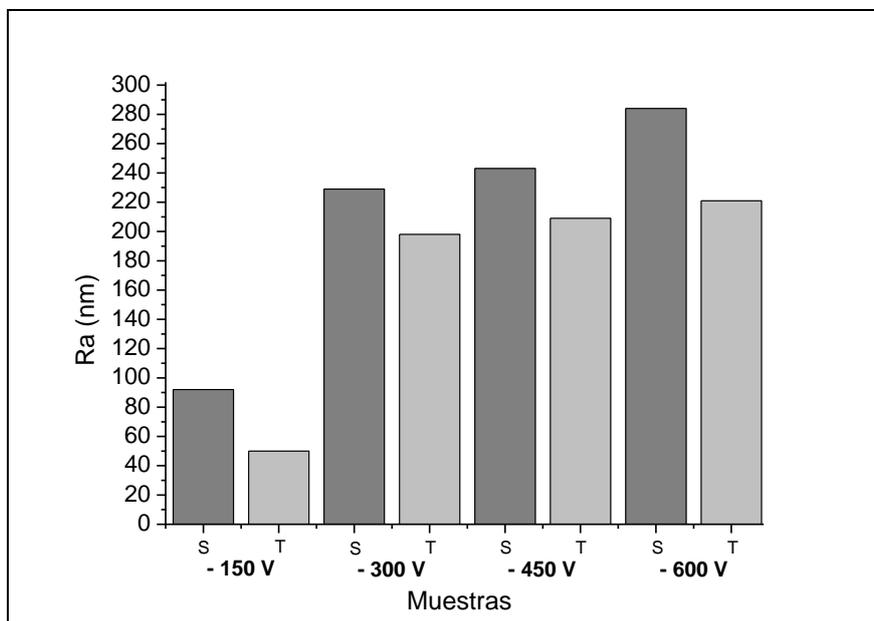


Figura 6.23. Evolución del parámetro de Ra con el bias.

6.6 Ensayos tribológicos

En la Tabla 6.5 se muestran las tasas de desgaste y los valores del coeficiente de fricción obtenidos a partir de los ensayos tribológicos en los que se han puesto en contacto deslizante contrapartes de alúmina con probetas de material sin nitrurar y nitrurado para comparar la respuesta de cada uno.

En cuanto al coeficiente de fricción, apenas hay diferencias entre los resultados obtenidos, situados en valores en torno a 0,7 tanto para los de referencia como para las nitruraciones, observándose tan solo un valor ligeramente mayor, de 0,78, para la muestra 300V-T.

Gráficamente, en la Figura 6.24 se pone de manifiesto que la resistencia al desgaste mejora de forma muy significativa gracias al tratamiento de nitruración, reduciéndose en un orden de magnitud la tasa de desgaste en el caso de las muestras inicialmente envejecidas y en dos órdenes si la comparativa es con el material en estado solubilizado. La mejora más discreta se ha producido al emplear - 150 V. Entre el resto de especímenes las diferencias son mínimas, aunque la cuantía del desgaste ha sido ligeramente menor en los especímenes nitrurados a valores de - 300 V y - 450 V que con - 600 V. Comparando las muestras S y T, a potenciales de - 150 V, - 450 V y - 600 V el desgaste ha sido mayor en la superficie de las muestras S. A - 300 V los datos son prácticamente idénticos para ambas ($9,76 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}$ para la muestra S y $1,00 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}$ para la T).

Tabla 6.5. Valores del coeficiente de desgaste k y su desviación y coeficiente de fricción de los materiales de referencia S y T y las muestras nitruradas.

Procesos	Coeficiente de desgaste k ($m^3 \times N^{-1} \times m^{-1}$)	σ ($m^3 \times N^{-1} \times m^{-1}$)	CoF
Referencia S	162×10^{-14}	$18,0 \times 10^{-14}$	0,68
Referencia T	$38,1 \times 10^{-14}$	$31,1 \times 10^{-14}$	0,73
- 150 V - S	$6,70 \times 10^{-14}$	$2,76 \times 10^{-14}$	0,61
- 150 V - T	$3,54 \times 10^{-14}$	$0,42 \times 10^{-14}$	0,67
- 300 V - S	$0,98 \times 10^{-14}$	$0,01 \times 10^{-14}$	0,63
- 300 V - T	$1,00 \times 10^{-14}$	$0,02 \times 10^{-14}$	0,78
- 450 V - S	$1,46 \times 10^{-14}$	$0,40 \times 10^{-14}$	0,66
- 450 V - T	$0,96 \times 10^{-14}$	$0,06 \times 10^{-14}$	0,65
- 600 V - S	$2,11 \times 10^{-14}$	$1,30 \times 10^{-14}$	0,60
- 600 V - T	$1,43 \times 10^{-14}$	$0,29 \times 10^{-14}$	0,63

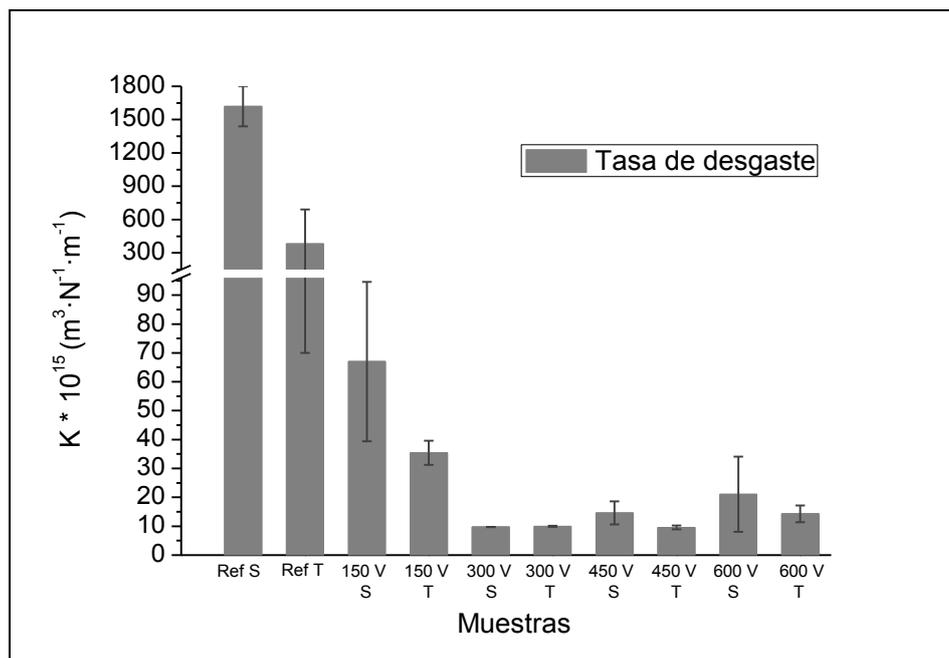


Figura 6.24. Tasa de desgaste de los aceros de referencia y muestras nitruradas.

6.7 Ensayos de corrosión

En las Figuras 6.25 y 6.26 se muestran las curvas de polarización obtenidas a partir de los ensayos potenciodinámicos realizados sobre el conjunto de muestras

nitruradas. Al igual que se observaba en el capítulo 5, la nitruración mejora las propiedades a corrosión del material, tanto en estado solubilizado como envejecido. En la Tabla 6.6 se recogen los valores de los potenciales de corrosión y picadura, así como los valores de intensidad de ambos.

Las muestras S experimentan tras la nitruración la aparición de una capa protectora que dota a la superficie de mecanismos de protección, presentando tramos de pasividad o pseudo-pasividad en la rama anódica de las gráficas que desembocan en la aparición de daños originados por picaduras. El valor del potencial de corrosión aumenta desde los -396 V del acero de referencia hasta los -151 V para 150V-S, -99 V para 300V-S, -93 V para 450V-S y -181 V para 600V-S. Se observa una mejora gradual del comportamiento a corrosión en medio salino conforme aumenta el bias, tendencia que sólo deja de cumplirse para la muestra 450V-S. Los valores de potencial de picadura son de 140 V para 150V-S, 565 V para 300V-S, baja hasta 257 V para 450V-S y asciende de nuevo hasta 743 V al aplicar un bias de -600 V.

Por su parte, la nitruración de muestras previamente envejecidas a diferentes valores de bias supone una mejora en todos los casos, aunque la muestra 150V-T, a diferencia del resto, no experimenta un cambio en su mecanismo de corrosión, que continúa siendo de tipo uniforme. El resto de especímenes, al igual que se observaba en las muestras S, desarrollan mecanismos de protección basados en la formación de una capa pasiva que, al producirse un incremento notable del potencial inducido sobre su superficie, desemboca en la aparición de corrosión por picaduras. Mientras que la muestra de referencia presenta un valor de potencial de corrosión de -408 V, el de las nitruradas se sitúa en -289 V para 150V-T, -71 V para 300V-T, -74 V para 450V-T y -67 V correspondiente a la muestra 600V-T. Dejando de lado el resultado de 150V-T, el resto de muestras han presentado diferencias pequeñas entre sí. Sus valores de potencial de picadura y corriente de picadura son, respectivamente: para la muestra 300V-T, 632 V y 233 nA/cm²; para 450V-T 774 V y 206 nA/cm² y para la muestra 600V-T, 677 V y 736 nA/cm².

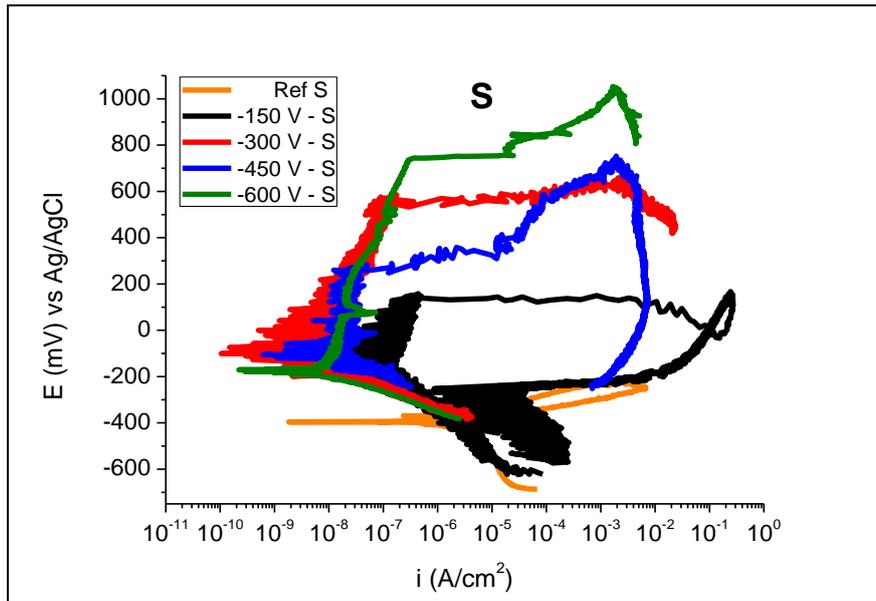


Figura 6.25. Curvas de polarización del material de referencia y las muestras nitruradas S.

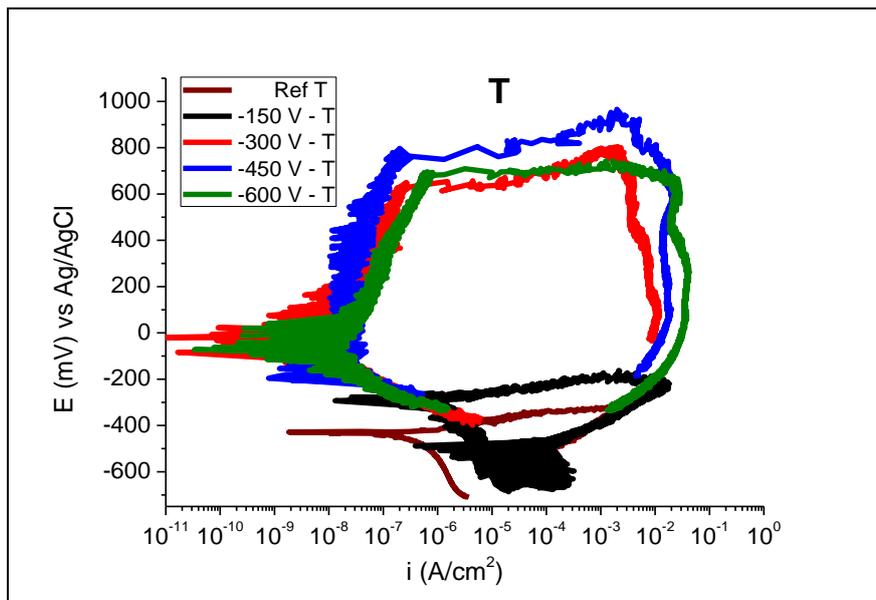


Figura 6.26. Curvas de polarización del material de referencia y las muestras nitruradas T.

Tabla 6.6. Valores del potencial de corrosión (E_{cor}), intensidad de corrosión (i_{cor}), potencial de picadura (E_{pic}) e intensidad de picadura (i_{pic}) de los materiales de referencia y las muestras nitruradas a cada valor de bias.

Procesos	E_{cor} (mV) vs Ag/AgCl	i_{cor} (A/cm ²) × 10 ⁹	E_{pic} (mV) vs Ag/AgCl	i_{pic} (A/cm ²) × 10 ⁹
Referencia S	- 396	272,0	-	-
Referencia T	- 408	42,1	-	-
- 150 V - S	- 151	3,28	140	390
- 150 V - T	- 289	1460	-	-
- 300 V - S	- 99	2,93	565	123
- 300 V - T	- 71	3,31	632	233
- 450 V - S	- 93	4,18	257	33
- 450 V - T	- 74	6,61	774	206
- 600 V - S	- 181	5,45	743	323
- 600 V - T	- 67	5,23	677	736

En las Figuras 6.27-6.30 se comparan las muestras S y T a cada condición operativa de proceso. La muestra 150V-S presenta un comportamiento a corrosión sensiblemente mejor que la T, hecho que se invierte a - 450 V. Por su parte, el comportamiento de las muestras S y T es similar a - 300 V y a - 600 V.

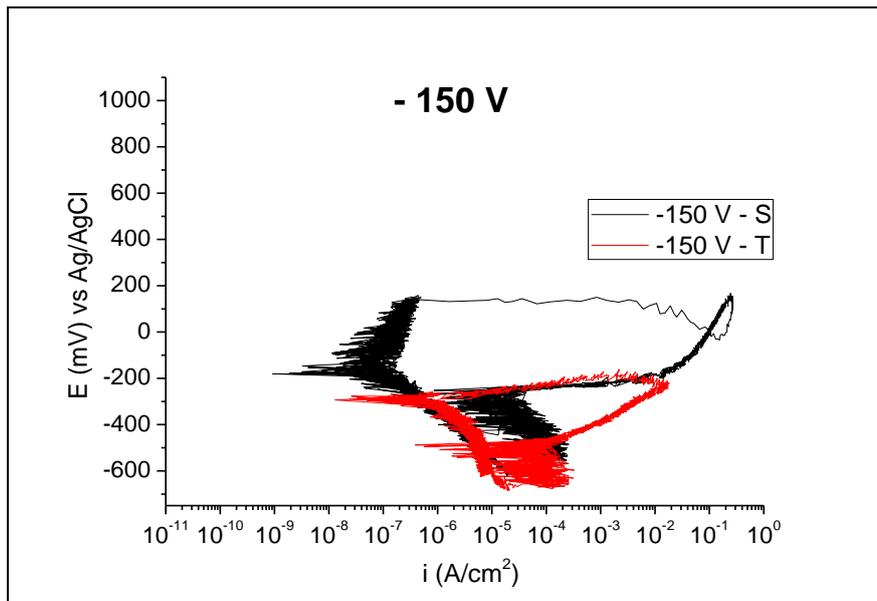


Figura 6.27. Curvas de polarización de las muestras S y T nitruradas a - 150 V.

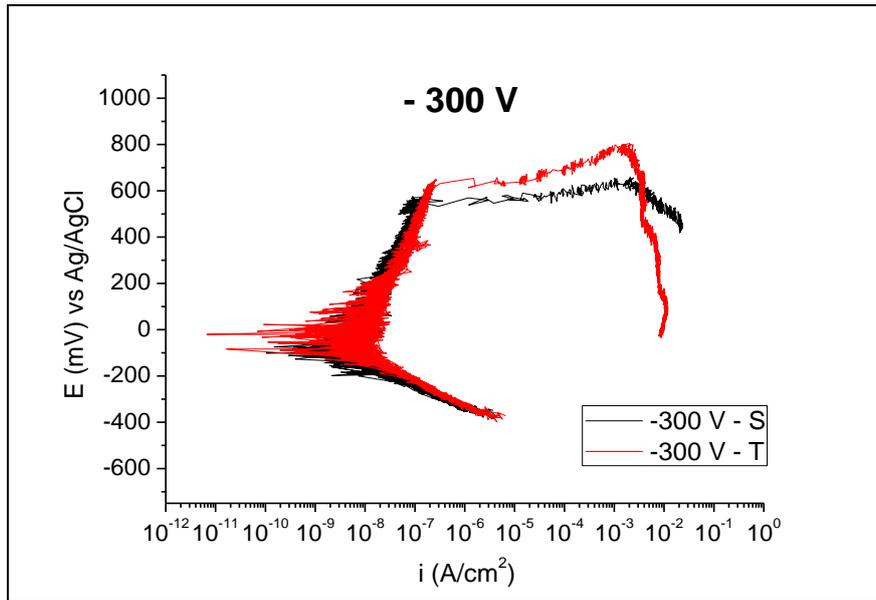


Figura 6.28. Curvas de polarización de las muestras S y T nitruradas a - 300 V.

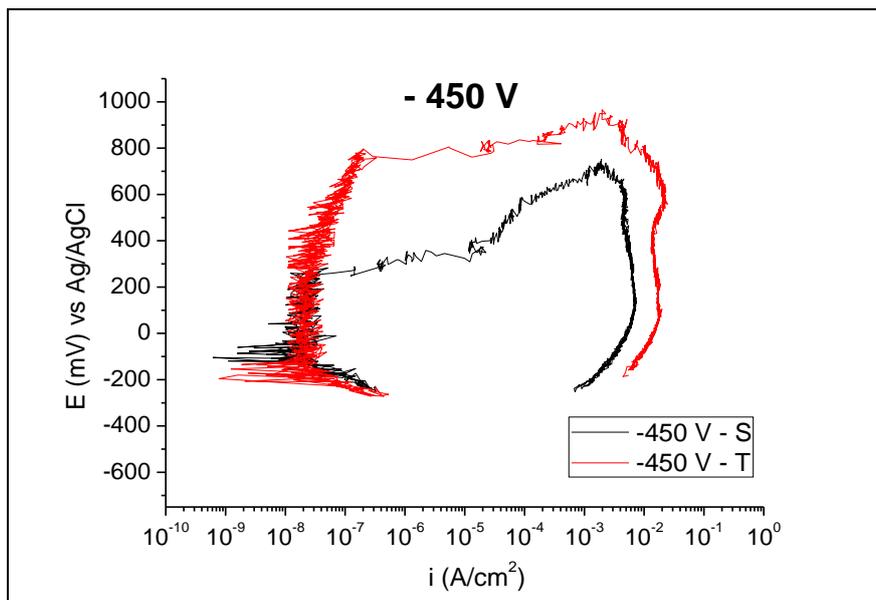


Figura 6.29. Curvas de polarización de las muestras S y T nitruradas a - 450 V.

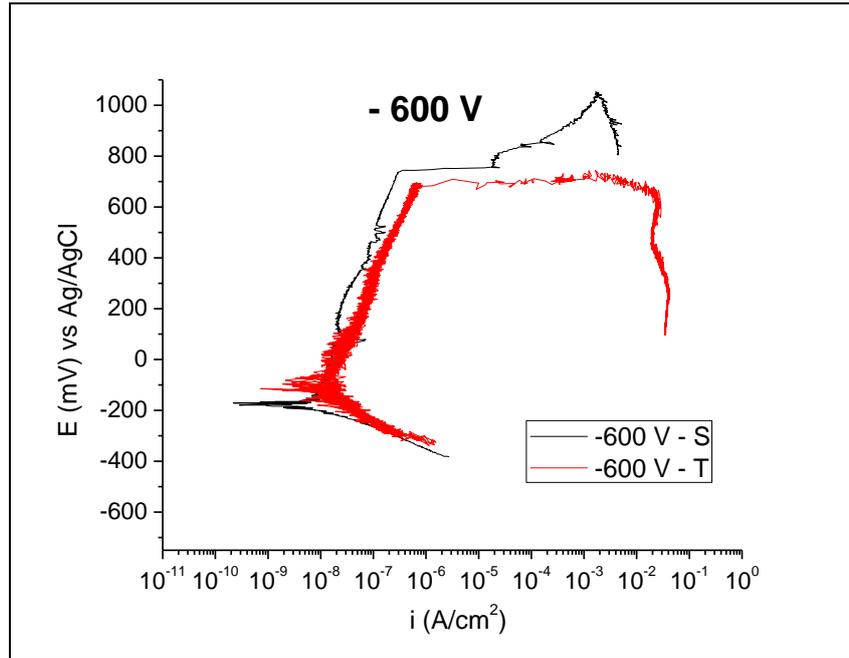


Figura 6.30. Curvas de polarización de las muestras S y T nitruradas a -600 V .

6.8 Discusión y selección de parámetros

La intención del estudio desarrollado en el presente capítulo es la de encontrar el valor o rango de valores de bias óptimos para la realización de los tratamientos de nitruración y envejecimiento simultáneo que se llevarán a cabo en el capítulo 7. En este sentido, se han valorado e interrelacionado cada uno de los resultados obtenidos en la caracterización de muestras en estado solubilizado y envejecido. Antes de entrar al detalle de la discusión de los resultados, es necesario señalar que la aplicación de diferentes valores de bias ha supuesto diferencias de temperatura importantes en los tratamientos, que ha de ser tenida en cuenta para una adecuada valoración de los resultados (Tabla 6.7).

Tabla 6.7. Temperatura máxima alcanzada durante la nitruración en función del valor de bias empleado.

Bias (V)	Temperatura (°C)
- 150	422 ± 3
- 300	456 ± 2
- 450	472 ± 3
- 600	501 ± 2

A través del análisis de los perfiles de difusión, se ha observado la fuerte influencia que ejerce el voltaje aplicado sobre los especímenes durante los tratamientos. Dentro del rango estudiado, de - 150 V a - 600 V, la profundidad de la capa de difusión crece conforme lo hace el bias. Cabe recordar que el acero maraging en estado envejecido posee un coeficiente de difusión de nitrógeno menor que el acero en estado solubilizado, lo cual explica las diferencias en la profundidad de la zona de difusión y la diferencia en la concentración superficial de nitrógeno. Esto hace que las diferencias en el espesor del perfil de difusión sean especialmente notorias en las muestras S empleando valores de bias comprendidos entre - 300 V y - 600 V, mientras que en las muestras T las diferencias son menores.

Llaman la atención los pobres resultados obtenidos a - 150 V, cuyos perfiles de difusión quedan lejos de los obtenidos para el resto de muestras. Estos evidencian que tanto la temperatura como la intensidad del bombardeo derivado de la aplicación del bias son determinantes y precisan de un valor mínimo para que la difusión pueda producirse en el material de forma efectiva.

La temperatura de los tratamientos es en todo caso el parámetro crítico que ha de considerarse para valorar la viabilidad de los tratamientos simultáneos de envejecimiento y nitruración. Atendiendo a este parámetro, puede observarse que a - 150 V y - 300 V el valor de dureza base de las muestras S queda notablemente por debajo de dureza de las muestras previamente envejecidas (52-53 HRC). Para 150V-S la dureza no llega a los 49 HRC y para 300V-S apenas sobrepasa los 50 HRC. Estos datos indican que el proceso de envejecimiento no ha llegado a ser

completado, sugiriéndose una precipitación parcial de compuestos intermetálicos. Por otro lado, no se ha observado pérdida de dureza base en ninguna de las muestras T, con especial atención puesta en aquéllas probetas sometidas a las temperaturas de tratamiento más altas (450V-T y 600V-T), hecho que en principio vendría a descartar un sobreenviejamiento del material, efecto indeseable del que se derivaría no sólo una pérdida de dureza más o menos importante, sino un notable descenso de su tenacidad de fractura.

Las nitruraciones han inducido un importante endurecimiento superficial, salvo en los tratamientos efectuados a -150 V, que paradójicamente han derivado en una sensible pérdida de dureza, tanto para el material inicialmente en estado solubilizado como para el envejecido. No se han podido determinar las causas de esta merma en la dureza superficial de ambos especímenes, que podría estar relacionada con la presencia de una fase cristalina encontrada a 55° que no ha podido ser identificada. Por el contrario, los tratamientos realizados a valores de bias de -300 V, -450 V y -600 V han dado lugar a perfiles de dureza cuyo alcance en profundidad es consistente con los datos obtenidos mediante GDOES. Por separado y dejando de lado el proceso a -150 V, las diferencias en los valores de microdureza entre las muestras S por una parte, y T por otro lado, son poco importantes. A pesar de ello, para las muestras S se aprecia un cierto incremento de dureza superficial con el bias, mientras que la tendencia es justo la contraria para las muestras T. En cambio, sí resulta significativo que se observen mayores valores de microdureza al comparar muestras S y T tratadas en iguales condiciones de proceso.

La microestructura superficial de las muestras nitruradas, estudiada mediante GIXRD, revela la naturaleza de las fases formadas en las probetas sometidas a los tratamientos de nitruración. Como ya se ha mencionado, los tratamientos a -150 V constatan una mínima presencia de fases nitruradas, deduciéndose de los difractogramas una cierta distorsión de la red causada por el nitrógeno intersticial introducido en la superficie –evidenciado por el ensanchamiento y desplazamiento de los picos relativos al sustrato–.

En el resto de muestras, las nitruradas a -300 V , -450 V y -600 V , destaca el predominio de nitruros de hierro γ' -Fe₄N, así como fases ε -Fe₂N_{1-x}. En las muestras envejecidas, la presencia de fases ε disminuye al aumentar el valor del bias, debido a que aumenta también la temperatura, de conformidad a lo reportado en la bibliografía, donde se ratifica que las fases γ' son más estables termodinámicamente que las ε cuando la temperatura aumenta en un rango de 450°C a 500°C [BAS08, LEI97, HUT92, VRE92]. Sin embargo, esta tendencia no se observa en los especímenes que partían de un estado de solubilización, a los que las diferentes temperaturas de proceso inducen a distintos estadios de maduración. Las muestras S presentan patrones de difracción muy similares en el rango de -300 V a -600 V , pero muestran una leve tendencia por la que, a medida que aumenta el bias (la temperatura), aumenta ligeramente la proporción de fase ε respecto a γ' , en aparente contradicción con el comportamiento esperado y que sí siguen las muestras T. Para explicar dicho fenómeno, cabe apuntar al hecho de que las muestras S poseen un mayor coeficiente de difusión de nitrógeno que las muestras T. Esto podría provocar la formación de una subcapa de nitruros de tipo ε -a mayor profundidad que la que se encontraría en las muestras T-, mientras que en la parte más superficial habría mayor proporción de fases γ' . El efecto del *sputtering* subrayaría la diferencia de proporción de fases en ambas muestras, ya que el aumento de bias eliminaría la capa más superficial; más rica en fase γ' en las muestras S y preferentemente ε en las muestras T [COR03, BAR96, CHI95, ZAM95, SUN91].

La caracterización de la microestructura de las muestras nitruradas se ha completado con el análisis microscópico de las secciones de fractura de la superficie de las muestras, en las que se aprecia de forma visual muy claramente el cambio en la morfología de la zona nitrurada con respecto al material base. Mientras que es fácilmente reconocible la estructura martensítica del sustrato, que ha sufrido una rotura de tipo dúctil, en la zona de difusión se observa una fractura frágil debido a la presencia de fases nitruradas. No se evidencia la presencia de capa blanca en la superficie de ninguno de los especímenes.

Se ha producido un incremento de la rugosidad de partida de las muestras S y T como efecto de los procesos de nitruración. El aumento de la rugosidad es tanto mayor cuanto más elevado es el valor de voltaje aplicado como causa de un mayor bombardeo, y siempre superior en las muestras S que en las T, circunstancia ya explicada en el apartado de discusión del capítulo anterior.

Con respecto a la evaluación del comportamiento tribológico de los diferentes sistemas, los tratamientos de nitruración han supuesto una importante mejora de la resistencia al desgaste de los especímenes. Las muestras previamente envejecidas han presentado un coeficiente de desgaste un orden de magnitud inferior respecto al material sin nitrurar, mientras que el acero en estado solubilizado ha llegado a valores de resistencia al desgaste similares, cuya tasa de desgaste ha disminuido en dos órdenes de magnitud respecto al material de partida. Las muestras nitruradas aplicando un bias de -150 V son las que mayor tasa de desgaste han mostrado, mientras que entre el resto de especímenes las diferencias observadas son poco significativas. Estos datos suponen un excelente resultado, ya que la resistencia al desgaste es una de las principales desventajas de los aceros maraging desde el punto de vista técnico, por lo que una mejora a este respecto y situarlo cerca del nivel de resistencia de otros aceros de herramientas abre enormemente el potencial práctico para extender su uso. Además, se ha conseguido incrementar la resistencia del material en estado solubilizado hasta alcanzar una tasa de desgaste similar al del acero previamente envejecido, lo que constituye un éxito desde el punto de vista de la consecución de un tratamiento de envejecimiento y nitruración simultáneo compatible con procesos a nivel industrial.

Asimismo, se ha producido una mejora muy notable de la resistencia a la corrosión como consecuencia de la nitruración en plasma. Tanto los materiales en estado solubilizado como envejecido han experimentado un incremento en sus valores de potencial de corrosión en medio salino, convirtiéndose en materiales más inertes desde el punto de vista químico. Las muestras 150V-S y 150V-T son las que han experimentado una mejora más discreta. En ellas, a partir de las curvas de

polarización se observa que, al igual que los materiales S y T de referencia, presentan un mecanismo de corrosión uniforme en los ensayos potenciodinámicos. Sin embargo, se aprecia un cambio en el comportamiento del resto de especímenes relacionado con la aparición de una capa protectora de nitruros en la superficie. En el caso de las muestras T se observa una respuesta muy similar para las muestras 300V-T, 450V-T y 600V-T. Todas ellas presentan un tramo pasivo o pseudo-pasivo en la rama anódica hasta que se produce un abrupto incremento de la corriente como consecuencia de un fenómeno de corrosión por picaduras. Por su parte, siguiendo la misma tónica en cuanto al tipo de protección, en las muestras S el material nitrurado a - 600 V posee mayor resistencia a la aparición de corrosión por picaduras, seguida por la muestra 300V-S y tras ella 450V-S.

En este caso, no cabe relacionar de manera directa la formación de fases γ' -Fe₄N y ϵ -Fe₂N_{1-x} con la resistencia a la corrosión de cada uno de los especímenes, habida cuenta de las notables diferencias de temperatura que han existido entre los procesos. La tendencia general parece relacionar un mejor comportamiento a corrosión con temperaturas más elevadas de proceso, que han dado lugar a mayores perfiles de difusión.

Así pues, teniendo en cuenta el conjunto global de resultados, puede descartarse en primera instancia el uso de bajos valores de bias. Tanto el empleo de - 300 V, como especialmente - 150 V, ha dado lugar a un proceso de envejecimiento durante la nitruración incompleto, en vista de la temperatura alcanzada en el proceso y consecuentemente, a los datos de dureza base del material que de partida estaba en estado de solubilización. Además, los perfiles de nitruración resultantes han sido los de menor profundidad. Por su parte, las muestras nitruradas a voltajes de - 600 V han alcanzado una temperatura de 500 °C, mientras que a - 450 V la temperatura ha quedado en 470 °C. Teniendo en cuenta el periodo de envejecimiento del proceso independiente de las muestras T (2 horas) y la duración del proceso de nitruración en plasma (1,5 horas + 0,5 horas de precalentamiento), hay que considerar que el rango de tiempos al que estarán sometidas el conjunto de muestras S y T estará situado entre las 2 y las 4 horas. Teniendo en cuenta estos datos, pueden corroborarse estudios como los

reportados por Pardal *et al.* [PAR05] sobre el modelado de las etapas de endurecimiento por precipitación durante el envejecimiento de acero maraging 300. De sus investigaciones se desprende que la temperatura de 500 °C está muy próxima a la óptima para conseguir, para un rango de tiempos en torno a las dos horas, la más adecuada combinación de propiedades de dureza y tenacidad evitando efectos de sobre-envejecimiento indeseados. Además de alcanzarse dicha temperatura, a - 600 V se han obtenido los perfiles de la zona de difusión de mayor espesor y también los perfiles de microdureza en superficie más prolongados, además de los valores de dureza en superficie más altos para las muestras S, a lo que hay que añadir que a éstas corresponden también los mejores resultados en los ensayos de corrosión.

Por todos estos motivos, se ha seleccionado un valor de bias de - 600 V como parámetro para el estudio de la influencia de la temperatura en el tratamiento simultáneo del acero maraging.

PARTE IV. FASE EXPERIMENTAL (II): ESTUDIO DE LA TEMPERATURA Y EFECTO DEL HIDRÓGENO

En los capítulos 7 y 8 se recoge la segunda fase de la experimentación, en la cual se ha llevado a cabo la investigación principal que aborda esta tesis, que es el estudio de la influencia de la temperatura en los procesos de nitruración y envejecimiento simultáneo del acero maraging de grado 300. Además, se ha abordado la cuestión de cómo afecta la adición de hidrógeno al plasma en este tipo de procesos de nitruración. El papel del hidrógeno ha sido tradicionalmente de gran interés y se le han dedicado múltiples investigaciones, de las cuales se han extraído conclusiones muy diversas en función del tipo de proceso termoquímico concreto y del material tratado.

CAPÍTULO 7. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE NITRURACIÓN ASISTIDA POR ARCO ELÉCTRICO

7.1 Tratamientos

Se ha estudiado el efecto de la temperatura en los procesos de nitruración y envejecimiento simultáneo sobre aceros maraging (grado 300). Para ello se han realizado procesos con valores nominales de temperatura de 450 °C, 475 °C, 500 °C y 515 °C durante 90 minutos. Estas temperaturas y tiempos de nitruración están en el rango de valores compatible tanto de los procesos termoquímicos de esta naturaleza, como de los tratamientos térmicos de envejecimiento aplicables a estos materiales [SHA09, FLO68]. La temperatura de los procesos se ha variado a través de la intensidad aplicada a las resistencias situadas en la parte posterior de la cámara. Dicha temperatura se ha medido de forma indirecta a través de la curva de revenido del acero 100Cr6 (Figura 7.1), detallada en el apartado 3.2 correspondiente al capítulo 3. La elección de los parámetros de presión, relación de gases que conforman el plasma y bias es fruto de la discusión de los resultados obtenida en los capítulos 5 y 6. En la Tabla 7.1 pueden observarse los parámetros de proceso empleados y la temperatura medida a través del 100Cr6 usado como testigo. Al igual que en los procesos anteriores, se ha empleado un bias pulsado a 20 kHz con un ciclo efectivo del 80 % para la polarización de las muestras.

Para la identificación de las muestras se han empleado los valores nominales de temperatura y los términos “S” y “T”, al igual que en los capítulos anteriores.

Tabla 7.1. Parámetros empleados en los procesos de nitruración.

Temperatura medida (°C)	Intensidad Resistencias (A)	Intensidad arcos (A)	Bias (V)	Tiempo (min)	Relación flujo másico Ar:N ₂	Presión (Pa)
452 ± 3	50	85	- 600	90	3:1	1,0
477 ± 2	150					
501 ± 2	350					
512 ± 5	450					

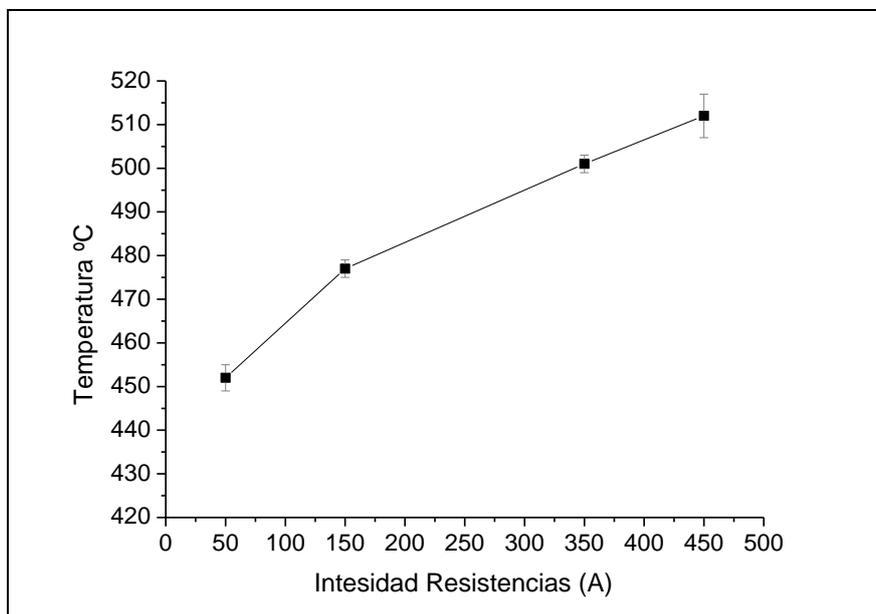


Figura 7.1. Temperatura máxima de las muestras durante los procesos de nitruración.

Antes de introducir las probetas de acero maraging en el reactor se realizó un tratamiento de limpieza con agua desionizada y detergente, y posteriormente, ya en la cámara, una etapa de pre-calentamiento y limpieza iónica descritas en el apartado 5.1.

7.2 Perfiles de composición química

En las Figuras 7.2 y 7.4 puede compararse la evolución de los perfiles de difusión de nitrógeno según la temperatura de proceso para el conjunto de muestras S y T,

respectivamente. En las Figuras 7.6-7.9 se muestran los perfiles de nitrógeno para cada pareja de muestras S y T a cada temperatura.

La profundidad alcanzada en los perfiles de difusión del nitrógeno va desde las 40 micras en los procesos a 450 °C, hasta un máximo de casi 80 micras que pueden observarse a 500 °C para las muestras S. Al aumentar la temperatura de los procesos de nitruración, en general puede observarse un incremento de la profundidad de difusión del nitrógeno, aunque pueden apreciarse ciertas diferencias en el comportamiento de las muestras S y T.

Nitruración de acero maraging S (=solubilizado)

En las muestras S puede observarse un importante incremento del espesor de la zona de nitruración conforme la temperatura aumenta, que va desde las 42 µm a 450 °C, 58 µm a 475 °C, 76 µm a 500 °C y 74 µm a 515 °C. En la evolución de estos perfiles, pueden apreciarse diferencias significativas en la concentración máxima de nitrógeno en superficie, dentro de las primeras 5-10 µm. A 450 °C puede observarse una concentración de nitrógeno del 8 % en masa, sin embargo en el perfil a 475 °C esta concentración se reduce hasta un 6,2 %, apreciándose sin embargo un incremento en la profundidad del perfil de 42 a 58 µm. A 475 °C se observa la menor concentración de nitrógeno superficial de todas las muestras S. A 500 °C la concentración superficial vuelve a crecer, alcanzado el 7,5 %, y también la profundidad del perfil de difusión, alcanzando el valor máximo de 76 µm. A 515 °C el perfil es similar al anterior (74 µm), pero la concentración de nitrógeno es sensiblemente mayor en este caso, de un 9 %.

En la Figura 7.3 puede observarse de forma gráfica el modo en que evolucionan con la temperatura la profundidad del perfil de difusión y la concentración de nitrógeno en superficie.

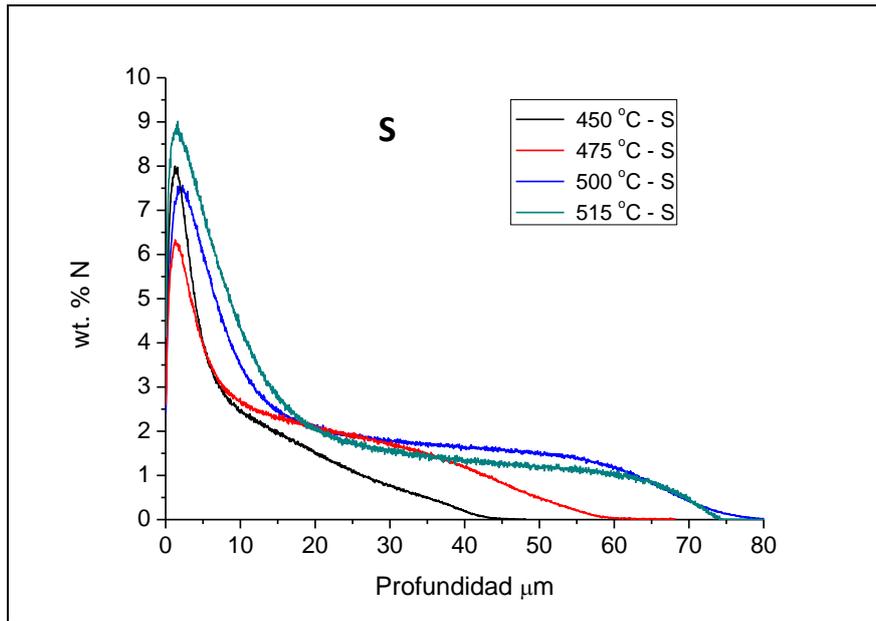


Figura 7.2. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras S a cada temperatura.

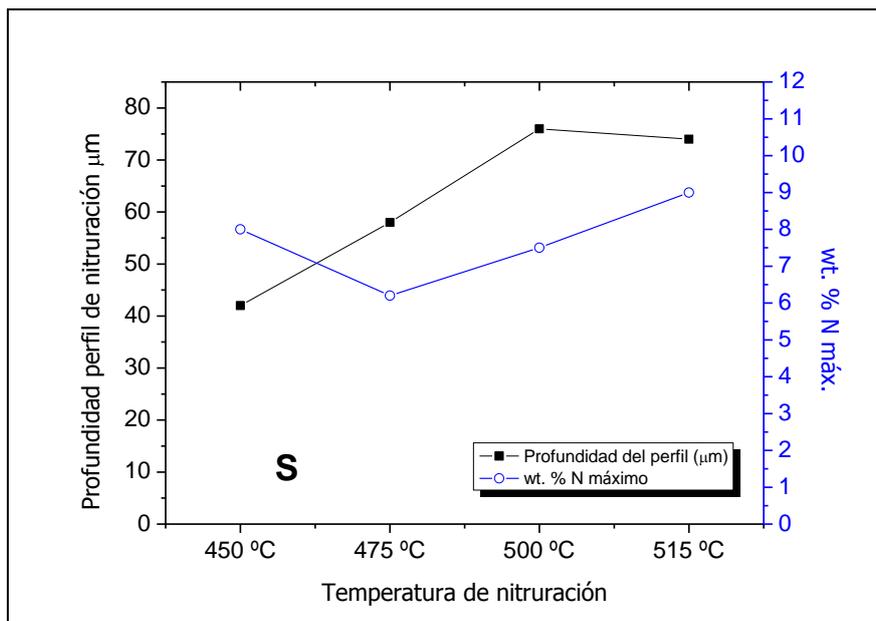


Figura 7.3. Profundidad del perfil de difusión (izda.) y concentración máxima alcanzada (dcha.) de nitrógeno en las muestras S para cada valor de temperatura.

Nitruración de acero maraging T (=tratado térmicamente)

En las muestras T, la difusión del nitrógeno sigue un patrón ligeramente diferente. Salvo en la muestra tratada a 475 °C, que cuenta con una concentración de nitrógeno superficial de un 7%, el contenido máximo en el resto de muestras es

idéntico, y se sitúa en un 9 %. Cabe destacar que la concentración mínima en superficie que se ha encontrado tanto para la muestra S como para la T corresponde al tratamiento a 475 °C. Por su parte, los perfiles de difusión alcanzan las 46 μm a 450 °C y las 60-62 μm para las demás muestras. Mientras que en la muestra tratada a 475 °C se aprecia un menor contenido de nitrógeno a lo largo de todo el perfil, las muestras tratadas a 500 °C y 515 °C prácticamente se solapan entre sí.

La Figura 7.5 muestra gráficamente cómo evolucionan tanto la profundidad del perfil de difusión y la concentración de nitrógeno en superficie con la temperatura.

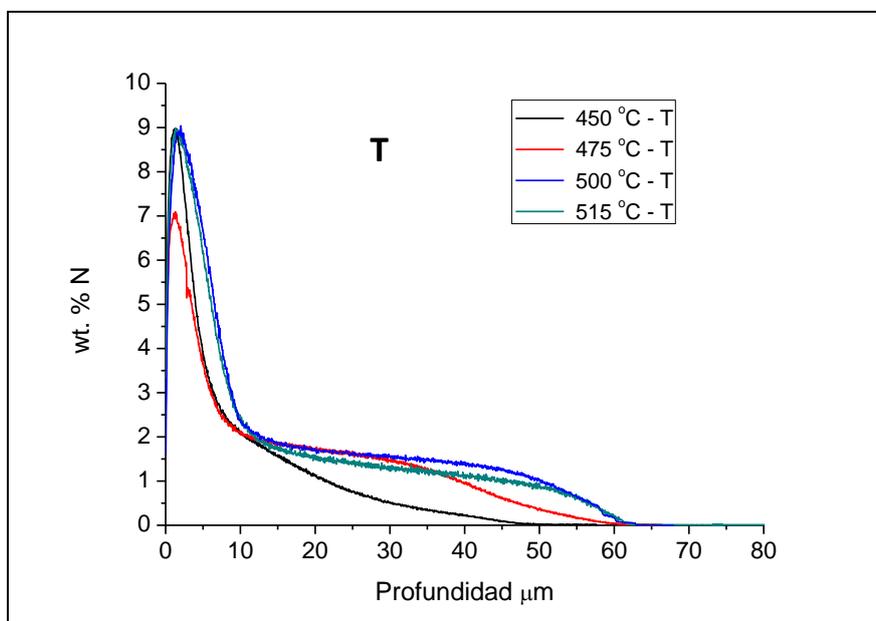


Figura 7.4. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras T a cada temperatura.

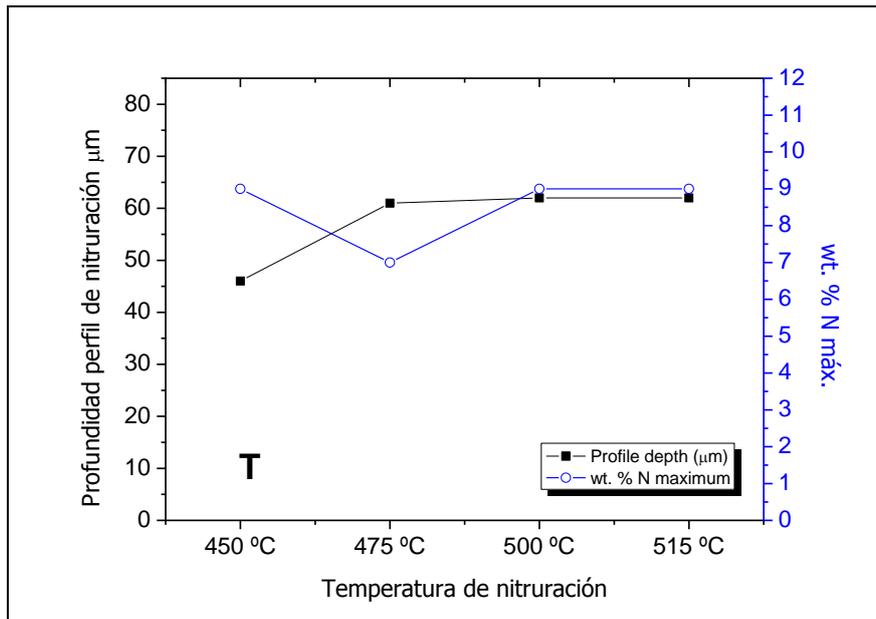


Figura 7.5. Profundidad del perfil de difusión (izda.) y concentración máxima alcanzada (dcha.) de nitrógeno en las muestras S para cada valor de temperatura.

Comparación de las muestras S y T

Comparando los perfiles de nitruración de las muestras S y T, se observa sin excepción que en todos los casos la concentración máxima de nitrógeno en superficie es mayor en las muestras T que en las muestras S, diferencia que varía entre un 0,5 y un 1,5 %.

Por otro lado, puede apreciarse que, mientras a 450 °C y 475 °C la difusión de nitrógeno alcanza profundidades casi idénticas, los perfiles son considerablemente más largos en el caso de las muestras S, algo que puede decirse también para la cantidad total de nitrógeno difundido en el material.

De todos estos resultados se desprende que la difusión de nitrógeno en el material solubilizado se ve más favorecida, mientras que en el acero previamente envejecido se acumula una cantidad ligeramente mayor de nitrógeno en superficie y la difusión de nitrógeno alcanza profundidades menores.

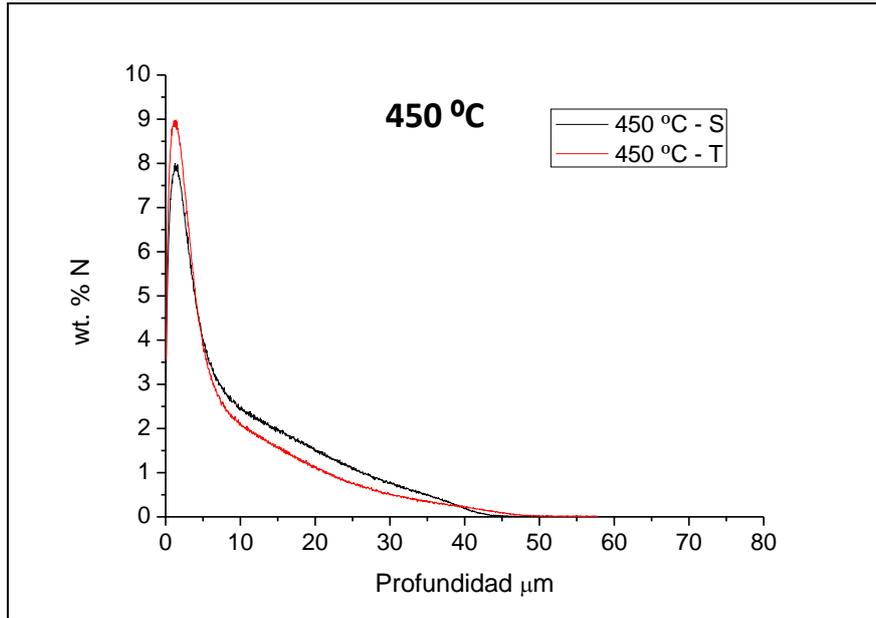


Figura 7.6. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras S y T a 450 °C.

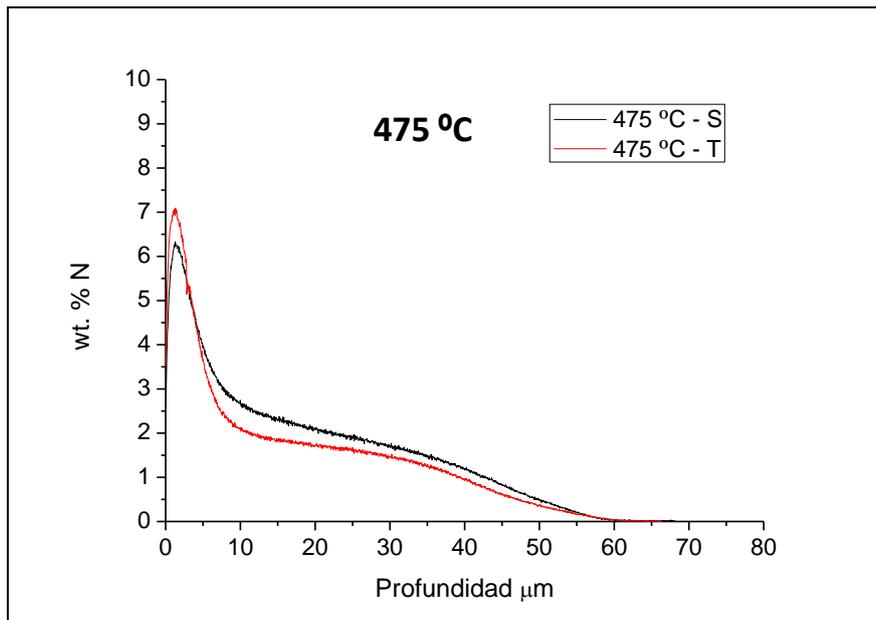


Figura 7.7. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras S y T a 475 °C.

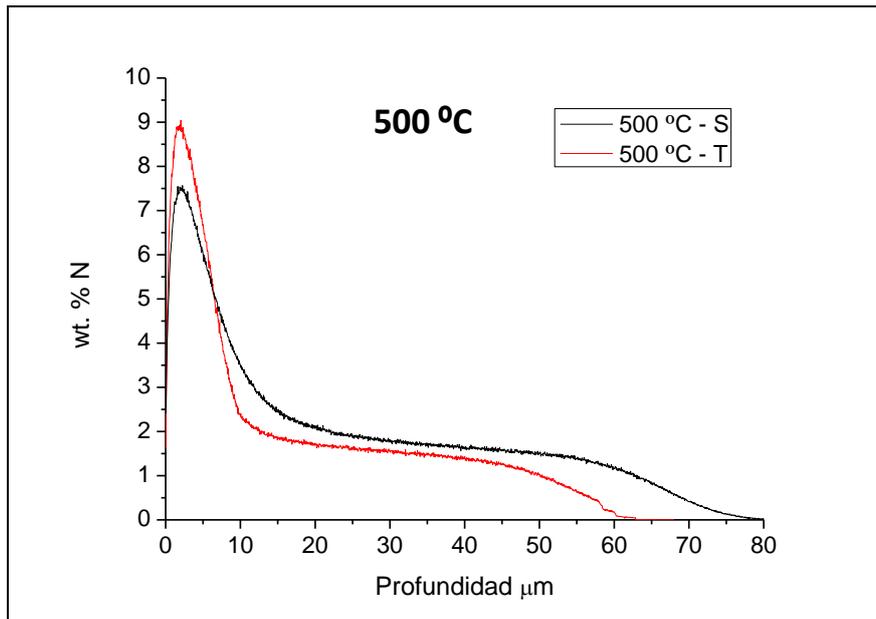


Figura 7.8. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras S y T a 500 °C.

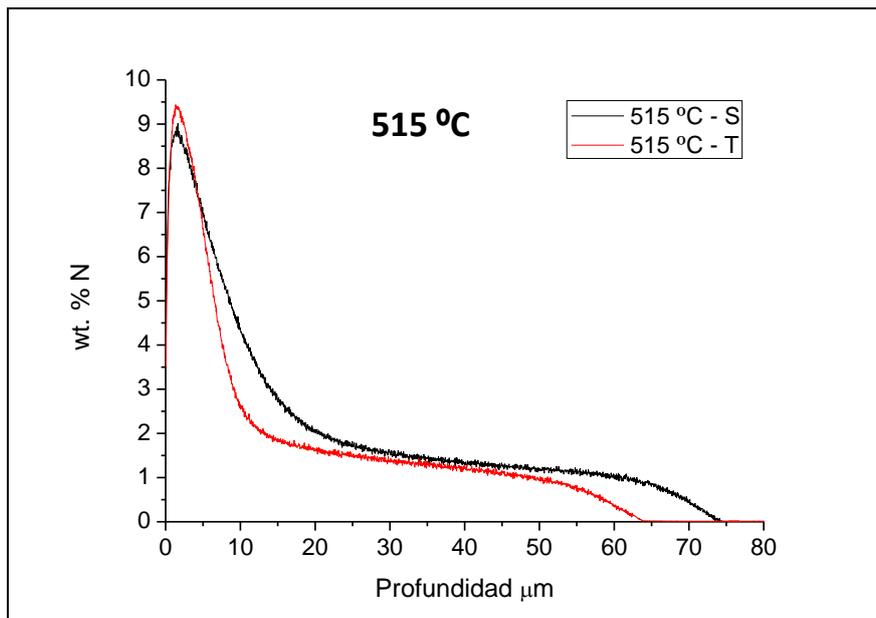


Figura 7.9. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras S y T a 515 °C.

7.3 Dureza

En los subapartados siguientes se detallan las medidas de dureza realizadas. Los valores en escalas Rockwell C y Knoop (50 gramos) sirven como soporte para una

primera evaluación de las propiedades mecánicas de los materiales y la validación del tratamiento térmico de los aceros maraging tras los procesos de nitruración.

7.3.1 Dureza Rockwell C

En la Tabla 7.2 se recogen los valores de dureza Rockwell para las muestras nitruradas. Tras los tratamientos, la dureza base de los materiales en estado solubilizado ha aumentado de forma muy notoria, mientras que para los materiales que partían ya de condiciones de envejecimiento, el incremento de dureza observado ha estado en el entorno de 1 unidad HRc.

A 450 °C las muestras S han incrementado su valor de dureza desde los 30 HRc hasta los 48 HRc. Este incremento de dureza, a pesar de su magnitud, indica que la fase de precipitación de compuestos intermetálicos no ha sido completa, ya que dicho valor se encuentra por debajo de los 52 HRc de los que partía el material previamente tratado o los 55 HRc que el proveedor especifica como valor nominal máximo para esta calidad de acero maraging [BÖH11]. A 475 °C y 500 °C el valor de dureza alcanza los 51 HRc, casi 2 unidades por debajo de la dureza medida en las muestras T tratadas a esa temperatura. A 515 °C es cuando la dureza de las muestras S y T se asimila más, siendo de 52,9 HRc para la muestra S y 53,3 HRc para la muestra T.

Tabla 7.2. Dureza Rockwell C de los materiales de referencia y las muestras nitruradas.

Procesos	HRc
Referencia S	30,2 ± 0,2
Referencia T	52,3 ± 0,3
450 °C - S	47,9 ± 0,3
450 °C - T	53,0 ± 0,2
475 °C - S	51,4 ± 0,3
475 °C - T	53,3 ± 0,4
500 °C - S	51,3 ± 0,2
500 °C - T	53,1 ± 0,3
515 °C - S	52,9 ± 0,2
515 °C - T	53,3 ± 0,4

7.3.2 Microdureza Knoop

En las Figuras 7.10 y 7.11 se muestran los perfiles de microdureza Knoop para el conjunto de muestras S y T nitruradas a las diferentes temperaturas. En la Tabla 7.3 se recogen los valores numéricos medidos, en la que se destaca en negrita el valor de dureza en superficie. En general, se aprecian perfiles más pronunciados para las muestras S que para las T, observándose a primera vista valores de microdureza más altos para las muestras S que para las T, en líneas generales.

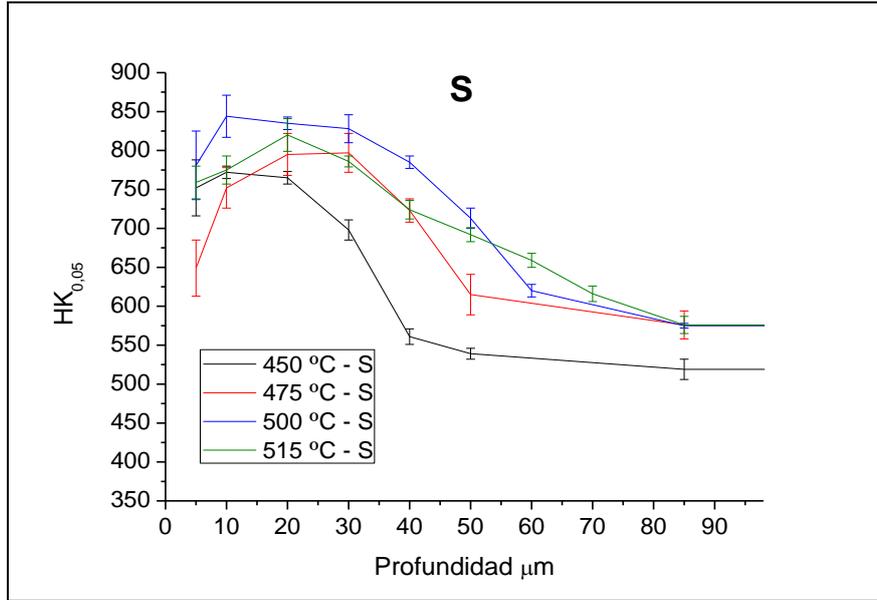


Figura 7.10. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras nitruradas S a cada valor de temperatura.

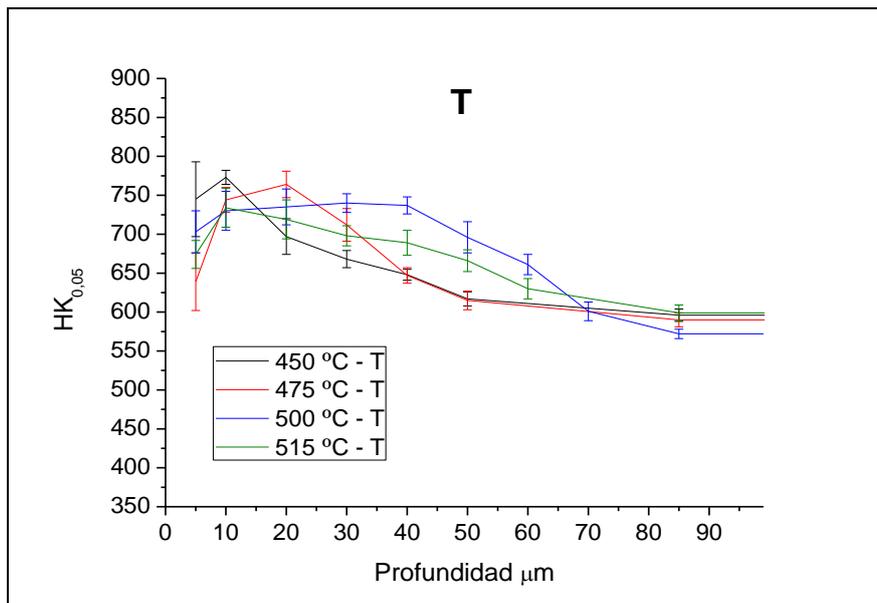


Figura 7.11. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras nitruradas S a cada valor de temperatura.

Tabla 7.3. Valores de microdureza Knoop a 50 gramos ($HK_{0,05}$) de las muestras nitruradas.

Procesos	Profundidad (μm)								
	5	10	20	30	40	50	60	70	Bulk
450 °C - S	752 ± 36	772 ± 8	765 ± 8	698 ± 13	561 ± 10	539 ± 7			519 ± 13
450 °C - T	745 ± 48	773 ± 9	697 ± 23	668 ± 11	648 ± 7	617 ± 9			596 ± 8
475 °C - S	649 ± 36	752 ± 26	795 ± 27	797 ± 25	723 ± 15	615 ± 26			576 ± 18
475 °C - T	639 ± 37	744 ± 16	764 ± 17	712 ± 21	647 ± 10	615 ± 12			590 ± 9
500 °C - S	781 ± 44	844 ± 27	835 ± 8	828 ± 18	785 ± 8	713 ± 13	620 ± 8		575 ± 3
500 °C - T	703 ± 27	730 ± 25	735 ± 23	740 ± 12	737 ± 11	696 ± 20	661 ± 13	601 ± 12	572 ± 6
515 °C - S	759 ± 21	775 ± 18	820 ± 21	786 ± 7	724 ± 12	692 ± 9	659 ± 9	616 ± 10	576 ± 11
515 °C - T	674 ± 18	734 ± 25	719 ± 25	698 ± 13	689 ± 16	666 ± 14	630 ± 13		599 ± 10

En las Figuras 7.12-7.15 se muestra la comparativa de los perfiles de microdureza Knoop para las muestras S y T a cada temperatura de proceso estudiada. En superficie (a 5 micras en sección transversal) los valores de dureza son bastante similares para las muestras S y T a 450 °C y 475 °C. Sin embargo, estos valores son significativamente más altos a temperaturas de tratamiento de 500 °C y 515 °C. La dureza a lo largo de la zona de difusión es también mayor en las muestras S que en las en las T, con la salvedad del tratamiento realizado a 450 °C, donde la dureza de la muestra S cae muy por debajo del resto, hecho que debe ser achacado a que es la muestra con menor dureza base, debido a que su envejecimiento no ha llegado a ser completo.

Cabe destacar los bajos valores de microdureza en superficie encontrados para las muestras tratadas a 475 °C (649 $HK_{0,05}$ para S y 639 $HK_{0,05}$ para T). En estos casos,

los perfiles de difusión mostrados por los ensayos de GDOES (apartado 5.2), tanto para la muestra S como para la T, ya advertían de un menor contenido en nitrógeno en superficie que el resto de muestras.

Asimismo, es reseñable que el mayor valor de microdureza en superficie para las muestras T se encuentra a 450 °C (745 HK_{0,05}), disminuyendo la dureza al aumentar la temperatura (703 HK_{0,05} a 500 °C y 674 HK_{0,05} 515 °C), excepción hecha para la muestra a 475 °C.

Sin embargo, para las muestras S el valor de dureza en superficie se encuentra en un intervalo más estrecho para todas las temperaturas de nitruración –de nuevo, con la salvedad del proceso a 475 °C-. Se alcanza el valor máximo a 500 °C con 781 HK_{0,05}, seguido de 759 HK_{0,05} a 515 °C y 752 HK_{0,05} a 450 °C.

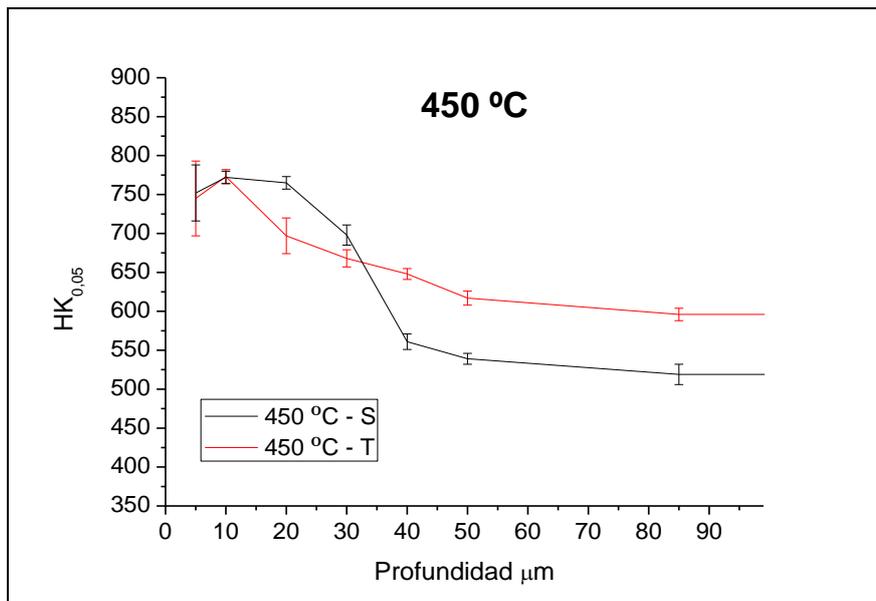


Figura 7.12. Perfiles de microdureza Knop de las muestras S y T nitruradas a una temperatura de 450 °C.

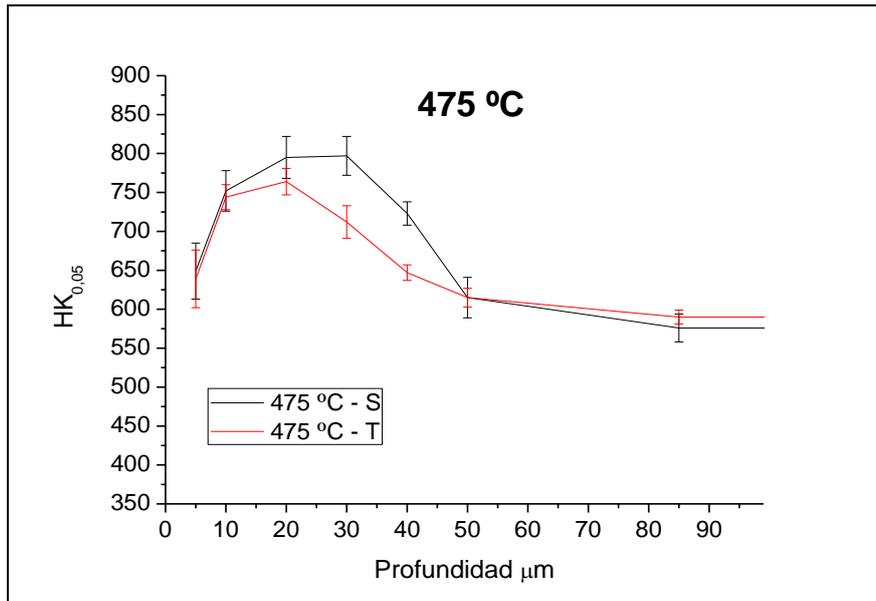


Figura 7.13. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S y T nitruradas a una temperatura de 475 °C.

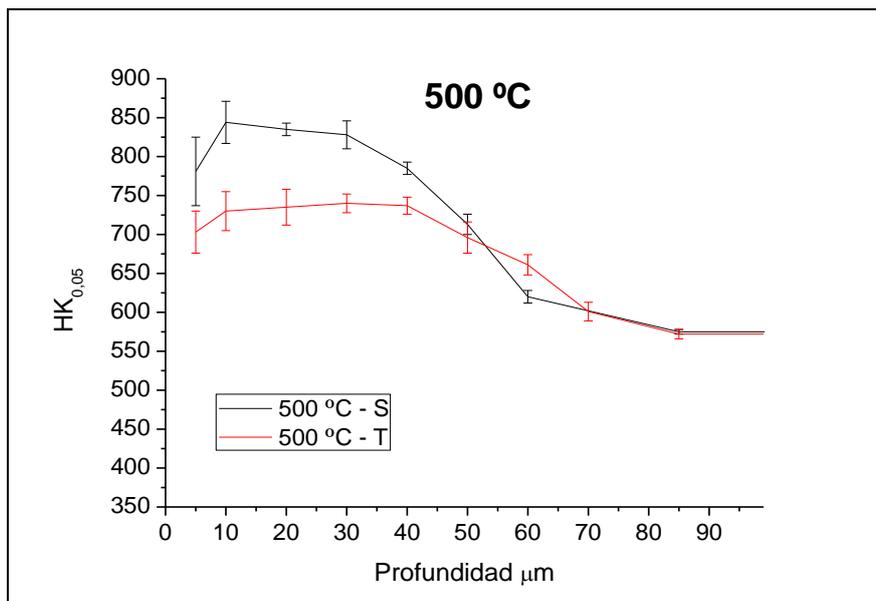


Figura 7.14. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S y T nitruradas a una temperatura de 500 °C.

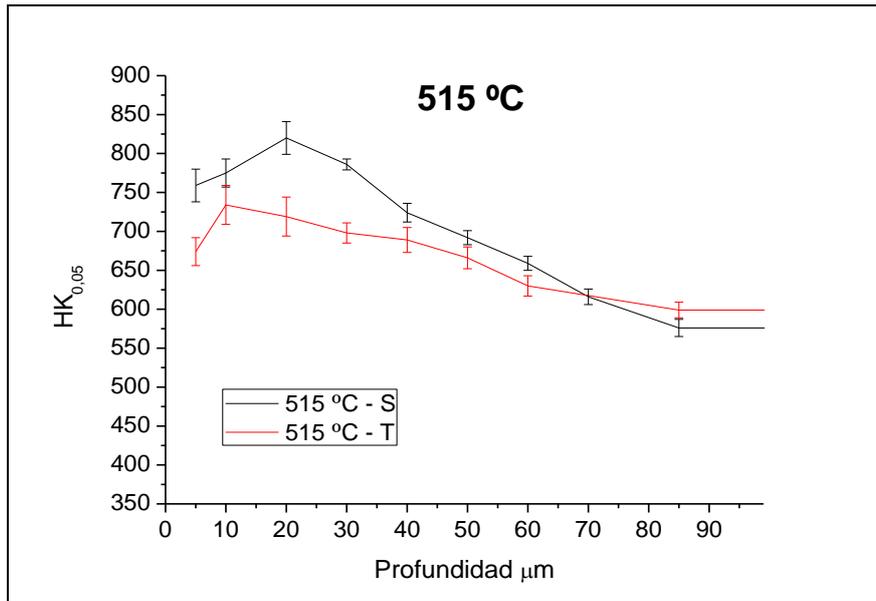


Figura 7.15. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S y T nitruradas a una temperatura de 515 °C.

7.4 Microestructura

7.4.1 Difracción de rayos-X por incidencia rasante (GIXRD)

En las Figuras 7.16 y 7.17 pueden observarse los difractogramas del conjunto de muestras S y T, respectivamente, a cada temperatura de tratamiento. Se han incluido, los difractogramas correspondientes a los materiales sin nitrurar.

Las muestras de acero maraging, tanto en estado solubilizado como envejecido, presentan picos de difracción correspondientes a los planos (110) y (200) de la martensita, que aparecen a 68,7° y 105,9°. Para ambas muestras los picos se observan en posiciones prácticamente idénticas, aunque la intensidad en el caso del acero en estado solubilizado es ligeramente mayor.

Los procesos de nitruración en plasma han dado lugar a la aparición de nuevos picos de difracción en las muestras tratadas. En todas ellas, los picos dominantes corresponden a las fases γ' -Fe₄N. A 63,4° se observa el pico correspondiente al plano (111) y a 74,5° el referente al plano (200). Cabe matizar que la fase γ' -Fe₄N

es indistinguible en ensayos de difracción de rayos X de la fase γ' -Fe₃NiN, ya que la posición de sus picos es prácticamente idéntica y estos se solapan [FER14, LOP04, JAC87]. Aunque en lo sucesivo las referencias se harán en relación a la fase γ' -Fe₄N, hay que dar como segura la presencia de una cierta cantidad de la fase γ' -Fe₃NiN. Además de ésta, pueden encontrarse otras fases, que serán referidas de forma general como fases ε -Fe₂N_{1-x}, que a continuación se analizarán con más detalle.

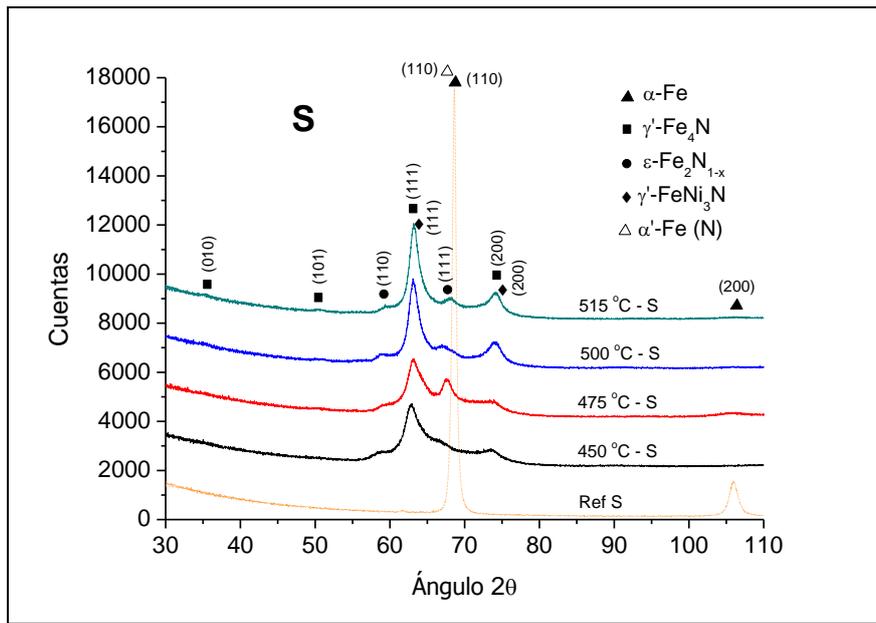


Figura 7.16. Difractogramas del material de referencia y las muestras nitruradas S a cada temperatura.

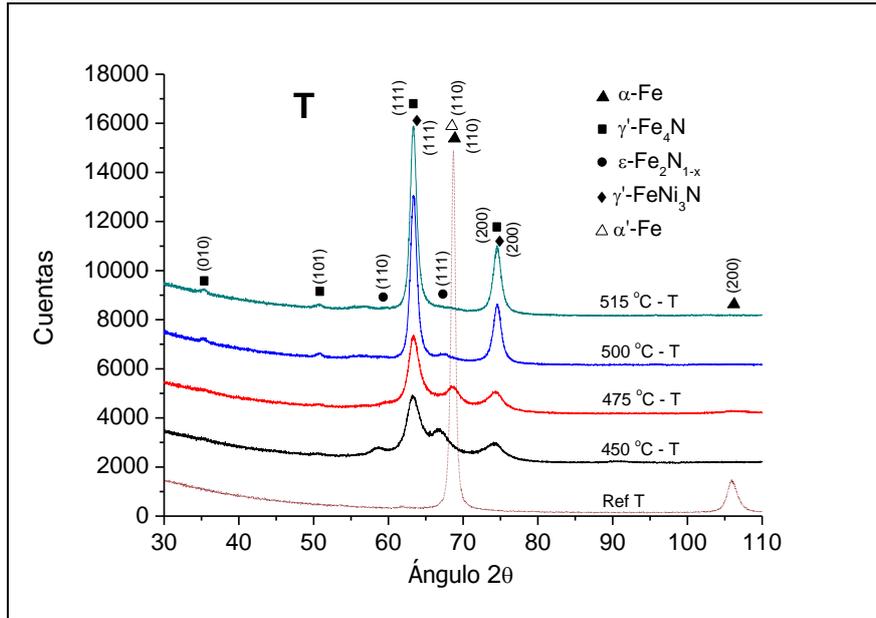


Figura 7.17. Difractogramas del material de referencia y las muestras nitruradas T a cada temperatura.

Nitruración de acero maraging S (=solubilizado)

En el caso de las muestras de acero maraging en estado solubilizado, puede apreciarse una clara relación de la temperatura de tratamiento con el tipo de nitruros encontrados. A 450 °C, además de la fase γ' -Fe₄N, puede observarse la presencia de la fase ϵ -Fe₂N_{1-x}, con picos de difracción situados a 59,1° (110) y en torno a 65,8° (111). Concretamente la posición de estos picos corresponde a una fase que estequiométricamente se acercaría a ϵ -Fe₂N (ϵ -Fe₂N_{1-x} con x tendiendo a cero). A 475 °C, sin embargo, se observa una señal correspondiente a ϵ -Fe₃N (ϵ -Fe₂N_{1-x} con x tendiendo a 1/3) a 67,4°, así como un hombro cuya posición casi coincidiría con la del sustrato, con un mínimo desplazamiento hacia ángulos menores que estaría motivado por la distorsión de la red tetragonal. Igualmente aparece la fase γ' -Fe₄N. Cuando la temperatura de tratamiento se incrementa hasta los 500 °C, la intensidad de la fase γ' -Fe₄N se hace mayor, mientras que la correspondiente a la fase ϵ disminuye sensiblemente. A 515 °C el difractograma es muy similar que el que se muestra para 500 °C.

Nitruración de acero maraging T (=tratado térmicamente)

Hay algunas diferencias sustanciales referentes a las fases que pueden encontrarse para el acero previamente envejecido. Al igual que en las muestras S, la temperatura de tratamiento determina las fases que pueden encontrarse en la zona rica en compuestos. A 450 °C puede encontrarse una clara señal correspondiente a la fase ϵ -Fe₂N_{1-x}, así como importante presencia de fase γ' -Fe₄N. A 475 °C, en cambio, el pico correspondiente a la fase γ' -Fe₄N es más intenso, y se observa un pico en la posición correspondiente al sustrato, al igual que para la muestra S nitrurada también a 475 °C. Cabe recordar que en las muestras tratadas a 475 °C es en las que se había encontrado una menor cantidad de nitrógeno en superficie, con lo cual el hecho de encontrar menor señal correspondiente a fases de nitruros y que se aprecien picos del sustrato es consistente con la información de los perfiles de GDOES (apartado 7.2). Por su parte, a 500 °C prácticamente desaparecen los picos correspondientes a fases ϵ , mientras que se intensifican los picos relativos a la fase γ' -Fe₄N. En la misma línea, a 515 °C las fases ϵ -Fe₂N_{1-x} son ya inapreciables, siendo los de la fase γ' -Fe₄N los únicos que se detectan.

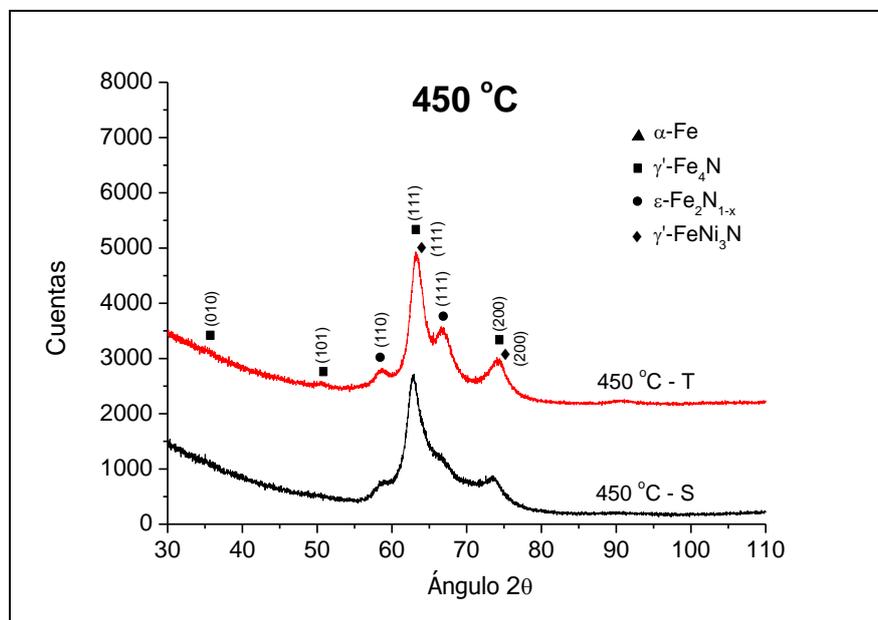


Figura 7.18. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas a 450 °C.

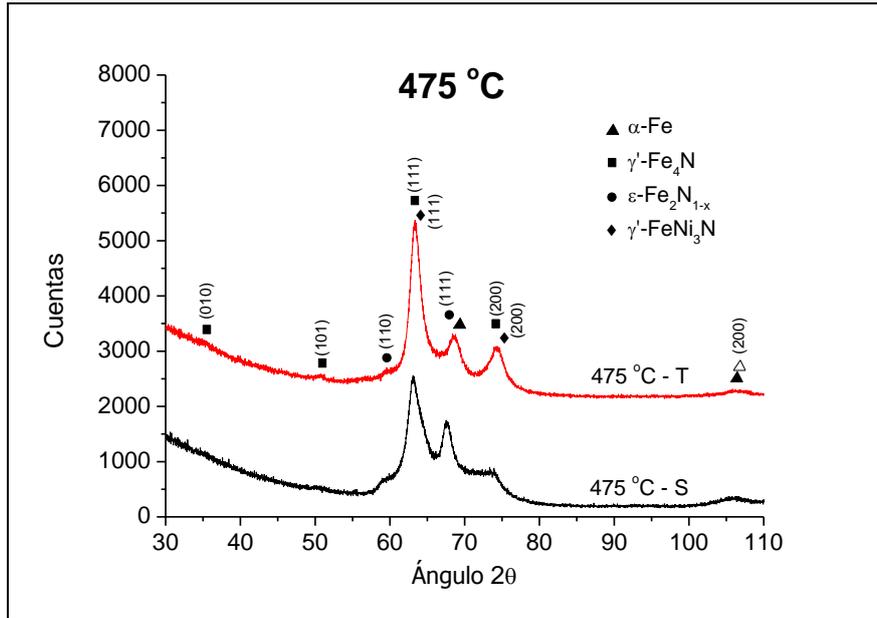


Figura 7.19. Difractogramas de las muestras S y T nitradas a 475 °C.

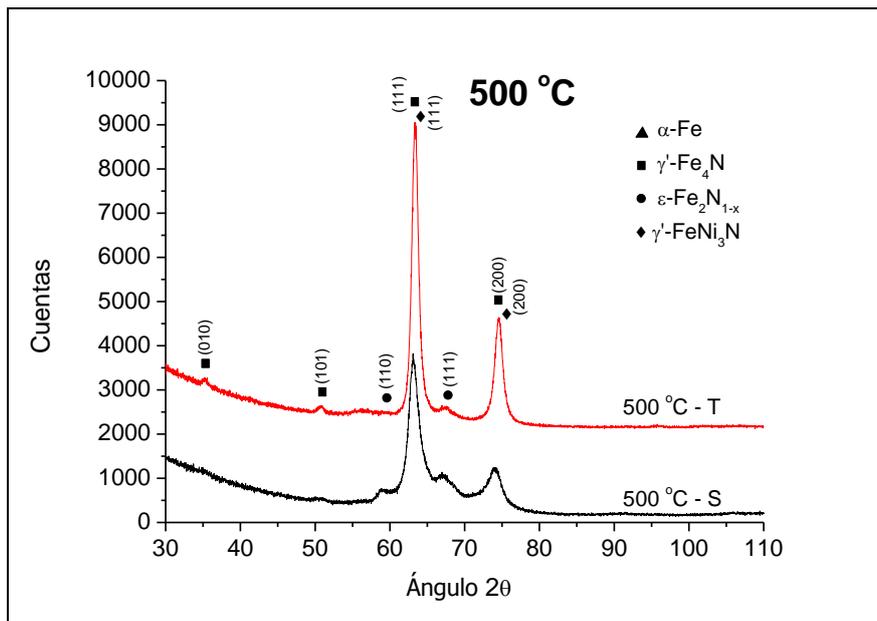


Figura 7.20. Difractogramas de las muestras S y T nitradas a 500 °C.

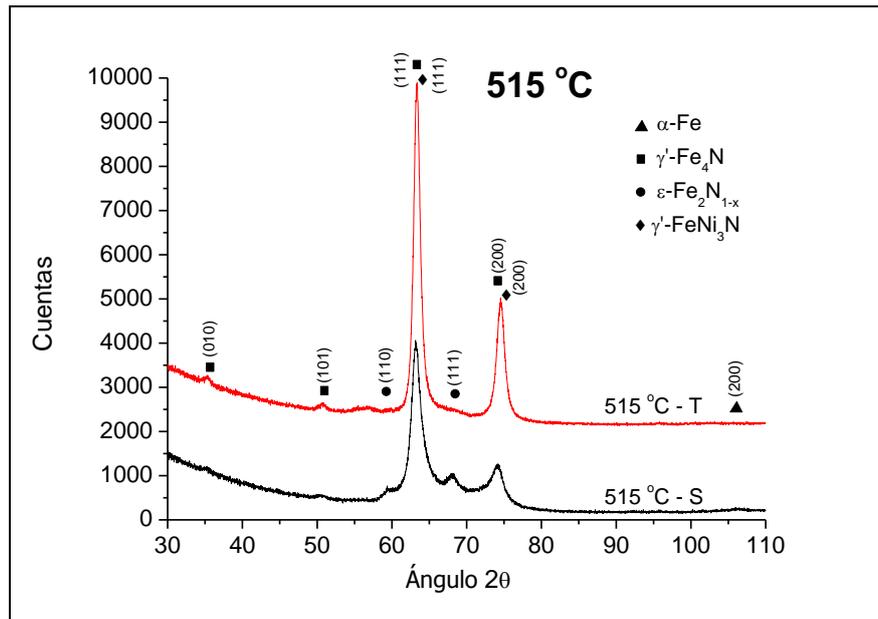


Figura 7.21. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas a 515 °C.

Comparación de las muestras S y T

En las Figuras 7.18-7.21 se pueden observar los difractogramas de las muestras S y T nitruradas a cada una de las temperaturas seleccionadas en este estudio. Hay un denominador común entre lo observado en los difractogramas correspondientes a las muestras S y T, que es el hecho de que la fase γ' -Fe₄N, aunque presente en todas las muestras nitruradas en el rango de temperaturas que va desde los 450 °C a los 515 °C, presenta picos de mayor intensidad cuanto mayor es la temperatura de tratamiento, algo común tanto para las muestras S como T. Las fases ϵ -Fe₂N_{1-x}, por su parte, tienen mayor presencia a temperaturas de tratamiento menores, aunque su presencia sí es diferente en las muestras S y T. Mientras que en las muestras S es apreciable a todas las temperaturas de tratamiento –aunque su cantidad disminuye claramente al aumentar la temperatura del proceso– en las muestras T a 500 °C y 515 °C prácticamente no hay rastro de su presencia.

Se puede observar que las muestras S presentan picos de difracción sensiblemente más anchos que las muestras T. Este hecho puede ser achacado a mayores tensiones en sus redes cristalinas. Sin embargo, observando detenidamente los picos a 63° de las muestras S, especialmente las tratadas a 450 °C y 475 °C, puede

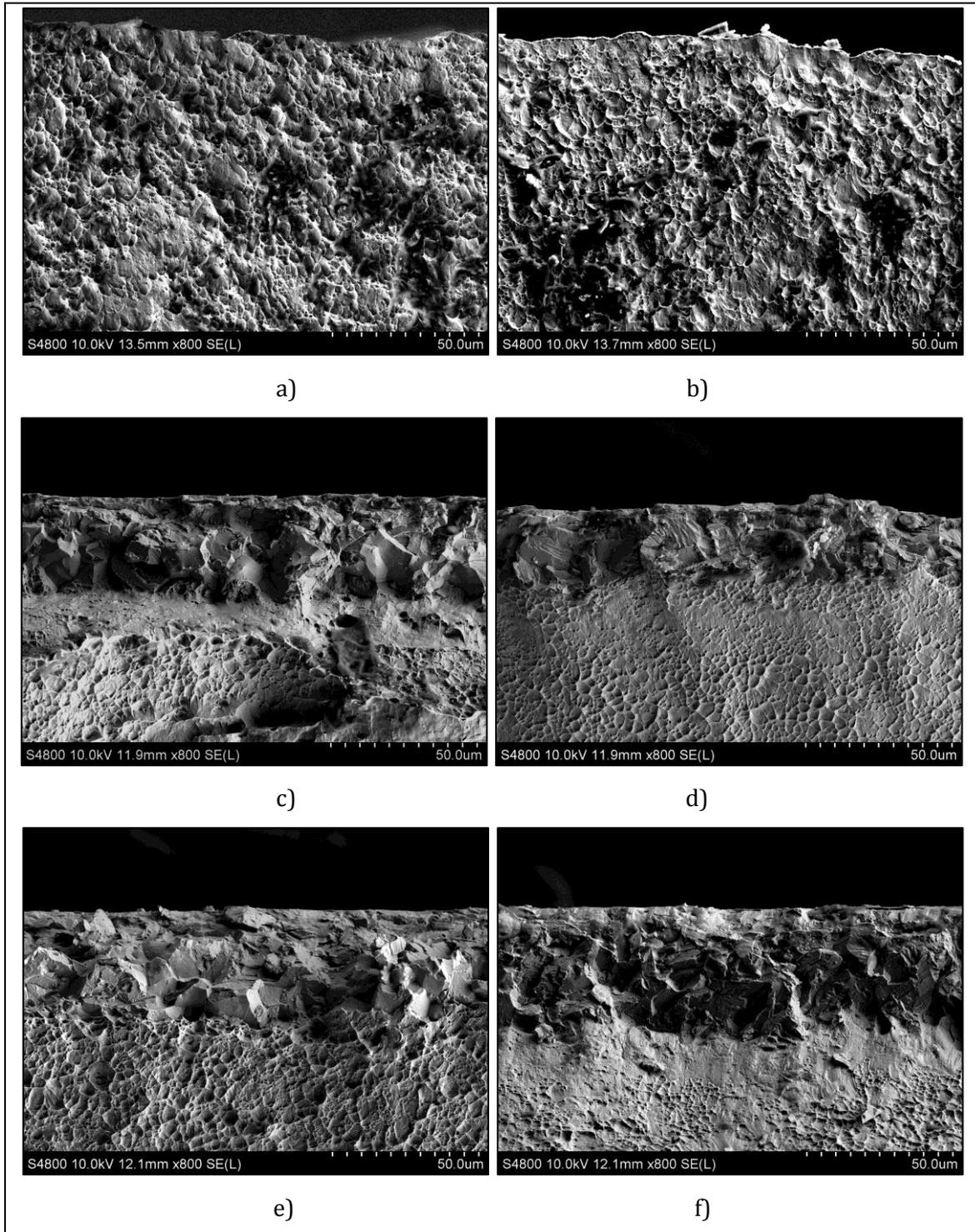
observarse una cierta asimetría de dichos picos, en los cuales parece percibirse la aparición de un hombro a su derecha, en torno a los 64° . Dichos picos podrían corresponder también a la fase γ' -FeNi₃N, que en cambio no ha sido detectada en las muestras T. La presencia de esta fase vendría dada por el mayor contenido de Ni en la matriz martensítica en el acero en estado solubilizado, ya que el níquel es uno de los principales y primeros formadores de precipitados intermetálicos en los aceros maraging. Sin embargo, no puede descartarse una cierta contribución debida a la señal del sustrato y la posible presencia de martensita expandida (α'), especialmente en la muestra 450-T, deducida de la ligera asimetría del pico que se observa a 67° . El hecho de que las señales se solapen y se produzca un ensanchamiento de los picos no permite asegurar su identificación de manera inequívoca.

Es igualmente importante señalar que los difractogramas no muestran picos correspondientes a fases austeníticas. La presencia de austenita supondría el más claro indicio de sobre-envejecimiento del acero maraging.

7.4.2 Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

Se han estudiado mediante microscopía electrónica las secciones de fractura de cada una de las muestras sometidas a los tratamientos de nitruración. En la Figura 7.22 se muestran las fractografías de cada una de esas probetas nitruradas, así como las correspondientes a los materiales de referencia S (Figura 7.21a) y T (Figura 7.21b). Se puede diferenciar claramente una fractura típicamente dúctil, donde son observables pequeños hoyuelos o cavidades deformadas plásticamente y cuya orientación es perpendicular al sentido de la fractura. La microestructura que se pone en evidencia en las micrografías corresponde a una típica estructura martensítica "blanda", típica de este tipo de aceros [LEI11, MAH11, HUS99, CHA84]. Por su parte, la zona de nitruración presenta una morfología de fractura frágil, donde se pueden observar fracturas de tipo intergranular, preferentemente, y en menor medida de tipo transgranular (clivaje). En las muestras 515-S y 515-T, así como en la 475-T y 450-S, se puede observar una banda diferenciada en la

interfase de la zona de nitruración con el sustrato. Esta zona correspondería a una zona de transición dúctil-frágil, cuya respuesta a fractura ofrecería un comportamiento intermedio entre ambos. No se ha producido formación de capa blanca en superficie.



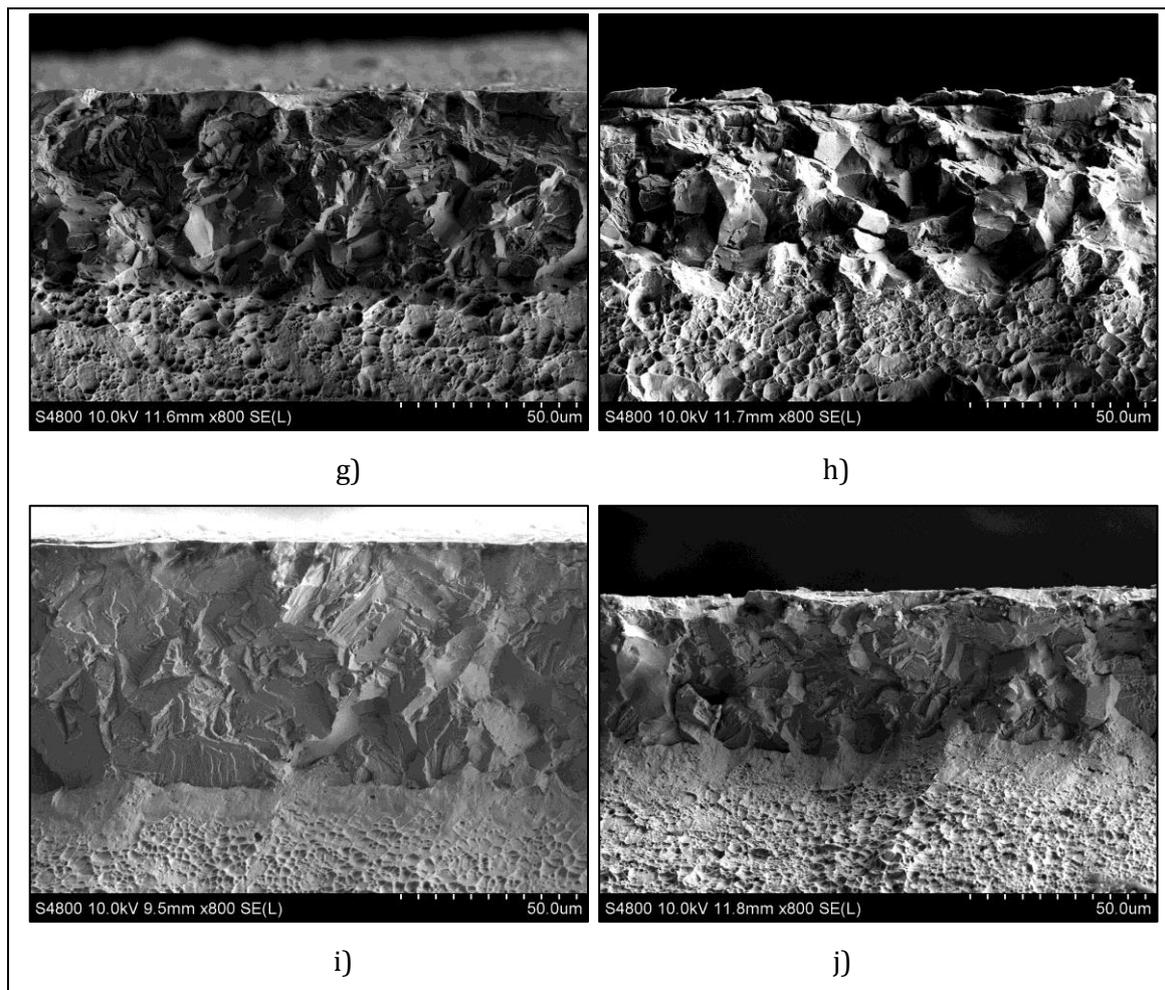


Figura 7.22. Secciones transversales de fractura de los materiales de referencia y nitruradas a cada valor de temperatura. a) Referencia-S; b) referencia-T; c) 450-S; d) 450-T; e) 475-S; f) 475-T; g) 500-S; h) 500-T; i) 515-S; j) 515-T.

7.5 Topografía superficial

Se ha medido la rugosidad superficial de las muestras nitruradas, habiéndose comparado los valores obtenidos con los de las muestras de referencia S y T previamente a los procesos de nitruración. En la Tabla 7.4 se muestran los valores correspondientes a los parámetros de rugosidad Ra, Rq, Rz y Rt.

El bombardeo iónico que tiene lugar durante el proceso de nitruración provoca un aumento de la rugosidad superficial hasta valores en torno a los 200-280 nm de rugosidad media, cuando los valores de partida estaban por debajo de los 10 nm de

Ra. En general, los valores de Ra son algo superiores para las muestras S que para las T, hecho consistente con que la dureza de partida de las muestras S sea considerablemente más baja que la de las muestras T.

Tabla 7.4. Parámetros de rugosidad Ra, Rq, Rz y Rt de las muestras de referencia y nitruradas.

Muestras	Ra (nm)	Rq (nm)	Rz (μm)	Rt (μm)
Referencia - S	8 ± 1	10 ± 2	$0,37 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,11$
Referencia - T	7 ± 1	10 ± 1	$0,35 \pm 0,03$	$0,68 \pm 0,09$
450 °C - S	202 ± 4	257 ± 5	$2,19 \pm 0,05$	$2,53 \pm 0,14$
450 °C - T	179 ± 2	230 ± 5	$2,38 \pm 0,35$	$2,89 \pm 0,83$
475 °C - S	202 ± 5	256 ± 6	$2,23 \pm 0,08$	$2,75 \pm 0,71$
475 °C - T	208 ± 4	269 ± 6	$3,25 \pm 0,70$	$3,78 \pm 0,86$
500 °C - S	284 ± 3	358 ± 3	$2,78 \pm 0,08$	$3,31 \pm 0,21$
500 °C - T	221 ± 2	281 ± 2	$2,32 \pm 0,08$	$2,59 \pm 0,10$
515 °C - S	266 ± 4	335 ± 4	$2,61 \pm 0,10$	$2,91 \pm 0,34$
515 °C - T	200 ± 4	255 ± 5	$2,17 \pm 0,03$	$2,39 \pm 0,09$

En la Figura 7.23 se observa de forma gráfica el modo en que evoluciona el valor de rugosidad medio al incrementarse la temperatura.

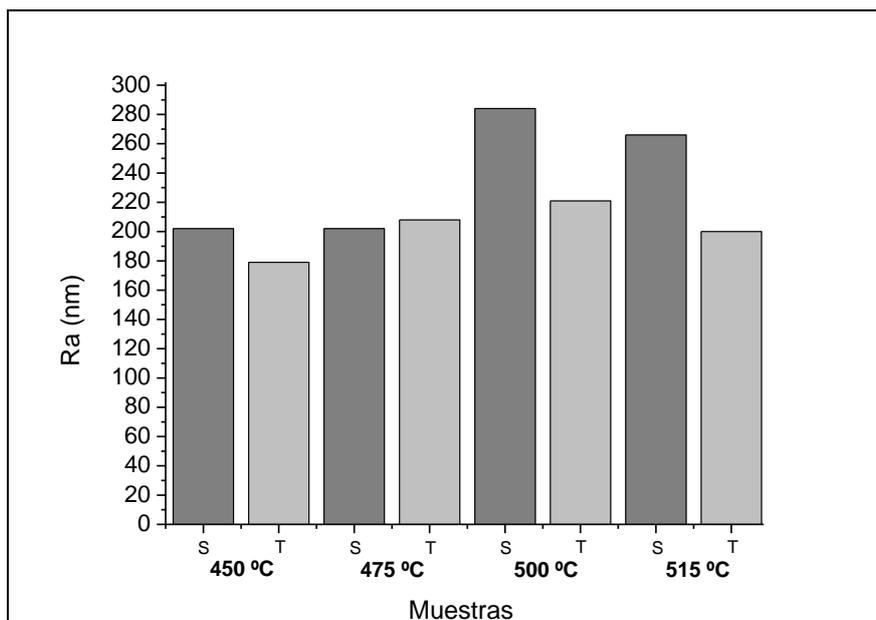


Figura 7.23. Evolución del parámetro de Ra con la temperatura.

7.6 Ensayos tribológicos

Se han realizado ensayos tribológicos bajo configuración *ball-on-disc* para evaluar la resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción a temperatura ambiente. En la Tabla 7.5 y en la Figura 7.24 se muestran las tasas de desgaste así como los coeficientes de fricción medios obtenidos tras los tests para cada muestra nitrurada y para los materiales de referencia.

Los tratamientos han reducido en al menos un orden de magnitud la tasa de desgaste del acero maraging envejecido, y en dos órdenes la del acero en estado solubilizado. Las diferencias entre los materiales nitrurados son pequeñas, no pudiendo constatarse que haya un comportamiento claramente superior para las muestras S o T. Sí se apunta, sin embargo, una tendencia que relaciona los valores de microdureza superficial más elevados de las muestras nitruradas (500-S, 450-S y 450-T) con las mayores tasas de desgaste, mientras que aquéllas que presentaban valores de microdureza más bajos (475-S, 475-T, 515-T) han mostrado una resistencia al desgaste sensiblemente superior.

En cuanto al coeficiente de fricción, los tratamientos de nitruración no han modificado de forma apreciable su valor ni se aprecian tendencias que puedan ser relacionadas con los parámetros de dureza, rugosidad o composición superficial. Tanto los materiales de referencia como las muestras nitruradas presentan valores de coeficiente de fricción entre 0,6 y 0,7.

Tabla 7.5. Valores del coeficiente de desgaste k y su desviación y coeficiente de fricción de los materiales de referencia S y T y las muestras nitruradas.

Procesos	Coeficiente de desgaste k ($m^3 \times N^{-1} \times m^{-1}$)	σ ($m^3 \times N^{-1} \times m^{-1}$)	CoF
Referencia S	162×10^{-14}	$18,0 \times 10^{-14}$	0,68
Referencia T	$38,1 \times 10^{-14}$	$31,1 \times 10^{-14}$	0,73
450 °C - S	$1,61 \times 10^{-14}$	$0,98 \times 10^{-14}$	0,64
450 °C - T	$1,98 \times 10^{-14}$	$1,04 \times 10^{-14}$	0,61
475 °C - S	$1,12 \times 10^{-14}$	$0,07 \times 10^{-14}$	0,68
475 °C - T	$1,09 \times 10^{-14}$	$0,11 \times 10^{-14}$	0,74
500 °C - S	$2,11 \times 10^{-14}$	$1,30 \times 10^{-14}$	0,60
500 °C - T	$1,43 \times 10^{-14}$	$0,29 \times 10^{-14}$	0,63
515 °C - S	$1,02 \times 10^{-14}$	$0,06 \times 10^{-14}$	0,69
515 °C - T	$0,93 \times 10^{-14}$	$0,03 \times 10^{-14}$	0,68

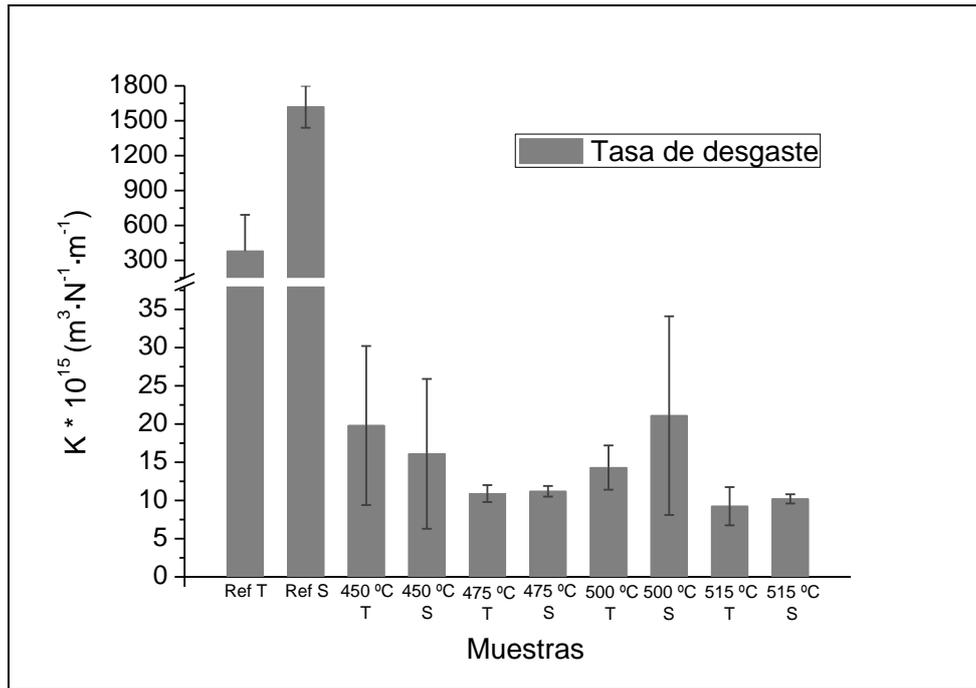
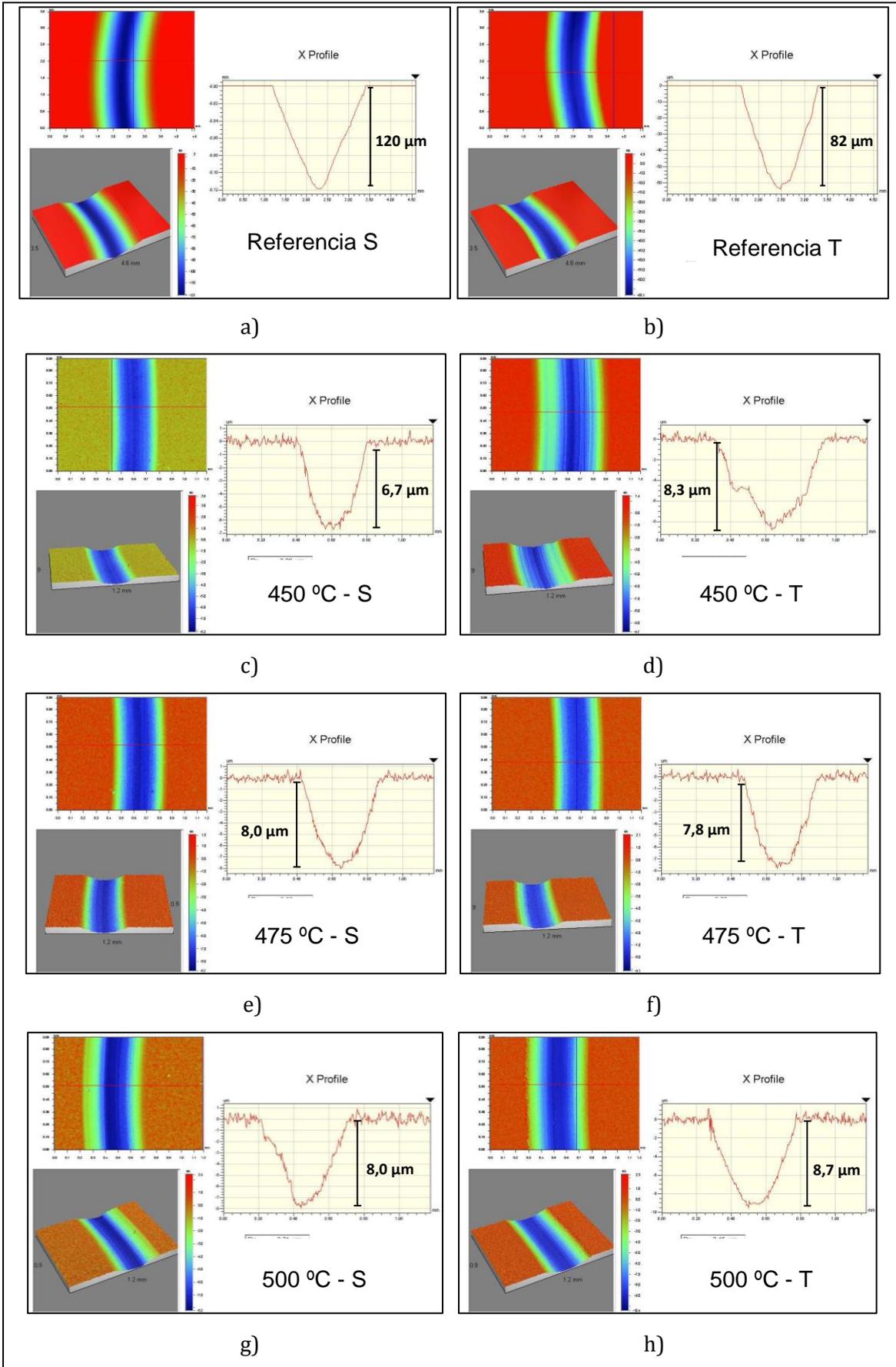


Figura 7.24. Tasa de desgaste de los materiales de referencia y las muestras S y T nitruradas a cada valor de temperatura.

En las Figura 7.25 se muestran las imágenes obtenidas mediante perfilometría de los surcos de desgaste de cada espécimen sometido a los ensayos. De la morfología del surco se deduce un tipo de desgaste de naturaleza abrasiva.



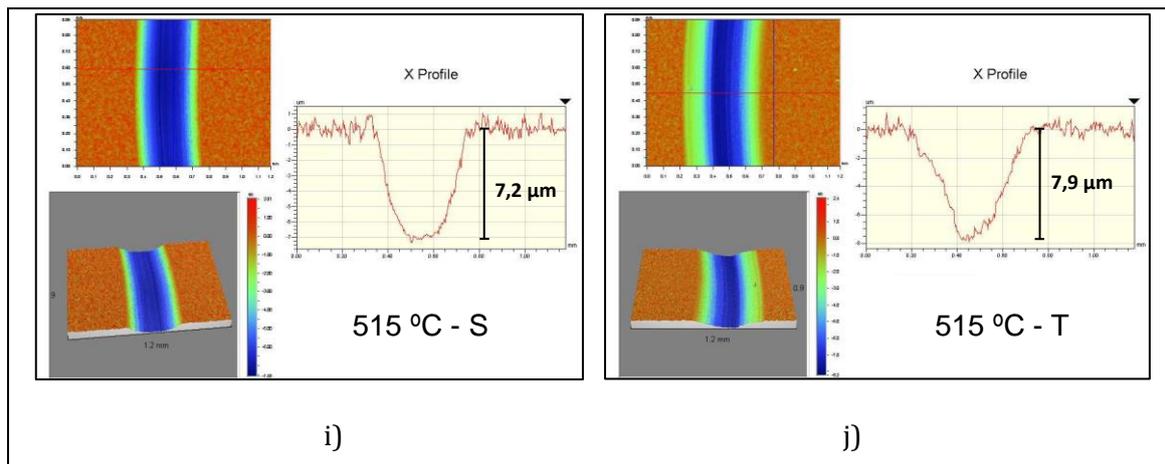


Figura 7.25. Imágenes 3-D, anchura y profundidad de los surcos de desgaste a partir de los ensayos tribológicos. a) Referencia S; b) Referencia T; c) 450-S; d) 450-T; e) 475-S; f) 475-T; g) 500-S; h) 500-T; i) 515-S; j) 515-T.

7.7 Ensayos de corrosión

Se han realizado ensayos de corrosión con el fin de obtener las curvas de polarización de los materiales de referencia y las muestras nitruradas. En las Figuras 7.26 y 7.27 se recogen estos resultados. Los valores de potencial de corrosión, densidad de corriente de corrosión, potencial de picadura y densidad de corriente de picadura se muestran en la Tabla 7.6.

Como puede observarse en las Figuras 7.26 y 7.27, los aceros maraging S y T sin nitrurar presentan un mecanismo de corrosión uniforme, apreciándose una rama anódica de gran actividad, tanto para S como T, con valores de potencial de corrosión respecto al electrodo Ag/AgCl de -396 mV y -408 mV, respectivamente. Por su parte, todas las muestras nitruradas experimentan importantes cambios en su comportamiento en relación al material sin nitrurar. En ellas se observa un tramo pseudo-pasivo en la rama anódica, incrementándose de forma muy significativa el valor del potencial de corrosión hacia valores más nobles gracias a los procesos de nitruración.

Todas las muestras nitruradas con denominación S presentan valores de E_{cor} a potenciales muy similares, en torno a los -50 mV y los -70 mV. La muestra 500-S es la que presenta un valor más elevado de E_{pit} . Tras ella, la muestra con mejor comportamiento es la 450-S, seguida de cerca por la 515-S y finalmente la tratada a 475 °C, que presenta el valor más bajo de potencial de picadura.

En las muestras T puede observarse una dependencia de la resistencia a la corrosión más clara con respecto a la temperatura de nitruración. A excepción de la muestra 475-T, que es la que presenta menor protección frente a la corrosión en el medio estudiado, se produce un mejor comportamiento de la superficie a mayor temperatura de tratamiento. Para la muestra tratada a 515 °C se obtiene el valor más alto de potencial de picadura, 940 mV. Los valores del potencial de corrosión van de -119 mV a -181 mV.

En las Figuras 7.28-7.31 se grafican conjuntamente las muestras S y T a cada temperatura de proceso. Si se compara el comportamiento de las muestras S y las muestras T, se observa que las primeras presentan valores de potencial de corrosión menos nobles que las muestras previamente envejecidas. Además, los valores del potencial de picadura para estas últimas son también mayores, salvo en el caso de las muestras tratadas a 500 °C, cuyo comportamiento favorece ligeramente al espécimen S. En las muestras T la mejora en la protección frente a la corrosión puede correlacionarse con el aumento en el contenido de fase γ' -Fe₄N y una menor presencia de fases ϵ . En las muestras S el patrón está menos claro. Lo que es común a las muestras S y T es el peor comportamiento observado para los materiales tratados a 475 °C, algo que cabría achacar a su menor contenido de nitrógeno en superficie y la menor presencia de fases nitruradas que ofrezcan una protección eficaz de la superficie.

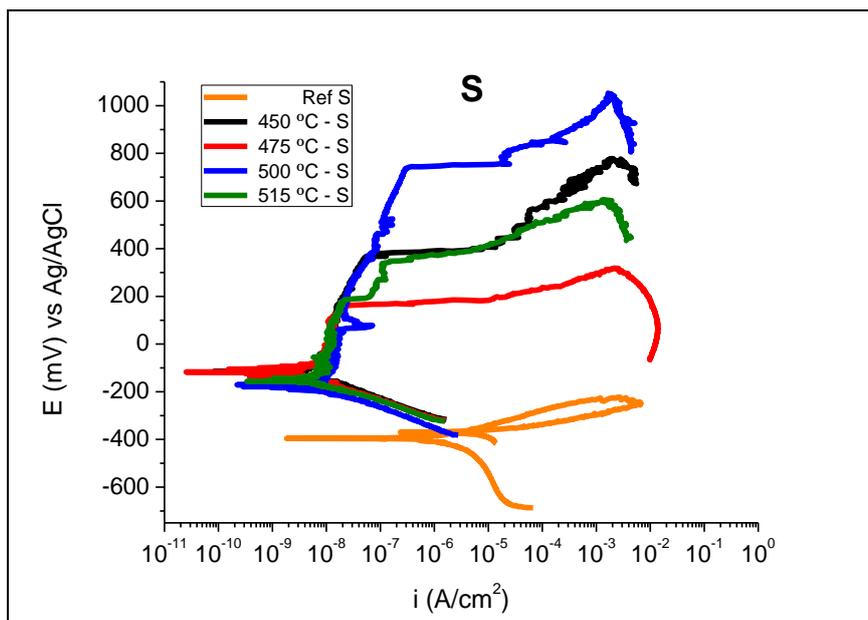


Figura 7.26. Curvas de polarización del material de referencia y las muestras nitruradas S.

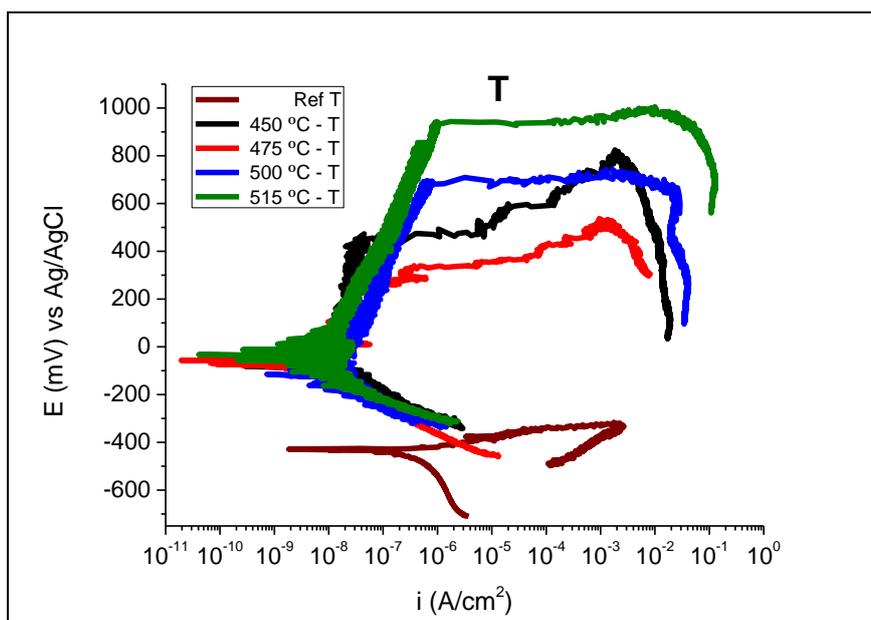


Figura 7.27. Curvas de polarización del material de referencia y las muestras nitruradas T.

Tabla 7.6. Valores del potencial de corrosión (E_{cor}), intensidad de corrosión (i_{cor}), potencial de picadura (E_{pic}) e intensidad de picadura (i_{pic}) de los materiales de referencia y las muestras nitruradas a cada valor de temperatura.

Procesos	E_{cor} (mV) vs Ag/AgCl	i_{cor} (A/cm ²) × 10 ⁹	E_{pic} (mV) vs Ag/AgCl	i_{pic} (A/cm ²) × 10 ⁹
Referencia S	- 396	272,0	-	-
Referencia T	- 408	42,1	-	-
450 °C - S	- 119	4,61	373	63
450 °C - T	- 56	5,33	448	50
475 °C - S	- 119	7,55	158	20
475 °C - T	- 68	5,77	239	30
500 °C - S	- 181	5,45	743	323
500 °C - T	- 67	5,23	677	736
515 °C - S	- 140	3,93	185	107
515 °C - T	- 72	9,21	940	1093

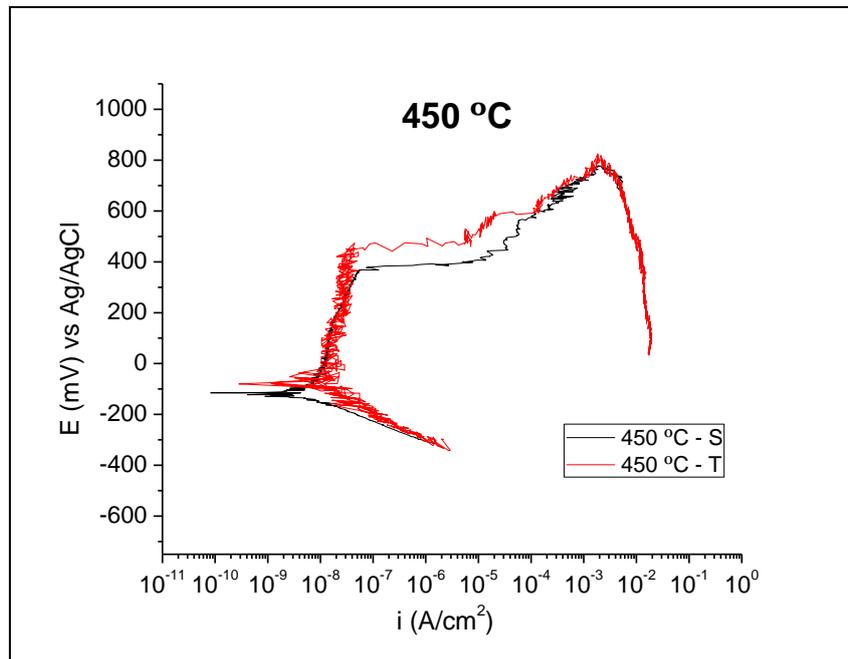


Figura 7.28. Curvas de polarización de las muestras S y T a 450 °C.

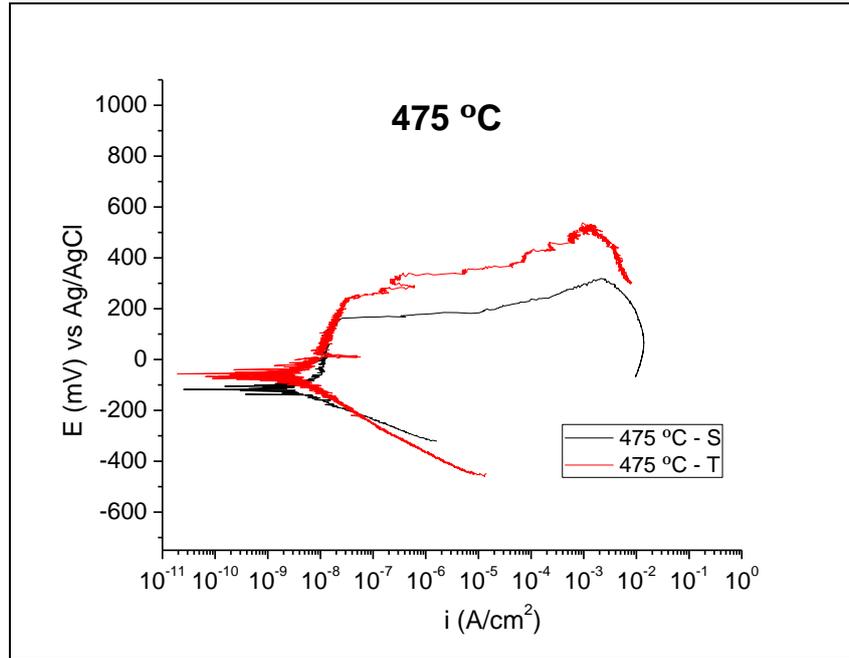


Figura 7.29. Curvas de polarización de las muestras S y T a 475 °C.

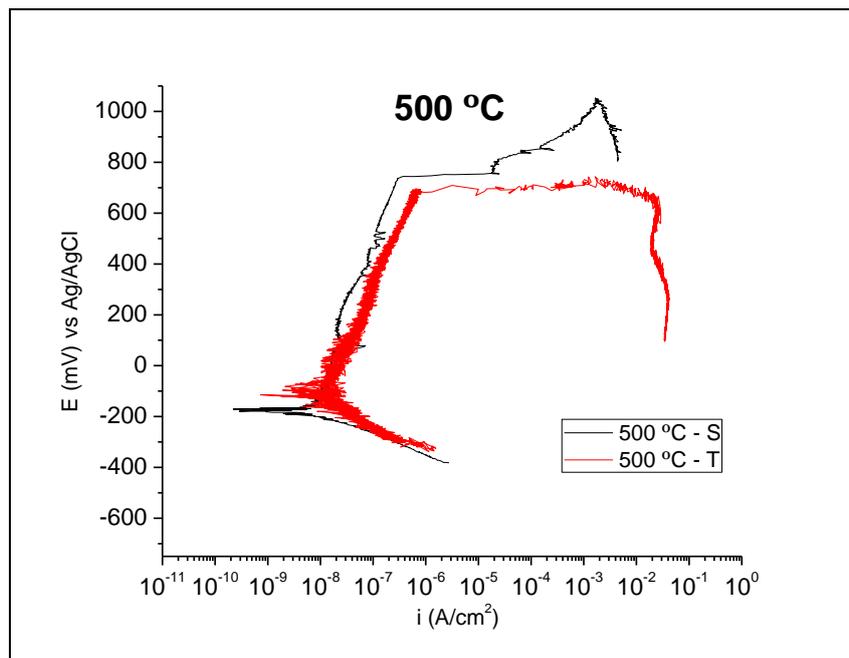


Figura 7.30. Curvas de polarización de las muestras S y T a 500 °C.

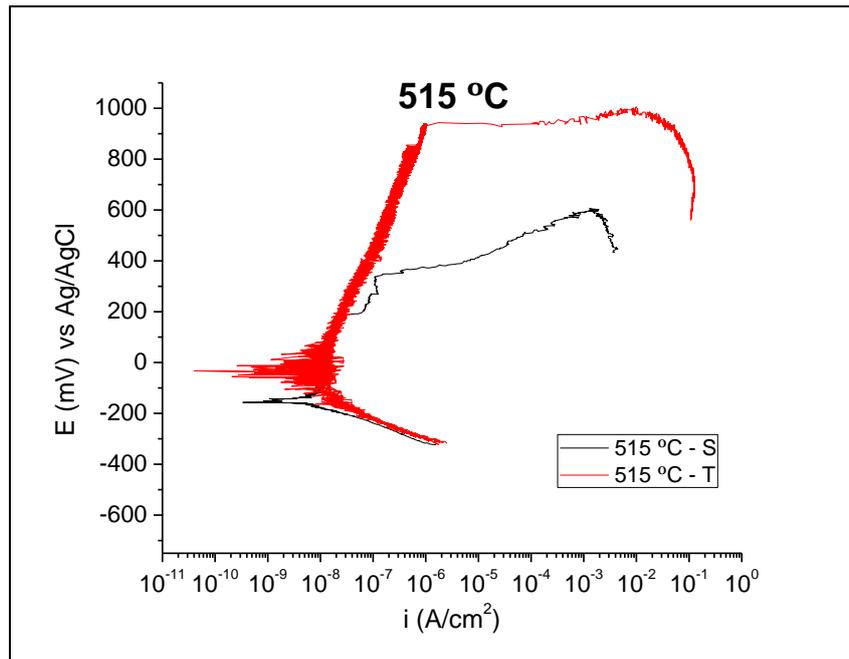


Figura 7.31. Curvas de polarización de las muestras S y T a 515 °C.

En la Figura 7.32 se muestran los cráteres de los materiales de referencia y de las muestras S y T nitruradas a 500 °C obtenidos a partir de los ensayos de corrosión. En la Figura 7.32a y 7.32b se aprecia de forma clara corrosión de tipo uniforme en las probetas de los aceros S y T de referencia, mientras que la corrosión por picaduras (*pitting*) es el mecanismo que determina el comportamiento de las muestras nitruradas.

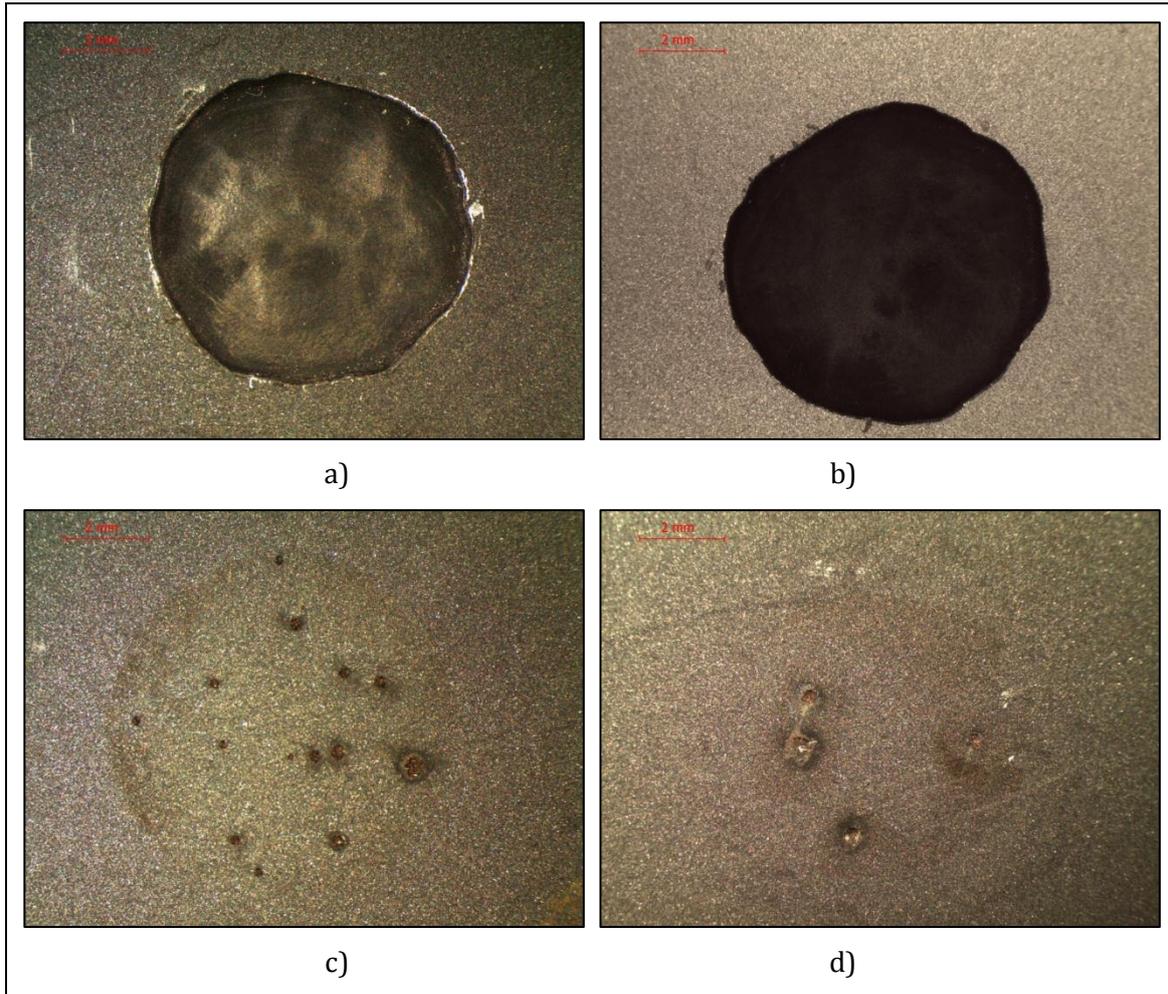


Figura 7.32. Cráteres resultantes de los ensayos potenciodinámicos. a) Referencia S; b) referencia T; c) 500-S; d) 500-T.

7.8 Discusión de resultados

En el presente capítulo se ha estudiado la influencia de la temperatura en el proceso de nitruración asistida por plasma de arco eléctrico y envejecimiento simultáneo de acero maraging de grado 300. Los tratamientos, con una duración de 90 minutos a temperaturas de 450 °C, 475 °C, 500 °C y 515 °C, están dentro de un margen compatible con los tiempos y temperaturas requeridos para el envejecimiento de estos materiales

A partir de los perfiles de composición química en profundidad, se ha observado que la difusión de nitrógeno ha alcanzado una profundidad de entre 40 y 80 micras

aproximadamente, dependiendo de las condiciones operativas. La difusión de nitrógeno aumenta con la temperatura, considerando además que al aumentar la temperatura la densidad de iones en el plasma se incrementa [JE001], y por tanto, la eficacia del proceso. Existen diferencias sustanciales entre los perfiles encontrados en las muestras S y las T. Los especímenes S presentan perfiles en profundidad significativamente mayores que las muestras T a 500 °C y 515 °C, mientras que a temperaturas de 450 °C y 475 °C son muy similares. Por otra parte, existen diferencias en el porcentaje máximo de nitrógeno asimilado por el material en sus dos diferentes estados, encontrándose la cantidad máxima de nitrógeno dentro de las primeras 5 micras. En las muestras S se observa un contenido de nitrógeno en superficie que varía del 6,5 % al 9 %, siendo un 6,5 % para la muestra a 475 °C y correspondiendo el máximo al tratamiento a 515 °C. Para las muestras T se observa un porcentaje de nitrógeno muy similar en superficie (9-9,5 %), a excepción de las probetas tratadas a 475 °C, que al igual que para la muestra S, presenta un contenido de nitrógeno en superficie menor. En todos los casos las muestras T presentan más nitrógeno en superficie que las S.

Como se ha visto en los capítulos anteriores, la razón a este hecho radicaría en el efecto de los precipitados intermetálicos y la presencia de elementos en solución sólida en la matriz martensítica [FER14, OLI07]. Se ha encontrado que el coeficiente de difusión de nitrógeno es menor en el acero envejecido que en el solubilizado porque los precipitados intermetálicos obstaculizan los fenómenos de difusión [SEL12, ENG94]. Este efecto se ve reforzado por el hecho de que la creciente acumulación de nitrógeno en la superficie implica igualmente una mayor reducción en el coeficiente de difusión del nitrógeno [ZAM95], con lo que dicho efecto se retroalimenta y hace más notorias las diferencias en los perfiles de difusión de las muestras S y T.

Por otro lado, la cinética de difusión de los iones de nitrógeno es más rápida en el acero maraging en estado solubilizado (S), que cuenta con elementos como molibdeno o titanio disueltos en la matriz que poseen gran afinidad por el nitrógeno (superior a la del hierro), circunstancia que favorece su movilidad hacia el interior [SEL12]. Esto, sin embargo, no ha podido ser corroborado debido a que

no se han podido encontrar nitruros de molibdeno y/o titanio mediante XRD o FE-SEM, debido a su que se encuentran en una cantidad por debajo del 5 % en masa [WAN00]. En todo caso, no puede ser descartable que se produzca la formación de una pequeña fracción de nitruros de los citados elementos, con mayor presencia en la matriz del material solubilizado que en la del envejecido. Otro de los aleantes con alto potencial para la formación de nitruros, como es el aluminio, se encuentra en una proporción muy baja (0,11 %).

La caracterización microestructural de los aceros nitrurados se ha llevado a cabo mediante ensayos de GIXRD y se ha complementado con la toma de imágenes de las secciones de fractura de la superficie a través de microscopía electrónica de barrido. Destaca la ausencia de capa blanca independientemente de la temperatura y la importante diferencia en la respuesta a la fractura entre el material base y la zona nitrurada. En la zona de difusión se observa una morfología correspondiente a un comportamiento frágil del material, donde simultáneamente se producen modos de fractura debido a la propagación de las grietas a través de las fronteras de grano (fractura intergranular) y cortando los propios granos (fractura transgranular o clivaje). El material base muestra comportamiento dúctil, mientras que en la zona de transición entre la zona de difusión y el sustrato se llega a observar una banda de espesor variable que presenta una morfología correspondiente a un comportamiento mixto, dúctil-frágil.

A partir de los difractogramas realizados, cabe destacar como primera conclusión la ausencia de indicios relativos a la presencia de austenita, hecho que vendría a descartar que se haya producido sobre-envejecimiento del acero maraging, tanto del envejecido previamente como del material nitrurado y precipitado de forma simultánea [FER14, SHA09]. En los difractogramas puede observarse que tras los tratamientos de nitruración las fases predominantes en superficie son nitruros de hierro con diferentes relaciones estequiométricas, cuya contenido y naturaleza vienen determinados por la temperatura y por el estado térmico de partida del material. Común a las muestras S y T nitruradas es el hecho de que al aumentar la temperatura crece la relación γ'/ϵ . Cabe destacar que en los escasos trabajos

recogidos en la literatura acerca de la nitruración en plasma de aceros maraging se reporta la formación de nitruros de hierro de tipo γ' -Fe₄N [SHE09, YAN09], y tan solo se da cuenta de la formación de capas bifásicas ϵ y γ' en tratamientos simultáneos de envejecimiento y nitruración en aceros de endurecimiento por precipitación, para largos tiempos de tratamiento [WEN09, OLI07, FRA06].

En general, se han encontrado algunas diferencias al comparar el material previamente envejecido y el del tratamiento simultáneo. Mientras que las fases ϵ -Fe₂N_{1-x} desaparecen casi totalmente de las muestras T a temperaturas de tratamiento de 500 °C y 515 °C, en las muestras S siguen siendo detectadas, aunque su contenido es significativamente más bajo que a temperaturas menores. Asimismo, hay que hablar de la probable existencia de la fase γ' -FeNi₃N en los especímenes S, no detectada en el material previamente envejecido. Esto es consistente con el hecho de que el material en estado solubilizado contiene mayor cantidad de níquel en solución sólida que el envejecido en el momento de la nitruración. La mayor anchura de los picos lleva a pensar en mayores tensiones de la red cristalina en el caso del material S, que poseen además mayores valores de dureza HK.

Entre todos los tratamientos llevados a cabo destacan los resultados obtenidos para las muestras nitruradas a 475 °C, en los que tanto el acero solubilizado como el envejecido siguen tendencias distintas a lo esperado. Los análisis de GDOES mostraron que estas probetas cuentan con porcentajes de nitrógeno superficial significativamente menores que los del resto de especímenes nitrurados. En la muestra S se aprecia un pico correspondiente a la fase ϵ -Fe₃N, mientras que en la probeta T se observa una señal que podría corresponder al sustrato, aunque la presencia de otros picos relativos a las fases nitruradas y el hecho de que se hayan inducido estructuras tensionadas que provocan la distorsión de la microestructura y la modificación de los parámetros de celda hacen difícil asegurar la identificación. Las conclusiones referidas en relación a la presencia de nitruros de hierro tipo ϵ a menores temperaturas y su evolución con la temperatura hacia fases tipo γ' están de acuerdo con trabajos reportados en la literatura científica [BAS08, LEI97, HUT92, VRE92], que explican el mismo fenómeno observado en hierro puro y

aceros de herramientas. A bajas temperaturas de tratamiento (hasta unos 450 °C en hierro puro) las fases ϵ -Fe₂N y ϵ -Fe₃N son termodinámicamente más estables, mientras que a mayores temperaturas está más favorecida la formación de γ' -Fe₄N. Las temperaturas a las que se producen las transformaciones que van desde las fases ϵ más ricas en nitrógeno a las fases γ' pueden variar en función del material y los aleantes de los que disponga [LEI97].

Las medidas de microdureza sustentan también las conclusiones reportadas en cuanto a la microestructura y la formación de nitruros de hierro. Los valores de microdureza Knoop en superficie son mayores para las muestras S que para las T, en todos los casos. Esto se debe a la mayor dureza de las fases ϵ -Fe₂N_{1-x} respecto a las γ' -Fe₄N [COR10, HUT92]. Así, puede observarse cómo en las muestras tratadas a 450 °C, cuando los difractogramas muestran cantidades apreciables de ϵ -Fe₂N_{1-x} para las muestras S y T los valores de microdureza superficial son muy parecidos, mientras que a partir de 500 °C las muestras S presentan valores de dureza significativamente mayores, cuando no se detectan apenas restos de la presencia de fases ϵ en las muestras T. El hecho de que las muestras sometidas a envejecimiento y nitruración simultánea presenten valores ligeramente mayores que para el material previamente envejecido fue observado también por Oliveira *et al.* en su estudio de procesos de nitruración de aceros endurecibles por precipitación [OLI07].

La singularidad apreciada en la microestructura de los materiales nitrurados a 475 °C se traduce también en unas anormales medidas de microdureza superficial. Tanto para las muestras T como S tratadas a esa temperatura se han encontrado valores más bajos de microdureza. En el caso de la muestra T, la razón parece estribar en el bajo contenido de nitrógeno y la menor presencia de fases nitruradas. Por su parte, el difractograma de la muestra S mostraba la presencia de ϵ -Fe₃N en la superficie. Como ya se ha comentado, los trabajos anteriormente mencionados [LEI97, HUT92, VRE92] y otros como los desarrollados por Li *et al.* [LI06] y Mashreghi *et al.* [MAS13] afirman que la fase ϵ -Fe₂N_{1-x} evoluciona con la temperatura desde ϵ -Fe₂N a ϵ -Fe₃N, donde x tiende a 0 a bajas temperaturas (ϵ -Fe₂N) y a 1/3 a mayores valores (ϵ -Fe₃N), hasta que se alcanza la temperatura de

equilibrio para dicha fase (450 °C para hierro puro, pero que puede ser mayor o menor según el tipo de material). Según los citados trabajos, las fases ϵ -Fe₂N se encuentran en un estado altamente tensionado, por lo que su dureza es considerablemente mayor que la del ϵ -Fe₃N formado en el equilibrio, algo que previsiblemente ha ocurrido en torno a los 475 °C en el caso de la muestra solubilizada.

Por su parte, los valores de dureza base del acero medidos en escala Rockwell C indican que no se ha producido pérdida de dureza en las muestras que estaban envejecidas antes de los procesos de nitruración, lo cual vendría a corroborar que no se ha habido sobre-envejecimiento del material, algo ya apuntado en los difractogramas. En cuanto a las muestras sometidas a tratamiento simultáneo de nitruración y envejecimiento, cabe destacar el importante aumento de dureza observable para todas las muestras S. A 515 °C la dureza del material ha llegado a los 53 HRc, el mismo valor de dureza que la muestra T tras el tratamiento de nitruración. A 475 °C y 500 °C la dureza de las muestras S ha quedado en torno a los 51 HRc, tan solo dos unidades por debajo del material T. A 450 °C se ha alcanzado un valor de 48 HRc, cinco unidades por debajo de la dureza del acero previamente envejecido. De estos valores se concluye que a 515 °C se ha producido de forma la precipitación completa de intermetálicos en el material base, ya que prácticamente se ha alcanzado el potencial valor máximo de dureza del material. En el caso de los tratamientos a 475 °C y 500 °C la precipitación ha sido casi completa, con valores de dureza cercanos a los 52-53 HRc observados como valor máximo. Por su parte, a 450 °C no puede hablarse de un envejecimiento completo, ya que las propiedades mecánicas que el material ha adquirido en el proceso simultáneo de nitruración y maduración no han alcanzado su máximo potencial.

Los tratamientos aplicados han ocasionado un sensible aumento en la rugosidad de las muestras de acero maraging, que se ha elevado desde los 10 nm de rugosidad media de las probetas de referencia hasta el entorno de los 200 nm. Esto se produce como consecuencia de dos efectos que compiten entre sí. Por una parte, la reordenación de la estructura cristalina en superficie [PRA01]; y sobre todo, del

bombardeo iónico que causa *sputtering* en la superficie. Los valores de Ra son ligeramente más altos para el acero inicialmente en estado solubilizado, hecho que ya ha sido referido en la discusión de los resultados de los capítulos 5 y 6. Cabe insistir en la gran importancia que tiene el control de la rugosidad desde el punto de vista industrial, ya que es un parámetro determinante en el diseño de moldes y distintos tipos de utillajes, entre otros. En todo caso, el incremento de rugosidad derivado de los tratamientos estudiados en este trabajo, que lleva de una superficie con acabado especular ($Ra < 10 \text{ nm}$) a una con valores de Ra por debajo de $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ supone un aumento de rugosidad inferior al observable al nitrurar aceros de uso habitual [SIN06], compatible con la calidad requerida en aplicaciones convencionales de moldeo [MAR08], por citar un ejemplo.

Se ha producido una destacada mejora de la resistencia al desgaste del acero maraging tras ser sometido a los tratamientos de nitruración. Tanto las muestras S como las T han alcanzado tasas de desgaste muy similares entre ellas, y que suponen una mejora cuantificada en un orden de magnitud respecto al material de referencia envejecido y dos órdenes en relación al acero en estado solubilizado. Entre los resultados obtenidos en los distintos tratamientos, hay diferencias pequeñas. Sin embargo, se aprecia una tendencia a partir de cual se observa que las muestras que presentan mayores valores de microdureza superficial tienen tasas de desgaste ligeramente mayores. Este hecho es asociado al efecto de “tercer cuerpo” durante los ensayos tribológicos, en los que la presencia de *debris* con mayor dureza incrementa el grado de abrasión sobre la superficie ensayada durante los ensayos, aumentando así la tasa de desgaste del material [GOD90]. Se ha encontrado que capas mixtas en las que se pueden encontrar conjuntamente fases $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ y $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$ son más frágiles y pueden desprenderse con mayor facilidad, favoreciendo de este modo dicho efecto de tercer cuerpo [SOL11, PSY02, KAR91]. Por sí mismas, si se comparan superficies de estructura monofásica, las fases $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$ presentan también mayor fragilidad y se desprenden más fácilmente que las fases $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ [MOH14, ROC03].

La resistencia a la corrosión del acero maraging es otra de las propiedades que se ve significativamente mejorada por efecto de la nitruración en plasma. De las curvas de polarización obtenidas a partir de los ensayos potenciodinámicos se desprende un cambio en el comportamiento del material tras la nitruración, que pasa de un mecanismo de corrosión uniforme (tanto para la referencia en estado solubilizado como para el material envejecido) a un comportamiento que podría ser definido como de pseudo-pasividad en la superficie del material [SIL07]. Se observa además un importante aumento del potencial de corrosión de los especímenes nitrurados respecto al material de referencia, lo cual implica un comportamiento más noble [BRÜ10, WEN09, SOB04]. La tendencia general parece conducir a un mejor comportamiento frente a la corrosión al incrementar la temperatura, exceptuando el valor anómalo del tratamiento a 475 °C. Las capas monofásicas obtenidas exhiben mejor comportamiento a corrosión que capas bifásicas que contienen mezcla de fases γ' y ϵ , algo documentado en la literatura, debido a que la presencia de capas bifásicas incrementa el estrés y las tensiones en la superficie de los especímenes tratados [DIA13, COR05].

Las muestras nitruradas T presentan valores de E_{cor} entre 60 y 120 mV superiores a los de las muestras S. También exhiben valores de E_{pic} mayores, salvo en el caso del tratamiento a 500 °C, donde la muestra S presenta un comportamiento levemente mejor que el de la muestra T. El mejor comportamiento a corrosión para las muestras S corresponde al tratamiento efectuado a 500 °C, seguido del de 450 °C, 515 °C y 475 °C. En cuanto a las muestras S, el mejor resultado se ha encontrado para los especímenes tratados a 515 °C, seguidos de las nitruraciones a 500 °C, 450 °C y 475 °C. Nuevamente se observa un comportamiento por debajo de lo esperado para el tratamiento de nitruración a 475 °C, que tanto para las muestras S como para las T está por debajo del resto de muestras.

CAPÍTULO 8. INFLUENCIA DE LA MEZCLA DE GASES EN EL PLASMA EMPLEADO PARA LA NITRURACIÓN ASISTIDA POR ARCO ELÉCTRICO

8.1 Tratamientos

El empleo de hidrógeno en los procesos de nitruración en plasma ha sido ampliamente estudiado. Hudis, en uno de los primeros trabajos realizados al respecto, postuló la intervención de especies reactivas hidrogenadas como las responsables de los fenómenos de difusión durante el proceso [HUD73], mientras que otros autores atribuyen la influencia del hidrógeno a mecanismos que tienen lugar en la superficie de las muestras, ya sea mediante ataque químico derivado del fuerte carácter reductor del hidrógeno [FIG06b, XU87, TIB74] o debido a otros efectos que tienen lugar en la superficie de las muestras, como la formación de pares de excitación derivados de vacantes de hidrógeno en la superficie [KUM00, SZA89]. Tradicionalmente, también se ha venido empleando hidrógeno durante la fase de limpieza iónica previa al propio tratamiento, normalmente junto con argón, para eliminar la capa superficial de óxido y favorecer la posterior difusión del nitrógeno, pero sin afectar al plasma durante el proceso [PRI01, MEN99, PRI99].

Dada la naturaleza de la nitruración en plasma mediante arco eléctrico, se ha estudiado cómo afecta la adición de hidrógeno en el plasma de Ar-N₂ durante el proceso (en los tratamientos de referencia, en una relación de 3:1). Se han llevado a cabo distintos tratamientos en los que se ha aumentado la proporción de hidrógeno respecto a un flujo fijo de nitrógeno. Ya que se ha decidido mantener la presión constante (en el capítulo 5 se ha comprobado cómo ésta afecta al proceso), el flujo de argón se ha tomado como una variable, de modo que cantidades crecientes de hidrógeno en cada proceso implican una reducción del caudal de argón en la cámara. En cualquier caso, y debido a su baja masa molecular, la adición de hidrógeno supone un mínimo incremento de presión en comparación con el argón [AZA04] y por lo tanto la compensación necesaria reduciendo el flujo del gas noble es muy pequeña.

La elección de los parámetros de operación se ha basado en estudios preliminares llevados a cabo con anterioridad, en los que se han ajustado las cantidades relativas de gases para una presión total de 1 Pa. Se persigue obtener un valor de corriente estable en el ánodo de 80 A al crear el *glow discharge*, de modo que la fluencia se mantenga constante. En la fase preliminar de pruebas, se pudo comprobar experimentalmente que teniendo un plasma de argón puro, al añadir nitrógeno y/o hidrógeno en la cámara el valor de corriente en el ánodo disminuía. En plasmas compuestos por mezclas binarias de argón y nitrógeno, al introducir una cantidad creciente de nitrógeno y producir un descenso de la fluencia, se evidenció una reducción del espesor de la capa de nitruración en posteriores análisis mediante GDOES. Esta constatación empírica está refrendada por múltiples estudios acerca de procesos de nitruración en plasma [KUM00, REN98, RIC97, BOC96, REN96, GAR95, HUD73], que ya reportaron que la adición de nitrógeno y, en menor medida, de hidrógeno, a un plasma de argón, produce un descenso de la función de distribución electrónica que resulta en una desactivación del plasma. Este efecto deriva de las colisiones inelásticas producidas entre los electrones y moléculas de nitrógeno (e hidrógeno) con mayor sección eficaz [PHE92, ITI86]. La reducción de la densidad electrónica del plasma afecta a la eficiencia de la nitruración y a la temperatura del proceso, y por tanto, repercute también en la etapa de envejecimiento del acero maraging. Por este motivo, en la elección de las condiciones experimentales se ha querido evitar este efecto, de modo que se ha trabajado siempre manteniendo un valor de fluencia constante, fijando un valor de corriente en el ánodo de 80 A.

Además de esta circunstancia, que resulta determinante, se han considerado diversas investigaciones relativas a procesos de nitruración en plasma en las que la adición de hidrógeno o bien no ha tenido efecto [REN98] o bien cantidades muy bajas han tenido un impacto significativo en las propiedades superficiales de los materiales tratados –desde el nivel de trazas hasta un máximo de un 10 %– [ABD04, RIC98, RIC93, SZA89, ELH88, MAT83]. El planteamiento presente se ve reforzado con el hecho reconocido de que por encima del 10 % de hidrógeno hay un marcado descenso de la concentración de especies activas con influencia en los

procesos de nitruración, independientemente de la naturaleza de la descarga [KUM00].

Por todos estos motivos, para el diseño de estos tratamientos se ha considerado que el rango de valores más interesante para el estudio es el que va desde el 0 % hasta el 8 % de presión parcial de hidrógeno en el momento inicial del proceso, valor límite a partir del cual la fluencia en el reactor disminuye.

Los parámetros del proceso se detallan en la Tabla 8.1. Se ha seguido el mismo protocolo de limpieza y pre-etapa de calentamiento que en los capítulos anteriores (apartado 5.1).

Tabla 8.1. Parámetros empleados en los procesos de nitruración.

P_{H_2} (%)	Flujo másico N ₂ /H ₂ /Ar (sccm)	Intensidad arcos (A)	Bias (V)	Tiempo (min)	Presión (Pa)	Temperatura medida (°C)
0	90/0/270	85	- 600	90	1,0	501 ± 2
1	90/5/270					499 ± 2
2	90/9/268					489 ± 3
4	90/18/265					481 ± 3
8	90/36/260					486 ± 3

Se ha medido la temperatura de los procesos introduciendo una probeta de 100Cr6 (Figura 8.1), al igual que en el resto de casos de estudio, ante la expectativa ya explicada de que la distinta naturaleza del plasma provoque una variación de la misma. Las muestras han sido denominadas anteponiendo el valor de presión parcial de hidrógeno y una “H” a las referencias “S” y “T”.

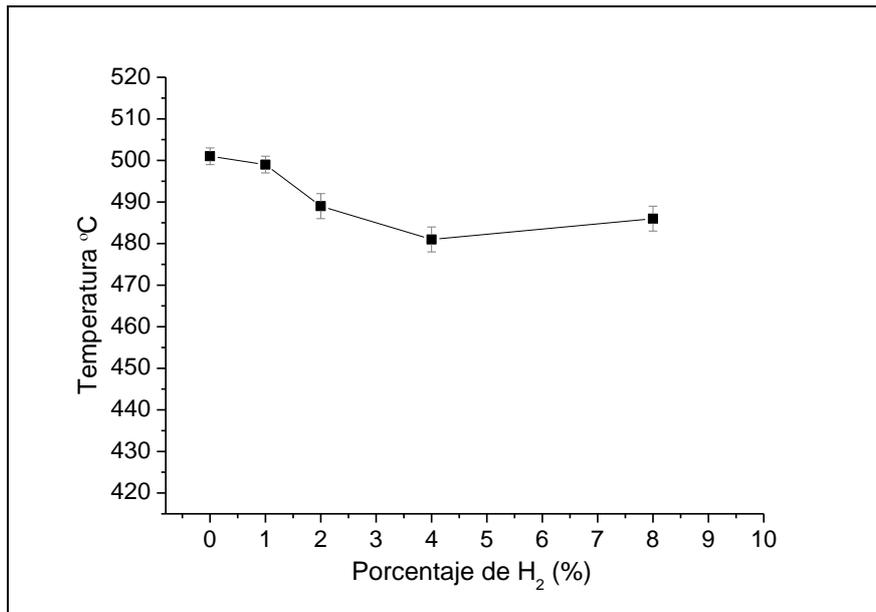


Figura 8.1. Temperatura máxima de las muestras durante los procesos de nitruración.

8.2 Perfiles de composición química

Se han realizado análisis de GDOES para el estudio de los perfiles de composición.

Nitruración de acero maraging S (=solubilizado)

En las Figuras 8.2 y 8.3 puede observarse que tanto el perfil de difusión del nitrógeno como la concentración máxima en superficie están condicionados por la cantidad relativa de hidrógeno presente en el plasma y relacionados entre sí de forma inversamente proporcional. El tratamiento de referencia, en el que la composición del plasma consta únicamente de Ar-N₂, presenta el perfil de difusión más profundo, alcanzando 77 micras de profundidad. Las muestras 4H-S y 8H-S alcanzan las 70 micras, mientras que con porcentajes del 1 % y el 2 % de hidrógeno se han alcanzado aproximadamente 63 micras. La concentración máxima de nitrógeno en la zona de compuestos sigue una tendencia casi inversa a la del perfil de difusión. El tratamiento en ausencia de hidrógeno es en el que se ha encontrado un menor contenido de nitrógeno en superficie (7,5 % en masa), muy similar al del tratamiento realizado con un 40 % de hidrógeno respecto al nitrógeno en el plasma. Por su parte, las muestras 1H-S y 4H-S alcanzan valores en torno al 8,8 % de nitrógeno en superficie y este valor aumenta por encima del 10

% para el espécimen 2H-S. Los perfiles de difusión obtenidos mediante GDOES ponen de manifiesto que cuando se alcanzan las mayores profundidades de difusión la cantidad de nitrógeno en superficie es menor y viceversa.

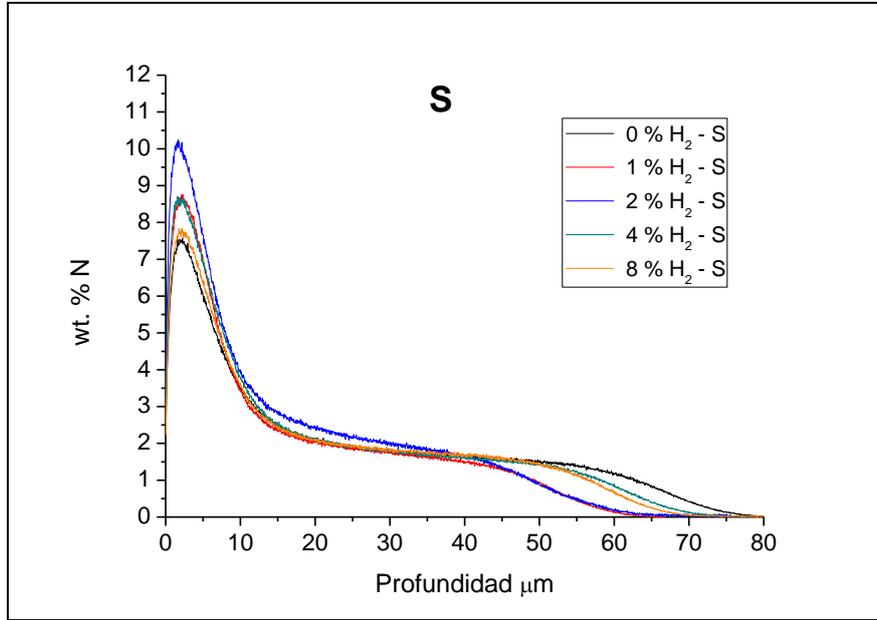


Figura 8.2. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras S para cada cantidad relativa de hidrógeno en el plasma.

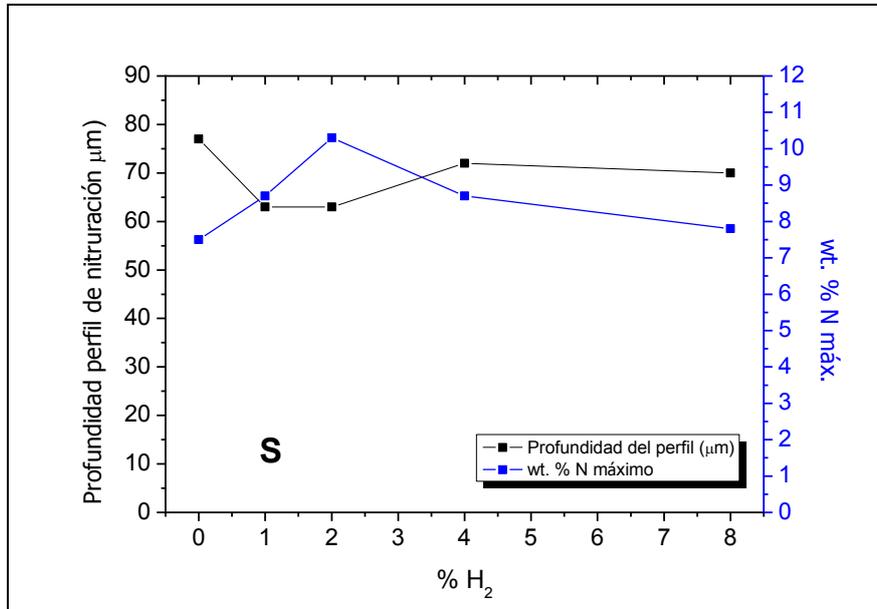


Figura 8.3. Profundidad del perfil de difusión (izda.) y concentración máxima alcanzada (dcha.) de nitrógeno en las muestras S para cada valor de temperatura.

Nitruración de acero maraging T (=tratado térmicamente)

En cuanto a las muestras envejecidas, apenas se advierten diferencias entre las probetas tratadas en ausencia de hidrógeno y con distintos porcentajes de gas, tanto en relación a la profundidad de la zona de difusión, la concentración superficial de nitrógeno o la morfología del perfil (Figuras 8.4 y 8.5). La adición de hidrógeno incrementa en un 0,5 % la cantidad de nitrógeno en superficie, independientemente de la proporción de hidrógeno empleada, mientras que todos los perfiles de difusión alcanzan una profundidad similar, en torno a las 63-65 micras. En el caso de la muestra 2H-T se aprecia una cantidad ligeramente menor de nitrógeno al final del perfil de difusión, entre las 40 y las 60 micras de profundidad.

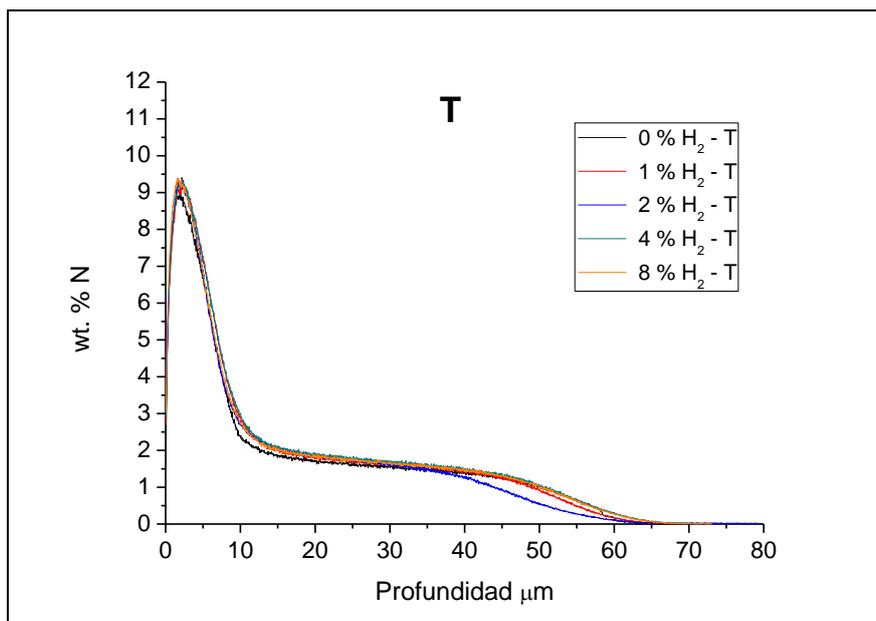


Figura 8.4. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras T para cada cantidad relativa de hidrógeno en el plasma.

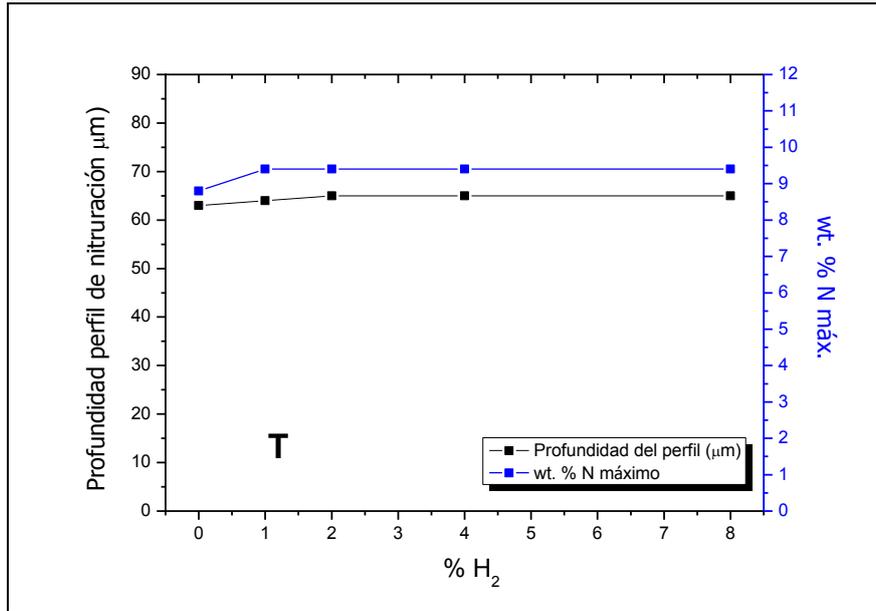


Figura 8.5. Profundidad del perfil de difusión (izda.) y concentración máxima alcanzada (dcha.) de nitrógeno en las muestras T para cada valor de temperatura.

Comparación de las muestras S y T

En ausencia de hidrógeno las muestras envejecidas muestran perfiles en los que hay más nitrógeno superficial pero los perfiles de difusión son más prolongados en las solubilizadas, como se ha venido observando a lo largo de este trabajo. Al adicionar hidrógeno, sin embargo, se advierten cambios que afectan fundamentalmente al material solubilizado, como ya se ha comentado. Esto provoca que con un 1 % de hidrógeno ambos perfiles prácticamente se solapen, ya que la muestra 1H-S presenta un perfil más corto, pero más nitrógeno superficial que en ausencia de gas reductor. La muestra 2H-S sufre un efecto parecido, pero se advierte aún más concentración de nitrógeno en superficie que para la 2H-T (y que para la 1H-S), manteniéndose el espesor de la capa de difusión que se observaba con un 1 % de hidrógeno. Con un 4 % la tendencia cambia de nuevo y es la muestra T la que posee más nitrógeno en superficie mientras que el perfil de la muestra S se hace más prolongado, de forma análoga a lo que ocurre con un 8 % de hidrógeno.

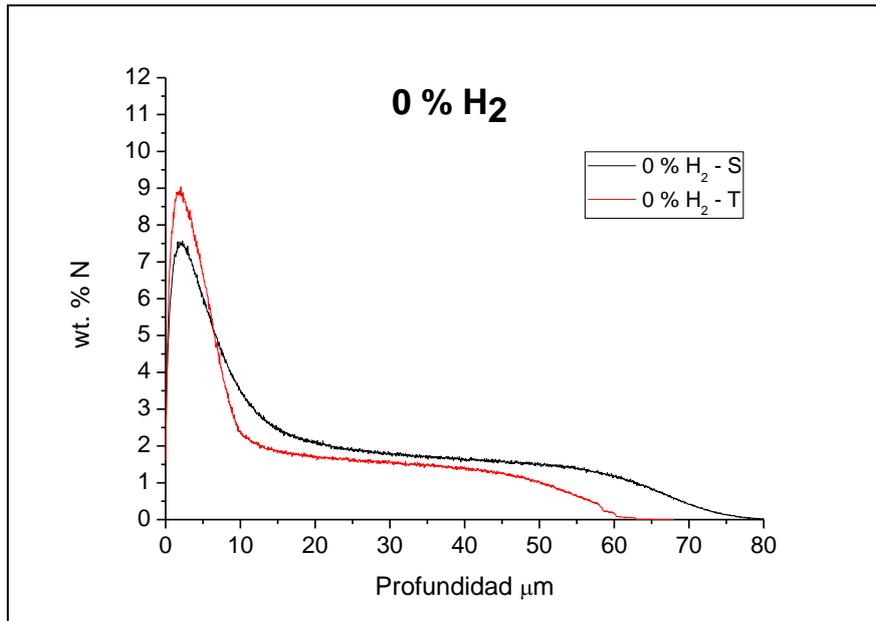


Figura 8.6. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras S y T con un 0 % de H₂.

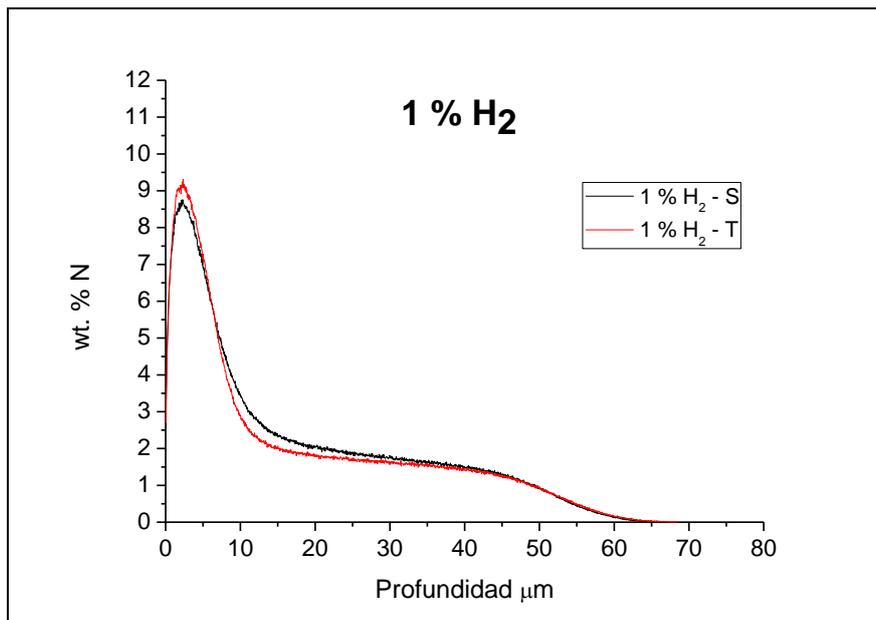


Figura 8.7. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras S y T con un 1 % de H₂.

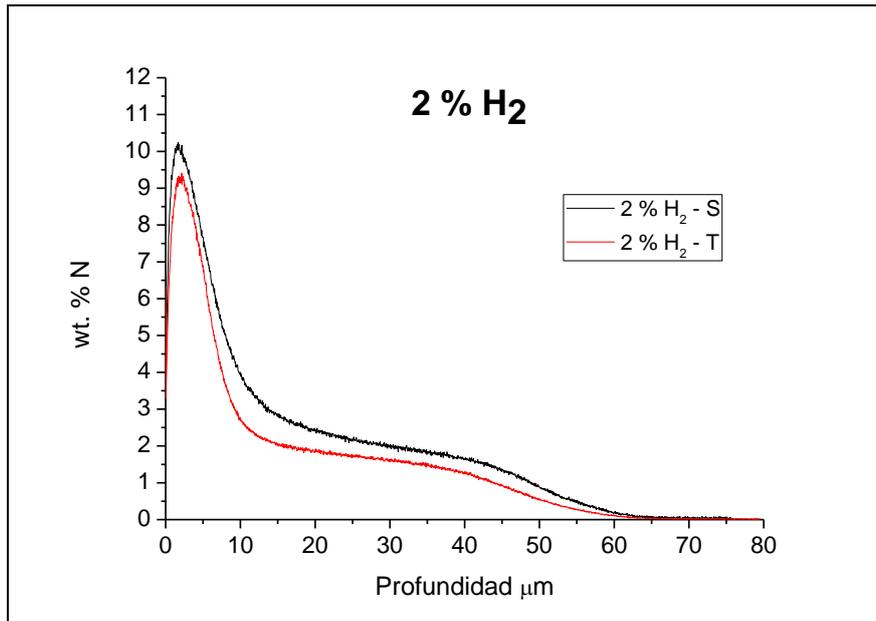


Figura 8.8. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras S y T con un 2 % de H₂.

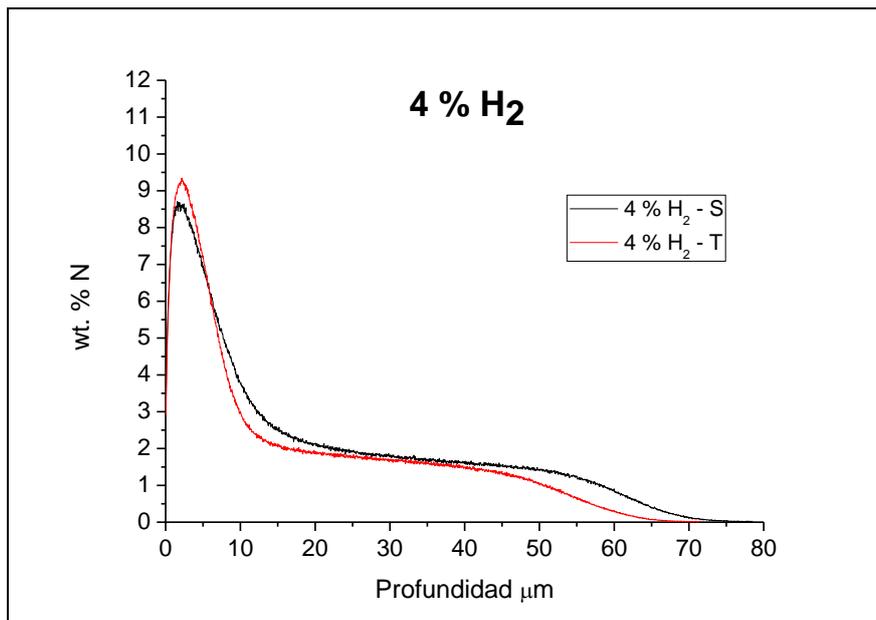


Figura 8.9. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras S y T con un 4 % de H₂.

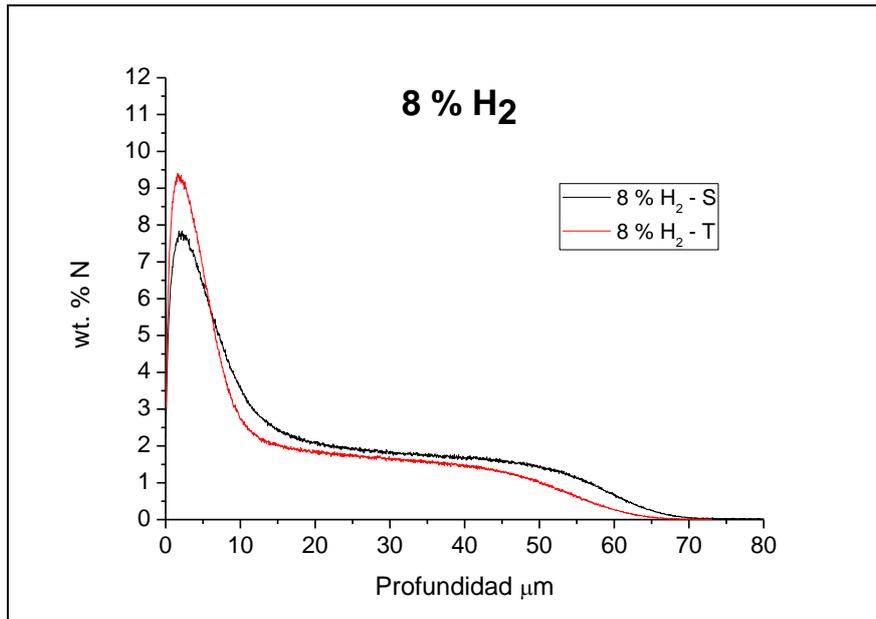


Figura 8.10. Perfiles de difusión de nitrógeno en las muestras S y T con un 8 % de H₂.

8.3 Dureza

En los subapartados siguientes se detallan las medidas de dureza en escala Rockwell C y Knoop a 50 gramos.

8.3.1 Dureza Rockwell C

En la Tabla 8.2 se recogen los valores de dureza Rockwell C medidos. Puede observarse un importante aumento de dureza del material que partía de estado de solubilización desde los 30 HRc hasta valores que en todos los casos se encuentran entre 51-52 HRc. Por su parte, el material previamente envejecido ha mantenido o aumentado ligeramente su dureza base, situándose en 52-53 HRc.

Tabla 8.2. Valores de dureza Rockwell C de los materiales de referencia y nitrurados.

Procesos	HRc
Referencia S	30,2 ± 0,2
Referencia T	52,3 ± 0,3
0 % H ₂ - S	51,3 ± 0,2
0 % H ₂ - T	53,1 ± 0,3
1 % H ₂ - S	51,9 ± 0,1
1 % H ₂ - T	52,8 ± 0,2
2 % H ₂ - S	51,9 ± 0,2
2 % H ₂ - T	53,1 ± 0,2
4 % H ₂ - S	51,8 ± 0,2
4 % H ₂ - T	52,6 ± 0,4
8 % H ₂ - S	52,3 ± 0,1
8 % H ₂ - T	53,1 ± 0,1

8.3.2 Microdureza Knoop

En las Figuras 8.11 y 8.12 aparecen los perfiles de microdureza Knoop para el conjunto de muestras S y T. En la Tabla 8.3 se muestran los valores numéricos.

En las muestras S la dureza en superficie se sitúa en un rango entre los 750-780 HK_{0,05} y su pico de máxima dureza entre los 800-840 HK_{0,05}. El comportamiento de todas ellas es muy similar. Para las muestras T, la dureza en superficie está entre los 700-710 HK_{0,05}. Los máximos de dureza en las muestras de esta denominación se sitúan en valores de 730-760 HK_{0,05}.

Así pues, se aprecia que tanto los valores de dureza superficial como el pico máximo que se alcanza en el perfil corresponden en todos los casos a las muestras solubilizadas. La diferencia entre las muestras S y T oscila desde las 40 unidades HK_{0,05} (2H-S) hasta las 100 unidades (8H-S). Existen diferencias significativas al comparar los valores máximos de dureza en los perfiles de los diferentes conjuntos de muestras S y T tratados en cada una de las condiciones estudiadas. En aquellas para las que no se ha empleado hidrógeno durante la nitruración o cantidades del

1 % y el 4 % la diferencia se sitúa alrededor de las 100 unidades $HK_{0,05}$. La diferencia baja hasta las 50-60 unidades al emplear un 2 % y un 8 % de hidrógeno. En todos los casos, la profundidad de la zona de nitruración medida a través de los perfiles de microdureza es consistente con los datos obtenidos a través de espectrometría GDOES.

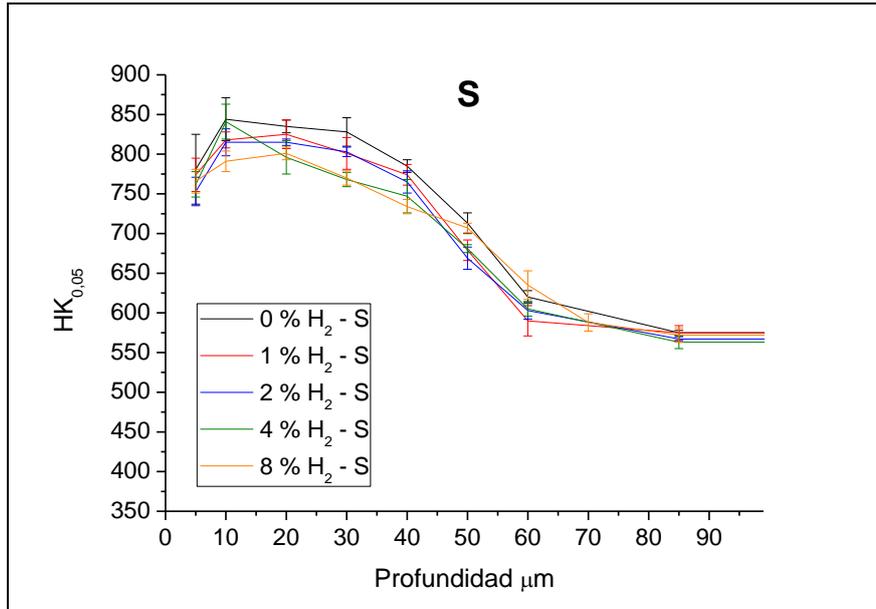


Figura 8.11. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S nitruradas.

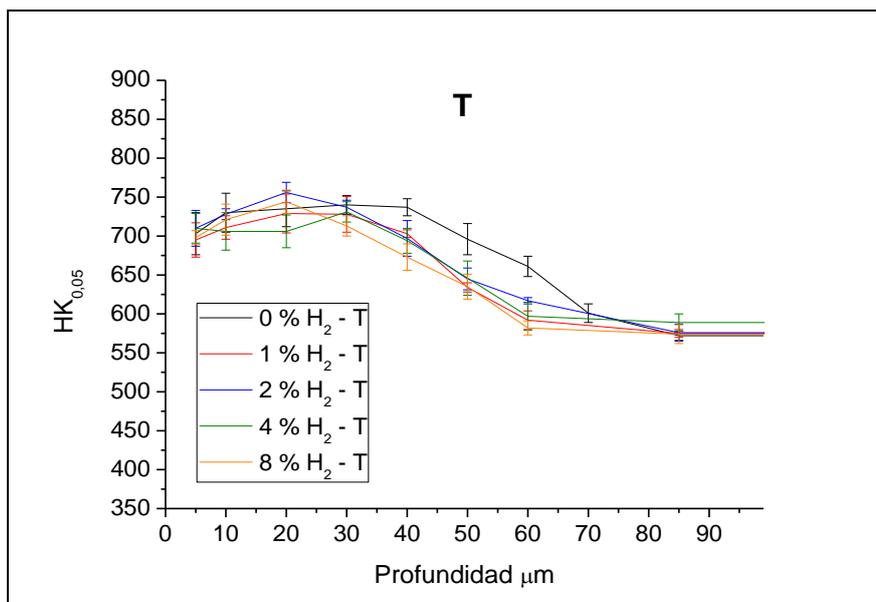


Figura 8.12. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras T nitruradas.

Tabla 8.3. Valores de microdureza Knoop a 50 gramos ($HK_{0,05}$) de las muestras nitruradas.

Procesos	Profundidad (μm)								
	5	10	20	30	40	50	60	70	Bulk
0 % H_2 - S	781 ± 44	844 ± 27	835 ± 8	828 ± 18	785 ± 8	713 ± 13	620 ± 8		575 ± 3
0 % H_2 - T	703 ± 27	730 ± 25	735 ± 23	740 ± 12	737 ± 11	696 ± 20	661 ± 13	601 ± 12	572 ± 6
1 % H_2 - S	774 ± 21	818 ± 10	825 ± 18	801 ± 20	774 ± 13	679 ± 13	590 ± 19		575 ± 9
1 % H_2 - T	695 ± 22	711 ± 15	729 ± 25	728 ± 23	703 ± 5	634 ± 6	592 ± 12		575 ± 5
2 % H_2 - S	753 ± 18	815 ± 17	815 ± 4	803 ± 6	765 ± 14	669 ± 14	603 ± 11		567 ± 3
2 % H_2 - T	710 ± 23	728 ± 7	756 ± 13	737 ± 9	697 ± 23	645 ± 14	617 ± 4		576 ± 11
4 % H_2 - S	762 ± 16	841 ± 22	796 ± 21	768 ± 9	747 ± 21	681 ± 5	605 ± 9		563 ± 8
4 % H_2 - T	710 ± 19	706 ± 24	706 ± 21	731 ± 13	694 ± 16	646 ± 22	597 ± 18		589 ± 11
8 % H_2 - S	766 ± 15	791 ± 13	801 ± 8	770 ± 9	734 ± 9	707 ± 6	635 ± 18	588 ± 11	572 ± 9
8 % H_2 - T	698 ± 9	721 ± 20	744 ± 15	713 ± 13	673 ± 17	635 ± 16	582 ± 9		574 ± 12

En las Figuras 8.13-8.17 se contrastan los perfiles de dureza para cada par de muestras S y T en las diferentes condiciones de tratamiento. Los valores de microdureza del material base de las muestras S y T son prácticamente idénticos. Ello reafirma los resultados de dureza HRC que validan el tratamiento térmico de las solubilizadas.

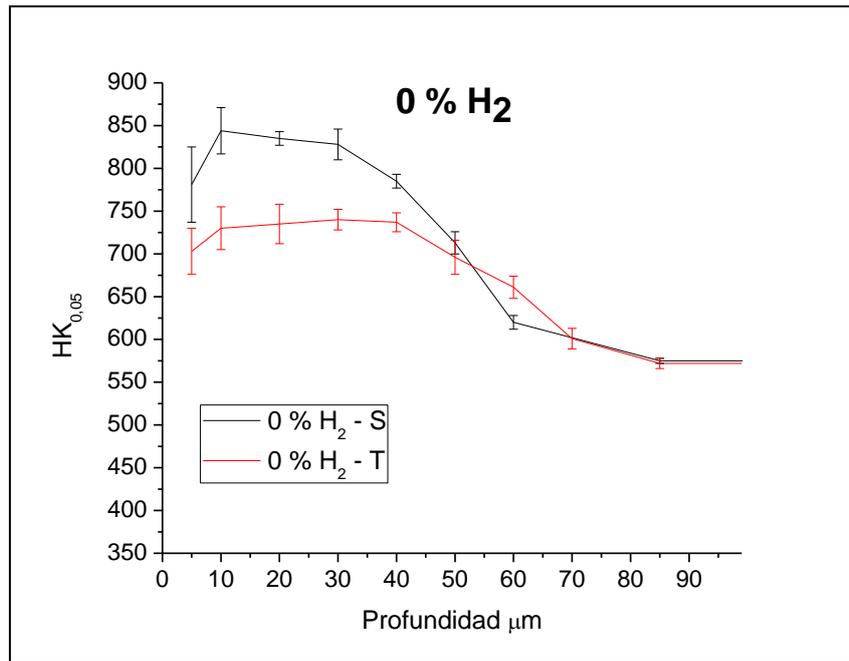


Figura 8.13. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S y T nitruradas con un 0 % de H₂.

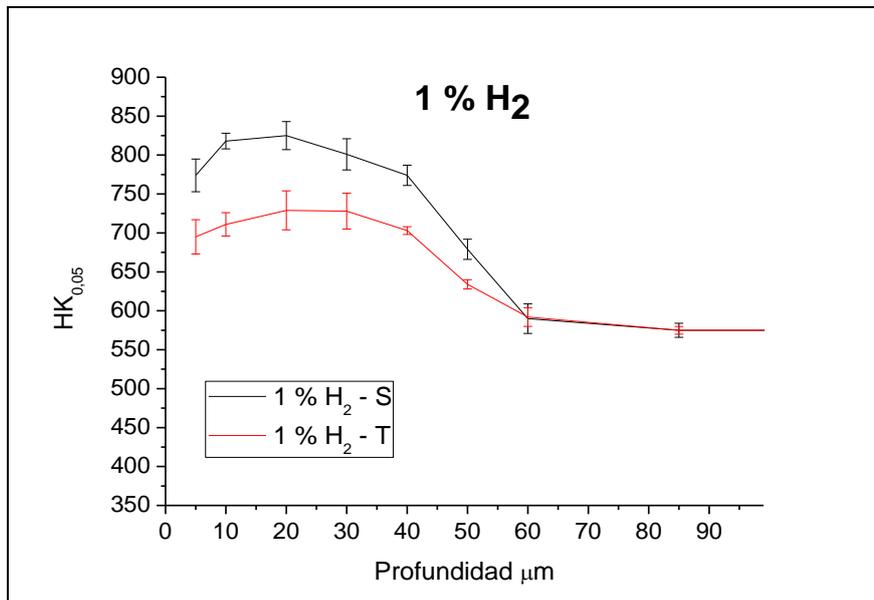


Figura 8.14. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S y T nitruradas con un 1 % de H₂.

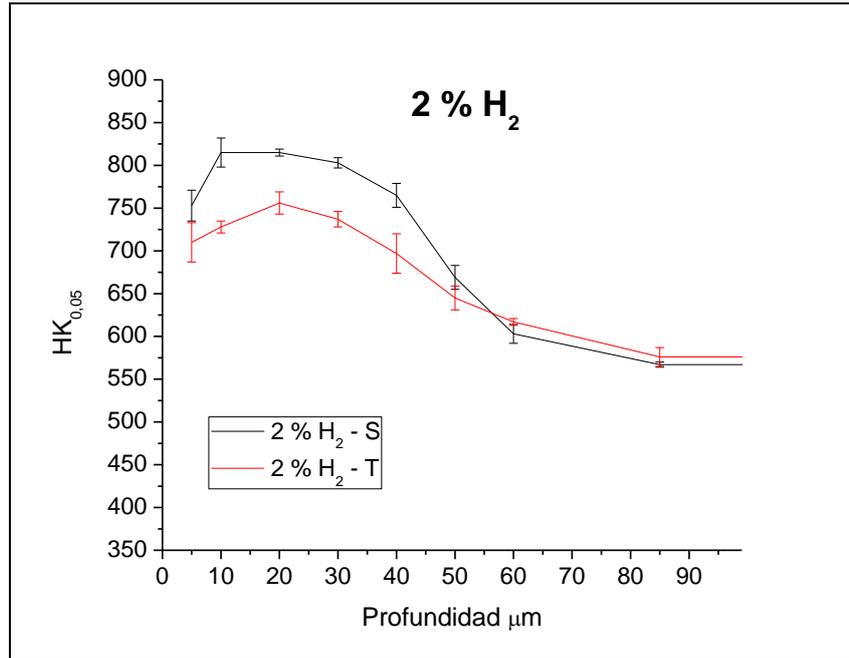


Figura 8.15. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S y T nitruradas con un 2 % de H₂.

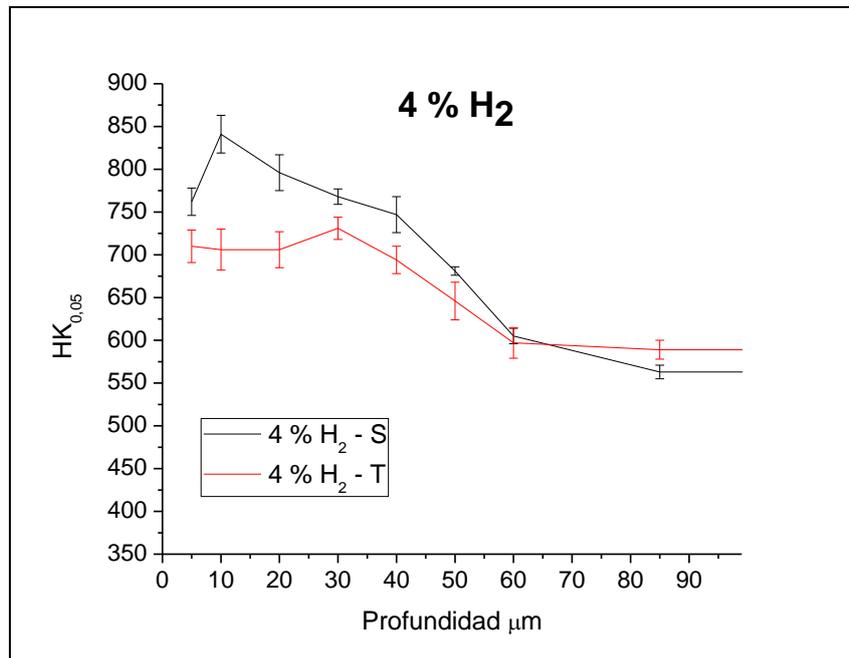


Figura 8.16. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S y T nitruradas con un 4 % de H₂.

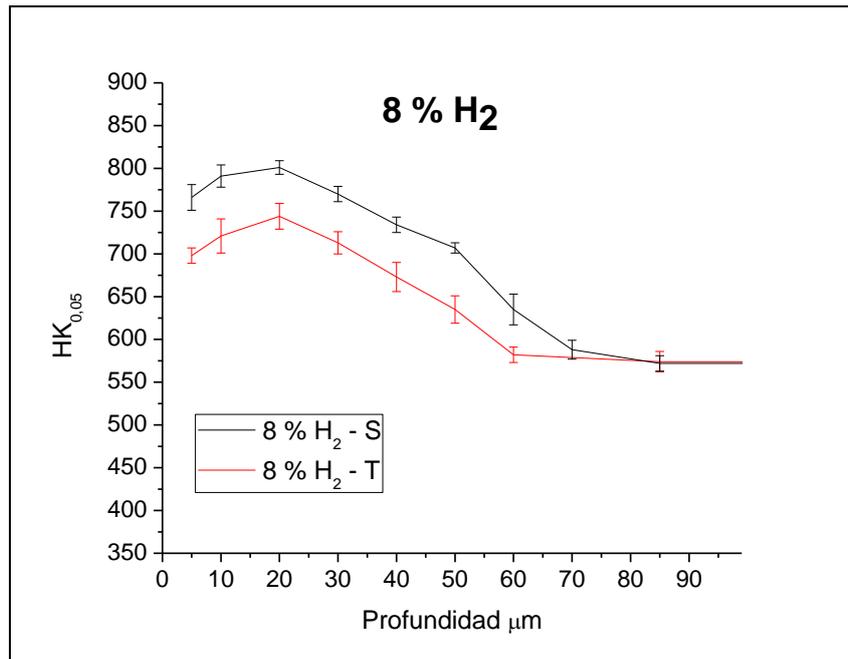


Figura 8.17. Perfiles de microdureza Knoop de las muestras S y T nitruradas con un 8 % de H₂.

8.4 Microestructura

La evaluación de la microestructura se ha realizado mediante difracción de rayos X por incidencia rasante y por medio de microscopía electrónica de barrido.

8.4.1 Difracción de rayos-X por incidencia rasante (GIXRD)

En las Figuras 8.18 y 8.19 pueden observarse los difractogramas del conjunto de muestras S y T, respectivamente, correspondientes a cada condición operativa de los tratamientos de nitruración. Las medidas se han realizado mediante incidencia rasante de 3°. Se han incluido, con líneas punteadas, los patrones de difracción correspondientes a los materiales sin nitrurar.

Las muestras S y T de referencia presentan picos de difracción de los planos (110) y (200) de la martensita, que aparecen a 68,7° y 105,9°. Para ambas muestras los picos se observan en posiciones prácticamente idénticas, aunque la intensidad en el caso del acero en estado solubilizado es ligeramente mayor.

La nitruración de las probetas de acero maraging ha derivado en la aparición de picos de difracción asociados a la presencia de distintas fases nitrogenadas. En todas las muestras los picos dominantes se asocian a fases γ' -Fe₄N. A 63,4° se observa el pico correspondiente al plano (111) y a 74,5° el del plano (200). Como se ha mencionado anteriormente, es necesario incidir en que la fase γ' -Fe₄N es indistinguible de la fase γ' -Fe₃NiN empleando difracción de rayos X, ya que la similitud de sus parámetros de red hace que la posición de sus picos se solapen, no pudiendo ser diferenciados. Además de éstas, pueden encontrarse otras fases asociadas a la presencia de nitruros de distinta estequiometría (Fe₂N y Fe₃N), y que serán descritas de forma general como ϵ -Fe₂N_{1-x}.

Cabe recordar que el rango de temperaturas en estos tratamientos ha oscilado entre una mínima de 480 °C para los procesos con un 4 % de hidrógeno y los 500 °C al emplear un 0 % y un 1 %.

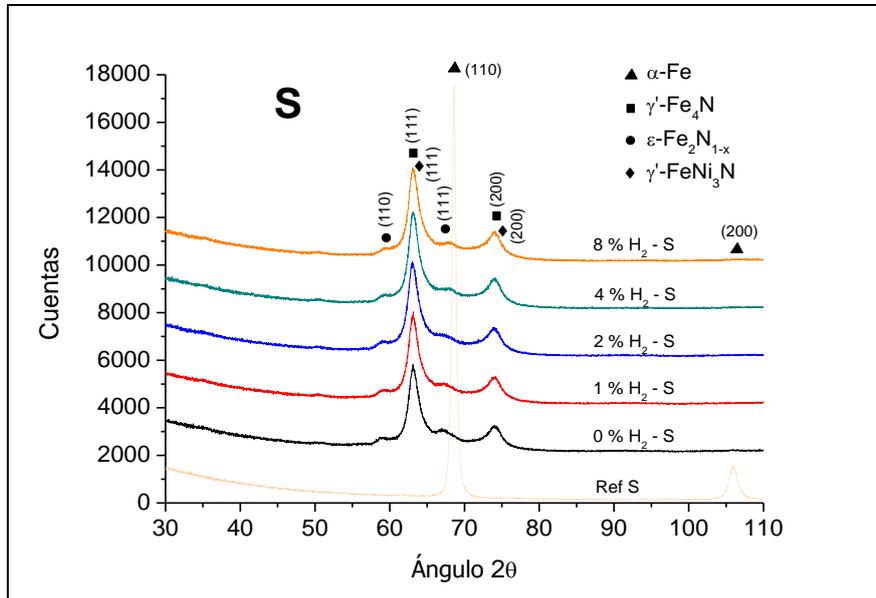


Figura 8.18. Difractogramas del material de referencia y las muestras nitruradas S empleando distintos porcentajes de hidrógeno en la mezcla de gases.

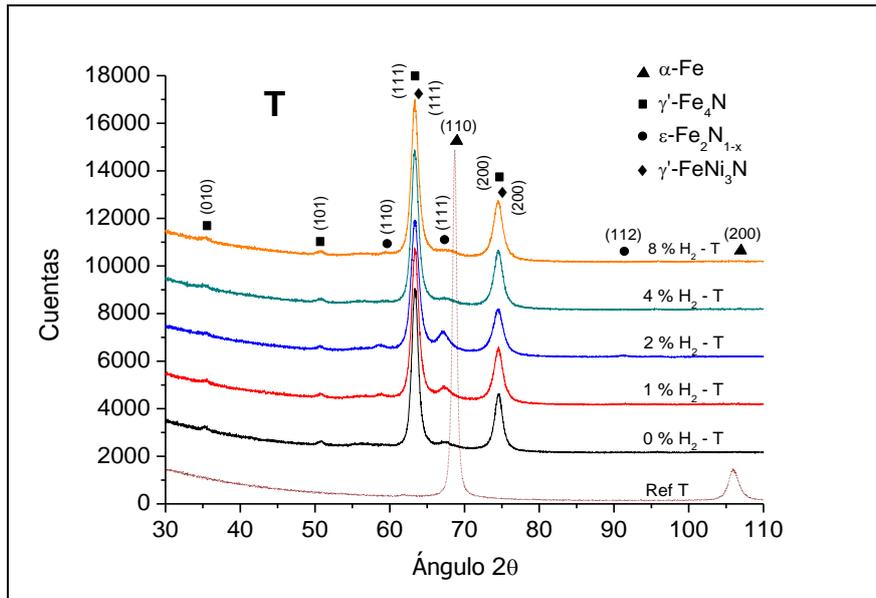


Figura 8.19. Difractogramas del material de referencia y las muestras nitruradas T empleando distintos porcentajes de hidrógeno en la mezcla de gases.

Nitruración de acero maraging S (=solubilizado)

Los difractogramas de las muestras en estado solubilizado tras ser nitruradas en las diferentes atmósferas presentan gran similitud entre ellas. Destaca el predominio de la fase γ' -Fe₄N, y con una señal de mucha menor intensidad, la fase ϵ -Fe₂N_{1-x}. Esta fase presenta picos de difracción situados a 58,7° (110) y a 67,8° (111) para una estequiometría Fe₃N. No se han observado diferencias significativas entre los difractogramas dependiendo del porcentaje de hidrógeno empleado.

Nitruración de acero maraging T (=tratado térmicamente)

Por su parte, se aprecian algunas diferencias entre los difractogramas obtenidos para las muestras previamente envejecidas, que corresponden fundamentalmente a las muestras 1H-T y 2H-T. Por su parte, para las probetas 0H-T, 4H-T y 8H-T los diagramas son prácticamente idénticos. Al igual que en las muestras S, destaca la presencia dominante de fase γ' -Fe₄N, en las que además de los citados planos cristalográficos (111) y (200) se observan a 35,2° el plano (010) y a 50,6° el (101).

La diferencia más reseñable referente a las muestras tratadas con un 1 % y 2 % de hidrógeno se debe a la presencia de un pico 67,3° que corresponde a la fase ϵ - $\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$, concretamente con una estequiometría de Fe_3N y con orientación (111).

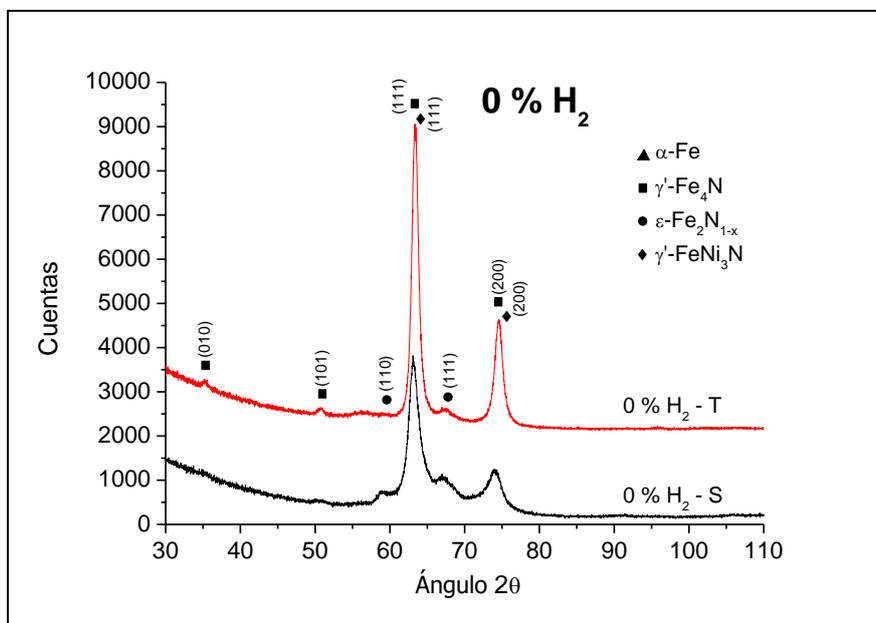


Figura 8.20. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas con un 0 % de H_2 .

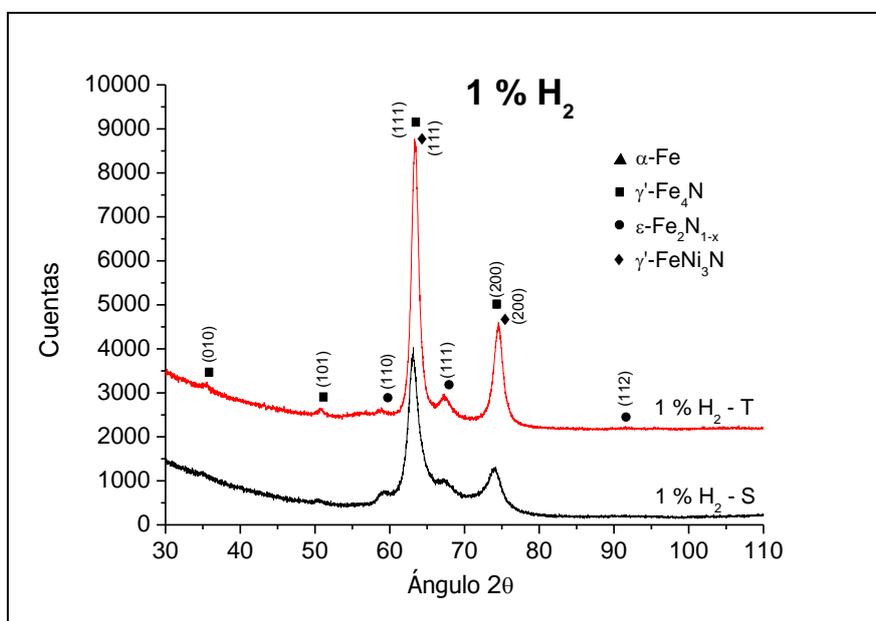


Figura 8.21. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas con un 1 % de H_2 .

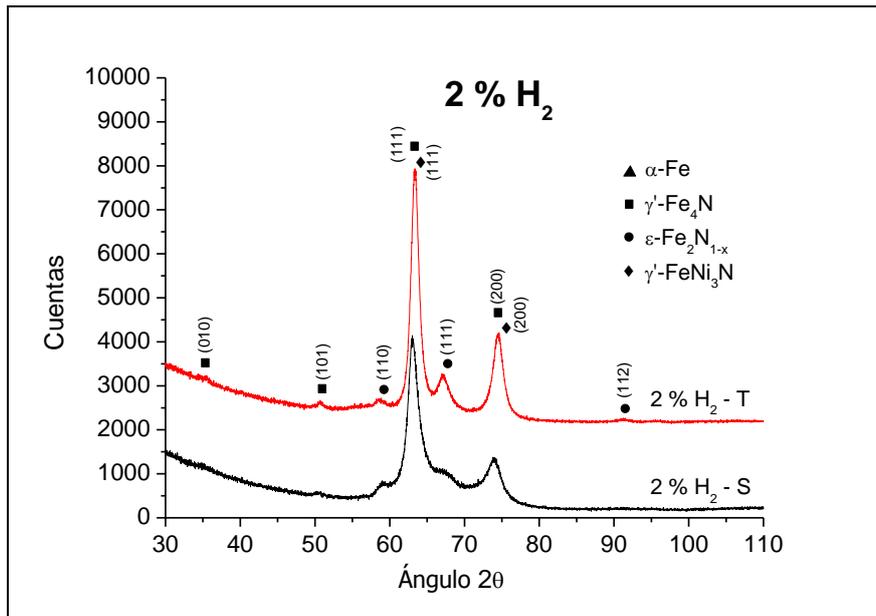


Figura 8.22. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas con un 2 % de H₂.

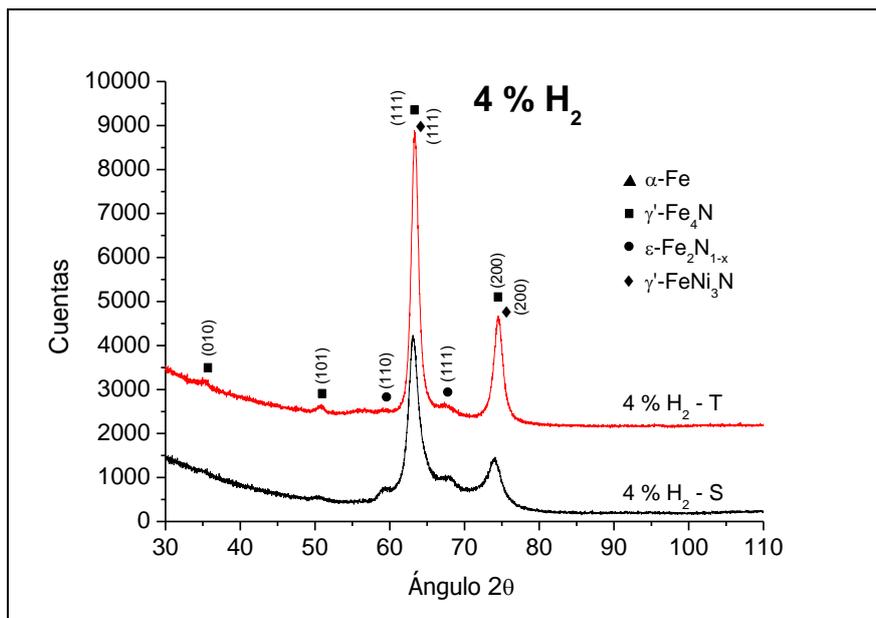


Figura 8.23. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas con un 4 % de H₂.

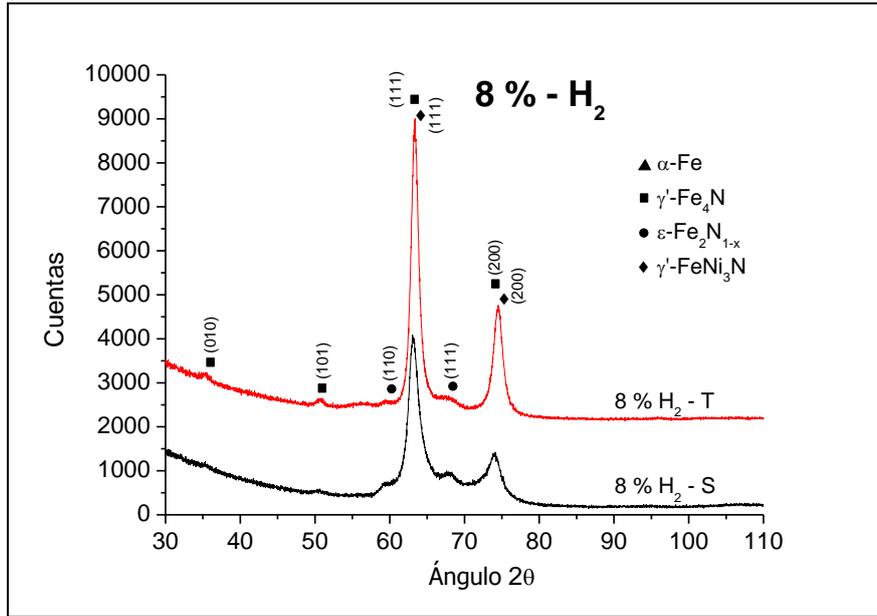


Figura 8.24. Difractogramas de las muestras S y T nitruradas con un 8 % de H₂.

Comparación de las muestras S y T

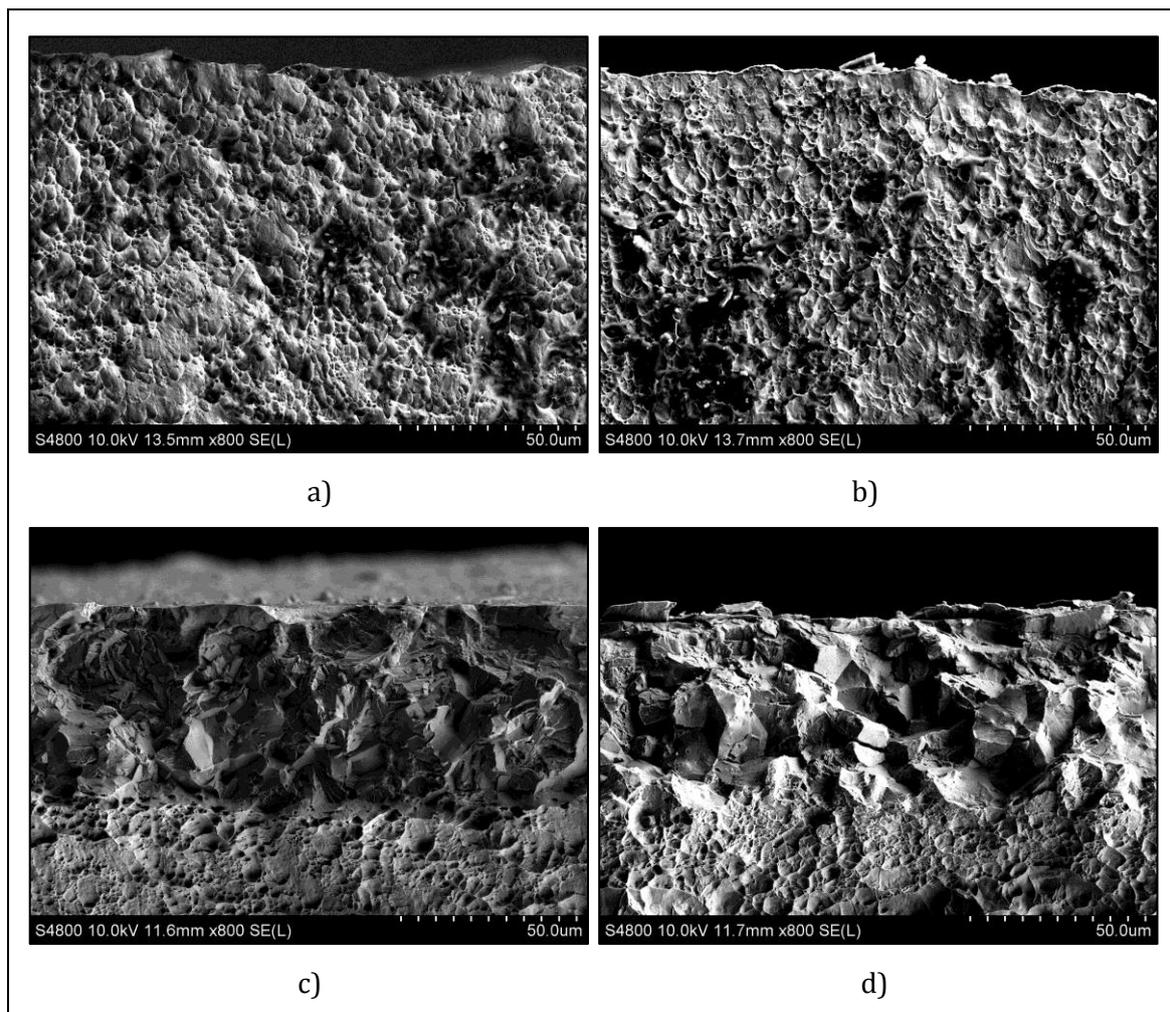
En las Figuras 8.20-8.24 se comparan los difractogramas obtenidos para las muestras S y T a cada una de las condiciones operativas estudiadas. Común a las muestras S y T nitruradas es la formación preferencial de nitruros de hierro y hierro/níquel del tipo γ' -Fe₄N/ γ' -Fe₃NiN. Asimismo, la presencia de fases ϵ -Fe₂N_{1-x} es más destacada en las muestras S que en las muestras T, como se ha visto a lo largo de toda esta investigación. Existe sin embargo una salvedad, ya que para el acero envejecido, los procesos en los que se ha empleado un 1 % y un 2 % de hidrógeno respecto a nitrógeno sí es discernible una destacable presencia de la fase ϵ -Fe₃N.

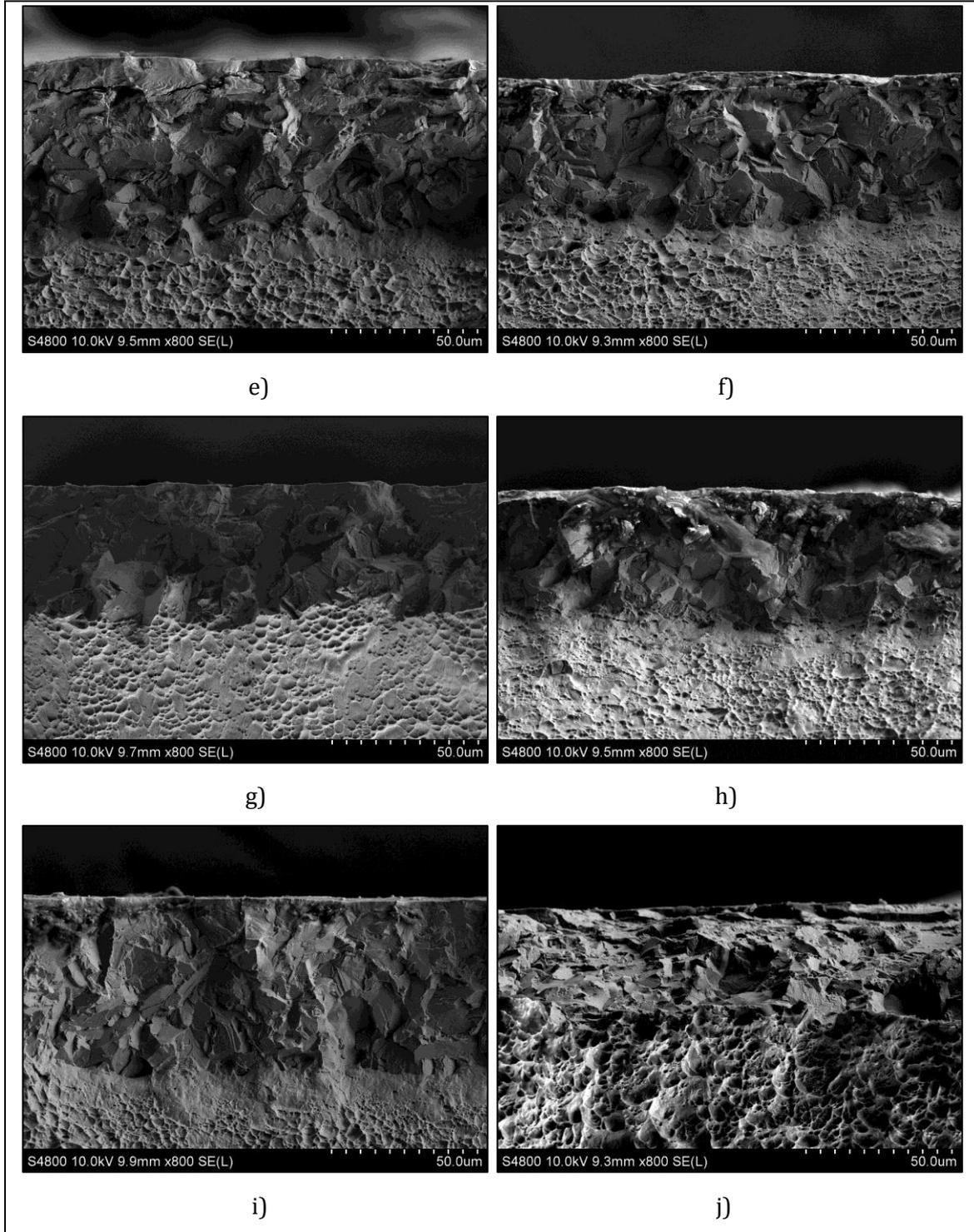
Tras la valoración de los resultados, destaca el hecho de que la estructura cristalina en la superficie de las muestras S parece ser independiente del contenido en hidrógeno del plasma, mientras que la acción del hidrógeno sí ha tenido influencia en la formación de distintas fases en la superficie al emplear concentraciones de un 1-2 %.

8.4.2 Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

En la Figura 8.25 se muestran las micrografías referentes a las fractografías de los materiales estudiados.

El material base, constituido por una microestructura martensítica, presenta una fractura dúctil, vista anteriormente. Por su parte, en la zona afectada por la nitruración el tipo de fractura es de naturaleza frágil. En algunas micrografías (Figs. f, g, i, k, l) se observa una zona de transición dúctil-frágil en el límite del perfil de difusión de la nitruración. Como en la totalidad de los casos anteriores, no ha habido formación de capa blanca.





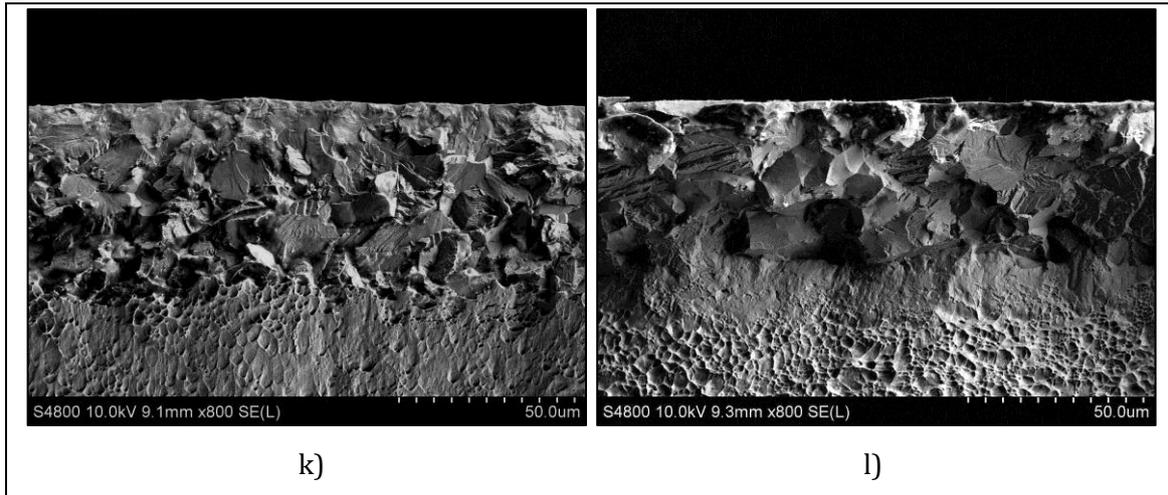


Figura 8.25. Secciones transversales de fractura de los materiales de referencia y nitrurados. a) Referencia S; b) referencia T; c) 0H-S; d) 0H-T; e) 1H-S; f) 1H-T; g) 2H-S; h) 2H-T; i) 4H-S; j) 4H-T; k) 8H-S; l) 8H-T.

8.5 Topografía superficial

En la Tabla 8.4 se muestran los valores resultantes de rugosidad tras los tratamientos de nitruración. El parámetro Ra sufre un incremento desde apenas 10 nm hasta superar los 200 nm y siempre para mayor para las muestras S que para las T. Los valores más altos de rugosidad se observan en los especímenes nitrurados en ausencia de hidrógeno.

Tabla 8.4. Parámetros de rugosidad Ra, Rq, Rz y Rt de las muestras de referencia y nitruradas.

Muestras	Ra (nm)	Rq (nm)	Rz (μm)	Rt (μm)
Referencia - S	8 ± 1	10 ± 2	$0,37 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,11$
Referencia - T	7 ± 1	10 ± 1	$0,35 \pm 0,03$	$0,68 \pm 0,09$
0 % H ₂ - S	284 ± 3	358 ± 3	$2,78 \pm 0,08$	$3,31 \pm 0,21$
0 % H ₂ - T	221 ± 2	281 ± 2	$2,32 \pm 0,08$	$2,59 \pm 0,10$
1 % H ₂ - S	221 ± 4	328 ± 5	$2,56 \pm 0,06$	$2,81 \pm 0,13$
1 % H ₂ - T	215 ± 3	273 ± 4	$2,26 \pm 0,04$	$2,51 \pm 0,11$
2 % H ₂ - S	252 ± 2	318 ± 3	$2,62 \pm 0,11$	$3,74 \pm 1,78$
2 % H ₂ - T	213 ± 2	273 ± 2	$2,91 \pm 0,41$	$5,15 \pm 1,12$
4 % H ₂ - S	256 ± 4	322 ± 5	$2,62 \pm 0,04$	$2,77 \pm 0,14$
4 % H ₂ - T	204 ± 2	260 ± 2	$2,24 \pm 0,06$	$2,63 \pm 0,30$
8 % H ₂ - S	234 ± 3	297 ± 4	$2,47 \pm 0,05$	$2,77 \pm 0,14$
8 % H ₂ - T	205 ± 5	261 ± 6	$2,29 \pm 0,11$	$2,91 \pm 0,42$

En la Figura 8.26 se puede observar gráficamente la evolución del parámetro de rugosidad media para las muestras S y T al emplear los distintos porcentajes de hidrógeno en el plasma.

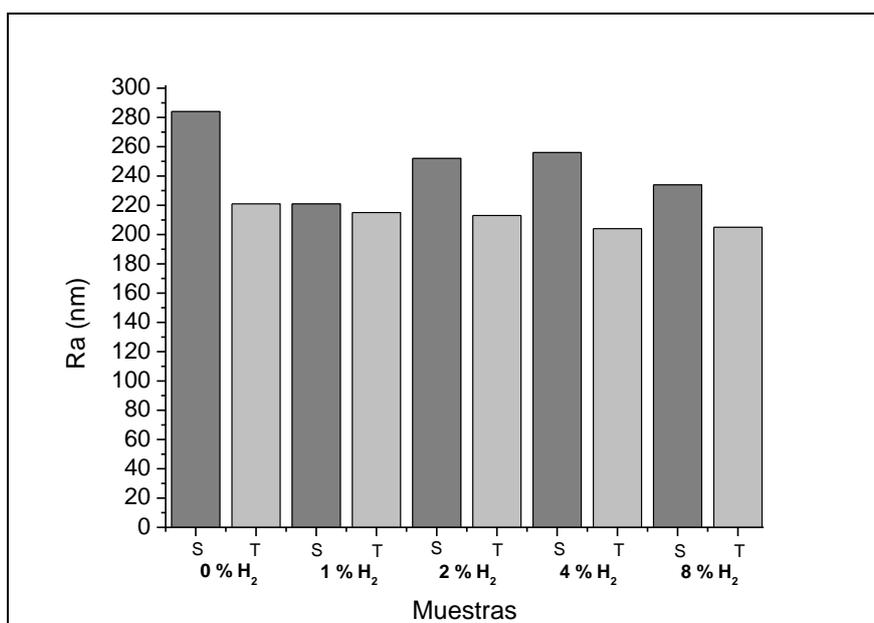


Figura 8.26. Evolución del parámetro de Ra según el porcentaje de hidrógeno adicionado a la mezcla de gases.

8.6 Ensayos tribológicos

Los datos del coeficiente de desgaste, su desviación y el coeficiente de fricción se muestran en la Tabla 8.5. El material de referencia en estado solubilizado presenta un coeficiente de desgaste en los tests tribológicos del orden de $10^{-12} \text{ m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}$, mientras que en estado envejecido el valor de dicho coeficiente se sitúa en $10^{-12} \text{ m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}$.

Todos los especímenes han experimentado una fuerte reducción de su tasa de desgaste tras ser sometidos al proceso de nitruración, hasta valores de k en el rango de 10^{-14} - $10^{-15} \text{ m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}$.

De forma general, se observa una menor tasa de desgaste de las muestras T respecto a las S en condiciones de proceso equivalentes. Las diferencias entre las muestras nitruradas son pequeñas, aunque se advierte que la tasa de desgaste es ligeramente menor en las muestras nitruradas con hidrógeno. La menor pérdida de volumen inducida tras los ensayos tribológicos se observa al emplear un 4 % del gas reductor ($k = 9,70 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}$ para la muestra solubilizada y $k = 8,62 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}$ para la previamente envejecida). Por su parte, la muestra 2H-S presenta un valor que se aparta de la tendencia marcada por el resto de especímenes nitrurados con hidrógeno, mostrando un valor anormalmente alto y acercándose al valor de la muestra S nitrurada en ausencia de hidrógeno. En la Figura 8.27 se muestra la comparativa gráfica de las tasas de desgaste.

En lo que se refiere al coeficiente de fricción, apenas se observa influencia de la nitruración en el rozamiento entre las superficies tratadas y la contraparte de alúmina empleada en los ensayos. Se observa un descenso mínimo, desde los valores de 0,68 y 0,73 de las muestras de referencia S y T, respectivamente, a valores situados entre 0,60 y 0,70 para las muestras nitruradas. Los valores más bajos corresponden a las muestras nitruradas sin hidrógeno (0,60 para la muestra S y 0,63 para la muestra T) y los mayores para las cantidades relativas más altas de hidrógeno, 8 % (0,68 para el material S y 0,70 para el T).

Tabla 8.5. Valores del coeficiente de desgaste k y su desviación y coeficiente de fricción de los materiales de referencia S y T y las muestras nitruradas.

Procesos	Coeficiente de desgaste k ($m^3 \times N^{-1} \times m^{-1}$)	σ ($m^3 \times N^{-1} \times m^{-1}$)	CoF
Referencia S	162×10^{-14}	$18,0 \times 10^{-14}$	0,68
Referencia T	$38,1 \times 10^{-14}$	$31,1 \times 10^{-14}$	0,73
0 % H ₂ - S	$2,11 \times 10^{-14}$	$1,30 \times 10^{-14}$	0,60
0 % H ₂ - T	$1,43 \times 10^{-14}$	$0,29 \times 10^{-14}$	0,63
1 % H ₂ - S	$1,01 \times 10^{-14}$	$0,05 \times 10^{-14}$	0,68
1 % H ₂ - T	$0,98 \times 10^{-14}$	$0,01 \times 10^{-14}$	0,67
2 % H ₂ - S	$1,63 \times 10^{-14}$	$0,60 \times 10^{-14}$	0,60
2 % H ₂ - T	$0,98 \times 10^{-14}$	$0,15 \times 10^{-14}$	0,66
4 % H ₂ - S	$0,97 \times 10^{-14}$	$0,18 \times 10^{-14}$	0,64
4 % H ₂ - T	$0,86 \times 10^{-14}$	$0,06 \times 10^{-14}$	0,65
8 % H ₂ - S	$1,05 \times 10^{-14}$	$0,05 \times 10^{-14}$	0,68
8 % H ₂ - T	$1,03 \times 10^{-14}$	$0,13 \times 10^{-14}$	0,70

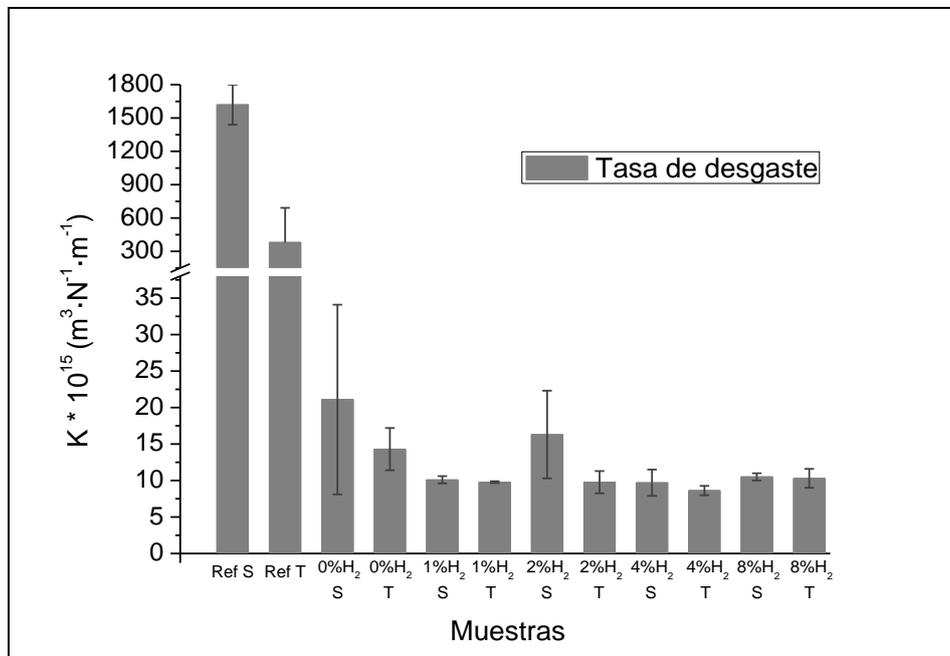


Figura 8.27. Tasa de desgaste de los materiales de referencia y las muestras S y T nitruradas a cada valor de temperatura.

8.7 Ensayos de corrosión

Las curvas de polarización que se muestran en las Figuras 8.28 y 8.29 evidencian un cambio en el mecanismo de corrosión del acero maraging antes y después de ser nitrurado. Mientras que el acero de referencia se corroe de forma uniforme al ser sometido a un barrido de potencial, los especímenes nitrurados presentan mecanismos de protección por formación de capas pasivas o pseudo-pasivas gracias a la estructura de nitruros formada en superficie.

Tanto en las gráficas como en la Tabla 8.6 a continuación se aprecia además un desplazamiento de los potenciales de corrosión hacia valores más altos. En el caso del material S, el valor se incrementa desde los -396 mV hasta los -181 mV y -89 mV. Para el acero con la denominación T, la evolución de los valores de E_{cor} va desde los -408 mV hasta un margen comprendido entre -69 mV y -8 mV. Este incremento del valor de E_{cor} derivado de los procesos de nitruración implica una mejor protección del material frente a la corrosión en las condiciones de ensayo.

Al estudiar el efecto del hidrógeno sobre las muestras de acero solubilizado, puede observarse que el mejor comportamiento corresponde a las muestras tratadas en ausencia de hidrógeno y con el menor porcentaje (1 %), ya que el tramo pasivo es el de mayor pendiente y los valores de potencial de picadura son los más elevados: 743 mV para la muestra 0H-S y 868 mV para la 1H-S. A continuación se observa que la muestra nitrurada con un 8 % de hidrógeno respecto a nitrógeno es la siguiente que mejor comportamiento muestra, con un valor de potencial de corrosión que alcanza los 557 mV y un mecanismo de protección similar a las anteriores. En relación a los especímenes 2H-S y 4H-S, de la interpretación de las regiones anódicas en ambas muestras se desprende que se ha producido la formación de capas pseudo-pasivas, de menor estabilidad que el resto, y que resultan menos eficaces como protección a medida que se incrementa paulatinamente el paso de corriente a través de la capa.

En el caso de los aceros maraging nitrurados tras envejecimiento previo, la tendencia se invierte, ya que la muestra nitrurada sin hidrógeno presenta similares valores de potencial de corrosión que el resto, pero menor valor de potencial de picadura, 677 mV. El resto de muestras, entre las que las diferencias son pequeñas, presentan valores de E_{pic} en un rango comprendido entre los 834 mV y 977 mV y valores de i_{pic} que van desde los 299 nA/cm² a los 4027 nA/cm².

En la comparativa entre las muestras S y T, se observa un comportamiento muy similar entre ambos los especímenes tratados en ausencia de hidrógeno y con un 5 % de este gas respecto al contenido total de nitrógeno empleado. Sin embargo, esta similitud desaparece al incrementar el contenido de hidrógeno en la mezcla de gases. A partir de un 2 % las muestras S presentan un comportamiento significativamente deficiente en comparación a las T, observándose valores de E_{pic} sensiblemente menores que los de estas últimas.

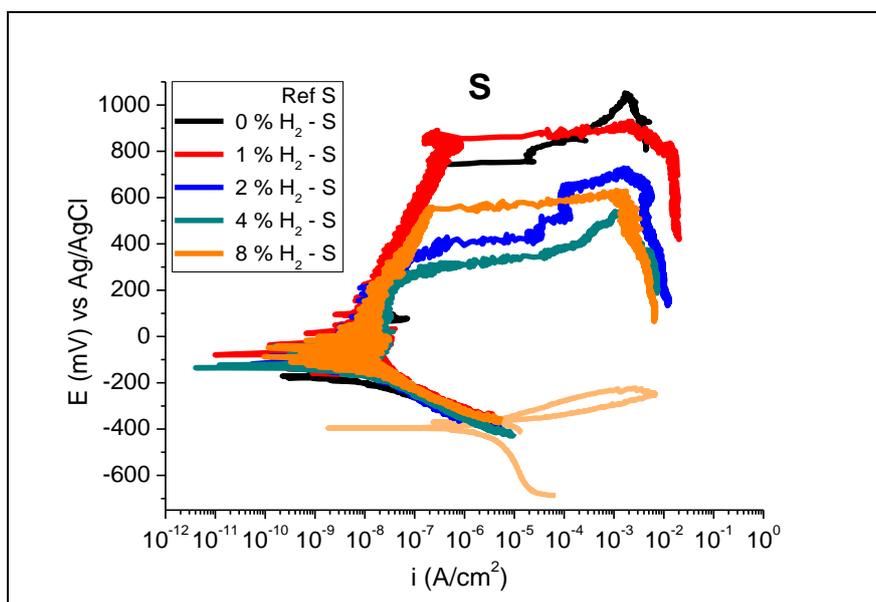


Figura 8.28. Curvas de polarización del material de referencia y las muestras nitruradas S.

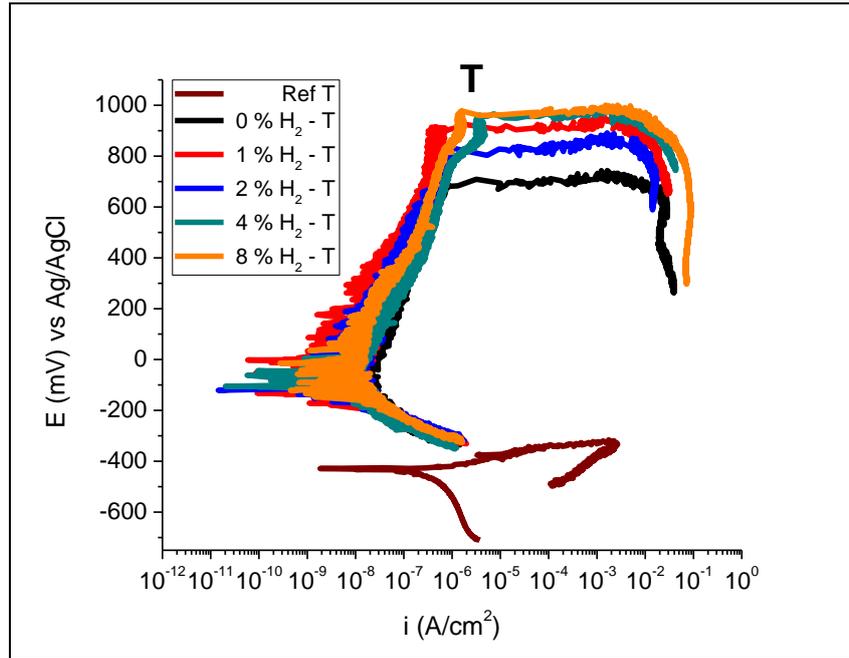


Figura 8.29. Curvas de polarización del material de referencia y las muestras nitruradas T.

Tabla 8.6. Valores del potencial de corrosión (E_{cor}), intensidad de corrosión (i_{cor}), potencial de picadura (E_{pic}) e intensidad de picadura (i_{pic}) de los materiales de referencia y las muestras nitruradas empleando distintos porcentajes de H_2 .

Procesos	E_{cor} (mV) vs Ag/AgCl	i_{cor} (A/cm ²) × 10 ⁹	E_{pic} (mV) vs Ag/AgCl	i_{pic} (A/cm ²) × 10 ⁹
Referencia S	- 396	272,0	-	-
Referencia T	- 408	42,1	-	-
0 % H ₂ - S	- 181	5,45	743	323
0 % H ₂ - T	- 67	5,23	677	736
1 % H ₂ - S	- 102	5,58	868	681
1 % H ₂ - T	- 69	2,85	896	299
2 % H ₂ - S	- 144	5,61	603	47
2 % H ₂ - T	- 8	2,25	834	982
4 % H ₂ - S	- 102	3,71	439	40
4 % H ₂ - T	- 107	10,20	955	4027
8 % H ₂ - S	- 89	0,91	557	211
8 % H ₂ - T	- 14	2,31	977	1499

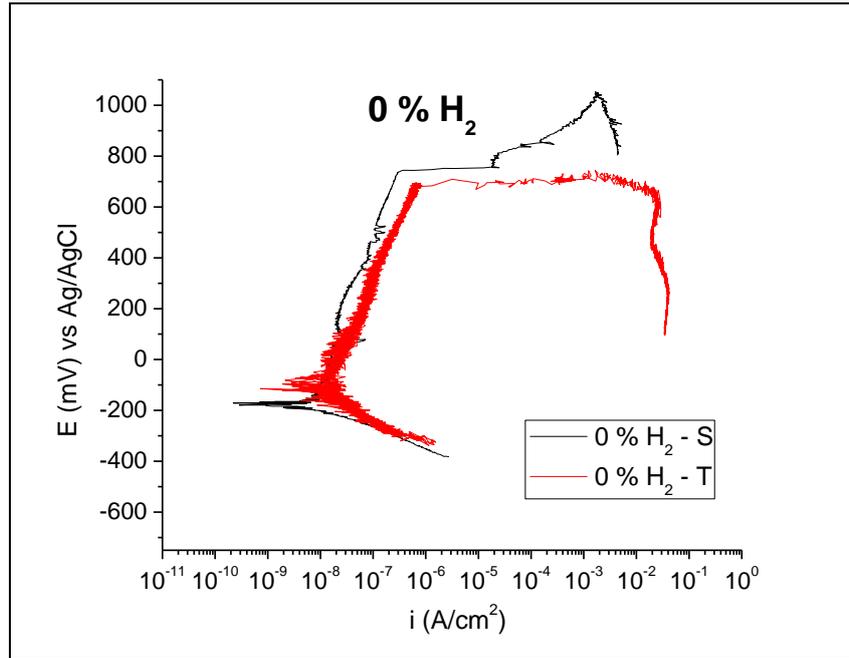


Figura 8.30. Curvas de polarización de las muestras nitruradas S y T con un 0 % de H₂.

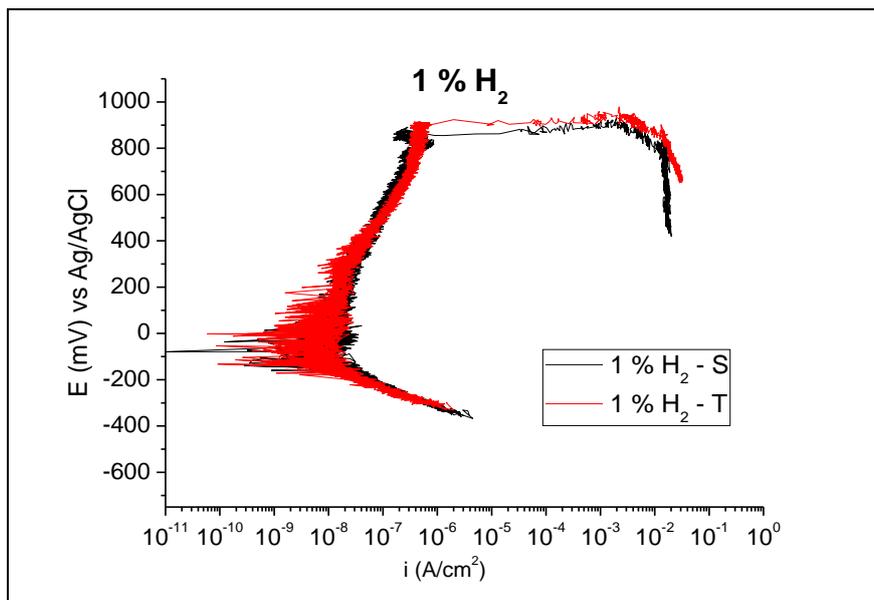


Figura 8.31. Curvas de polarización de las muestras nitruradas S y T con un 1 % de H₂.

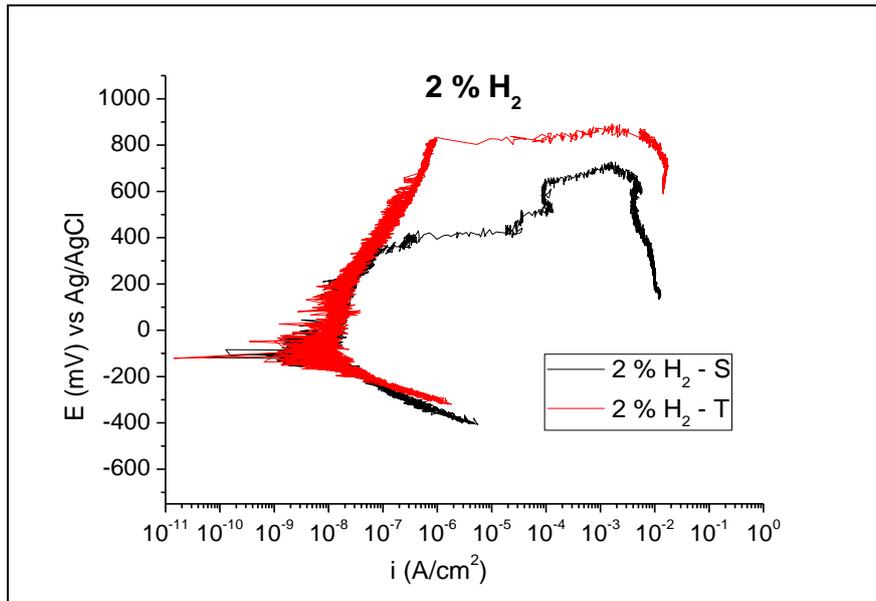


Figura 8.32. Curvas de polarización de las muestras nitruradas S y T con un 2 % de H₂.

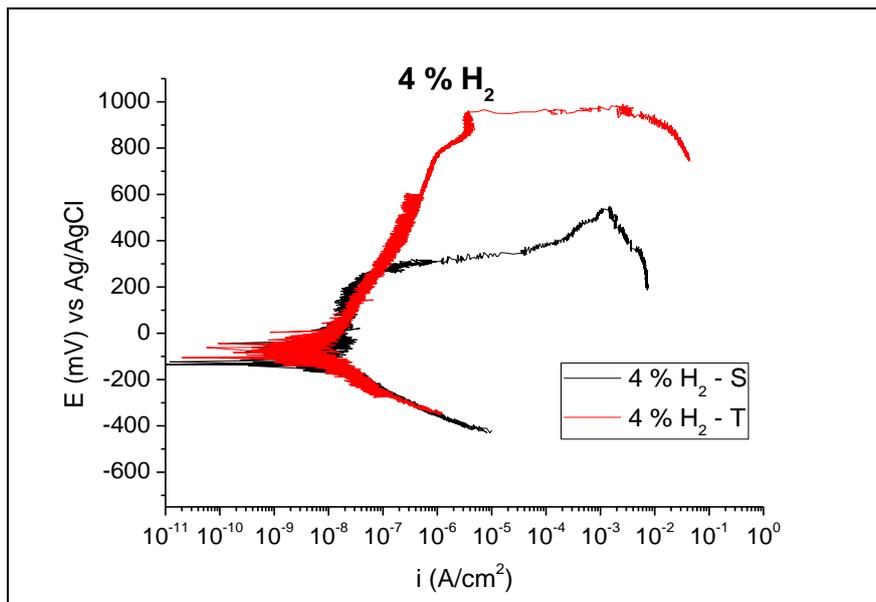


Figura 8.33. Curvas de polarización de las muestras nitruradas S y T con un 4 % de H₂.

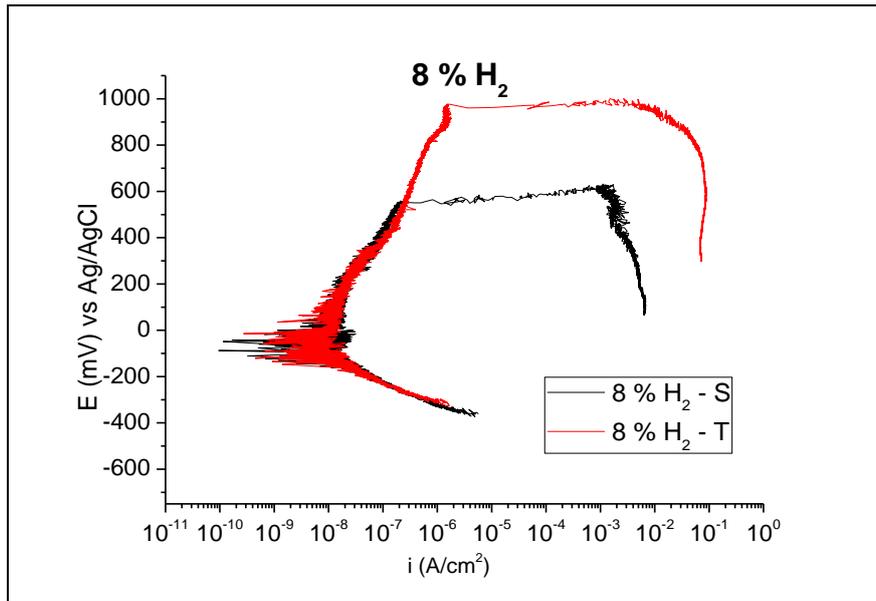


Figura 8.34. Curvas de polarización de las muestras nitruradas S y T con un 8 % de H₂.

8.8 Discusión de resultados

En el presente capítulo se ha estudiado la influencia de distintas mezclas de gases en el plasma empleado para realizar la nitruración de acero maraging. Se han adicionado distintas cantidades de hidrógeno a mezclas de Ar-N₂, habiéndose mantenido siempre constantes tanto el flujo de nitrógeno (90 sccm) como la presión total (1 Pa). Así, se ha reducido la cantidad entrante de argón conforme se enriquecía en hidrógeno el plasma. En estas condiciones se ha comparado el efecto sobre la nitruración del acero en las dos condiciones de partida del material. Se han empleado mezclas binarias de Ar-N₂ y presiones parciales de 1 %, 2 %, 4 % y 8 % de hidrógeno.

De los resultados obtenidos a partir de los perfiles de composición química, se desprende que la variación en el plasma no ha tenido ningún efecto en el modo en que se produce la difusión de nitrógeno en el acero envejecido, ya que tanto la profundidad de la zona de nitruración (65 micras) como la cantidad de nitrógeno asimilada por el material en superficie (9,0-9,5 % en peso) es muy similar en todos los casos. Sin embargo, sí ha habido cambios en el acero en estado solubilizado, ya que tanto la cantidad de nitrógeno absorbida por el material como la profundidad

de la zona de difusión han estado influenciadas por las condiciones del proceso. La cantidad de nitrógeno en superficie es mayor para las muestras tratadas con un 2 % de hidrógeno, seguidas por las nitruradas con un 1 % y un 4 % de hidrógeno, mientras que las tratadas sin hidrógeno y con un 8 % poseen un contenido menor. En cuanto al perfil de difusión en profundidad, el comportamiento se invierte, con menor concentración en superficie cuanto mayor es la profundidad de difusión.

Hasta ahora se había observado que las muestras S presentan perfiles de difusión más profundos que las muestras T y menos nitrógeno en superficie; sin embargo, concentraciones mínimas de hidrógeno en el plasma (1-2 %) parecen alterar este comportamiento, limitando la difusión de nitrógeno en el acero solubilizado y provocando una mayor acumulación en superficie. Una posible hipótesis para tratar de explicar este hecho sería postulando que las especies reactivas formadas en dichas condiciones favorezcan la entrada en las primeras micras de nitrógeno, y que sin embargo la mayor concentración en superficie reduzca el coeficiente de difusión hacia el interior del material y restrinja su difusión hacia el interior. Sería algo análogo al conocido hecho de que la capa blanca en los aceros reduce la difusión de nitrógeno respecto a la martensita [ZAM95, CHI95, SUN91], o mismamente, lo que se observa en las muestras T respecto a las S.

La ganancia de dureza Rockwell C en el acero solubilizado y que no haya descendido la de las muestras previamente envejecidas indica que el proceso de maduración ha sido adecuado, sin indicios de sobre-envejecimiento, algo que corroboran los análisis de difracción de rayos X.

El análisis de la microestructura del acero maraging nitrurado revela la formación de nitruros de hierro $\gamma'-Fe₄N y ϵ -Fe₂N_{1-x}, dando lugar a una zona rica en compuestos en la superficie de las muestras. En el acero solubilizado la fase $\gamma'-Fe₄N es la predominante, manteniéndose la relación γ'/ϵ invariable independientemente del porcentaje de hidrógeno en el plasma. En el material envejecido, en cambio, la señal correspondiente a la fase ϵ -Fe₂N_{1-x} crece notoriamente al emplear presiones parciales de hidrógeno de un 1 % y un 2 %, descendiendo por su parte la señal de nitruros $\gamma'-Fe₄N. Se han encontrado$$$

comportamientos similares en la bibliografía, donde porcentajes muy pequeños de hidrógeno han motivado cambios, en algunos casos muy significativos, de la eficacia de los tratamientos de nitruración y también de la relación de las fases nitrogenadas. En una de las investigaciones llevadas a cabo por Ricard *et al.* [RIC93], los autores observaron la formación de una capa constituida por fase ϵ - $\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$ sobre una capa inferior de γ' - Fe_4N al emplear concentraciones de tan solo un 0,2 % de hidrógeno durante los primeros minutos del tratamiento. Atribuyeron este hecho al efecto reductor del hidrógeno en la superficie del acero y también a una mayor eficiencia de los radicales $\text{NH}\cdot$ en comparación con los radicales $\text{N}\cdot$ para la nitruración. Sin embargo, flujos de hidrógeno mantenidos a lo largo de todo el tratamiento suponían un descenso del espesor de la capa de fase γ' y la desaparición de la capa más exterior de ϵ . Esto vendría a corroborar el efecto perjudicial de un exceso de hidrógeno, observado empíricamente en esta investigación a través del descenso de la fluencia.

La presencia de hidrógeno en el plasma no provoca en ningún caso la aparición de una capa de combinación visible al microscopio, como tampoco ocurría en el resto de procesos estudiados en la presente investigación.

No se han observado diferencias en los perfiles de microdureza a pesar de las diferencias microestructurales halladas, en algunos casos notables. En la comparativa de muestras S y T destaca que el acero solubilizado gana más dureza superficial que el previamente envejecido, como ya se había observado de forma general en el resto de casos de estudio en esta tesis, hecho atribuible a la formación de una pequeña cantidad de nitruros de molibdeno y titanio, con más presencia en la matriz del acero solubilizado que del envejecido, ya que aún no han pasado a formar parte de los precipitados intermetálicos. Además, el contenido de nitruros de hierro de tipo ϵ es superior en el acero S que en el T, que poseen una dureza mayor que la fase γ' - Fe_4N [HUT92], algo consistente con los resultados obtenidos.

Los tratamientos de nitruración en plasma han supuesto una mejora sustancial de la resistencia al desgaste del acero maraging. El acero envejecido ha reducido su

tasa de desgaste entre uno y dos órdenes de magnitud respecto al material de referencia y el solubilizado ha experimentado una reducción de dicho coeficiente entre dos y tres órdenes de magnitud en relación al material en el estado de partida, situándose a un nivel similar al del acero previamente envejecido. Este hecho viene a corroborar que el proceso térmico de maduración simultánea se ha realizado correctamente. En términos generales, apenas se aprecian diferencias entre los especímenes nitrurados bajo distintas composiciones de plasma desde el punto de vista de su comportamiento al desgaste, algo esperable a la vista de los resultados de microdureza, similares en todos los casos.

Ni las diferentes composiciones del plasma ni el propio hecho de nitrurar el acero maraging ha causado efecto alguno en el coeficiente de fricción, que se sitúa en torno a 0,6-0,7 al trabajar contra alúmina a temperatura ambiente.

Se ha producido una importante mejora de la resistencia frente a la corrosión en los especímenes sometidos a nitruración respecto al material de referencia. Sin embargo, el efecto es diferente cuando se trata de material envejecido o solubilizado. Para el primero, hay una leve mejora de la resistencia a la corrosión cuando se emplea hidrógeno en la nitruración, ya que el potencial de picadura se desplaza a valores ligeramente mayores, aunque esta mejora parece independiente de la cantidad adicionada. Sin embargo, al analizar el efecto del hidrógeno en el acero solubilizado se concluye que una adición superior al 1 % de hidrógeno conduce a resultados sensiblemente peores. Entre el 2 % y el 8 % de hidrógeno no se observa una capa pasiva que actúe de forma eficaz, como sí ocurría en el resto de casos, ya que se producen daños derivados de corrosión por picaduras a menores valores de voltaje que en estos. No se ha podido establecer una relación causa-efecto que relacione de forma satisfactoria la microestructura superficial o el contenido en nitrógeno en superficie con las diferentes respuestas frente a la corrosión.

PARTE V. CONCLUSIONES

CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES

9.1 Optimización de los parámetros de tratamiento

La primera fase del presente trabajo ha consistido en el estudio y optimización de los principales parámetros involucrados en el proceso de nitruración en plasma asistido por arco eléctrico. En este sentido, se han realizado tratamientos de nitruración sobre acero maraging en estado envejecido y en estado solubilizado estudiando la influencia de la presión y del bias durante los procesos.

Optimización del parámetro de presión

En cuanto al estudio de la presión, se han realizado procesos a 0,8, 1,0, 1,5 y 2,0 Pa con mezclas de Ar-N₂. Se ha introducido una cantidad fija de nitrógeno (90 sccm) y cantidades variables de argón en cada caso. La temperatura de los procesos, manteniendo el resto de parámetros constantes, se sitúa entre los 485-500 °C.

De los resultados obtenidos se desprende que existe una clara influencia de la presión sobre el perfil de difusión de nitrógeno en el acero maraging, tanto para el material envejecido como para el solubilizado, habiéndose obtenido mayores espesores con las presiones más bajas (0,8 y 1,0 Pa). En el caso del material envejecido el perfil supera las 60 micras, y para el envejecido, las 70.

Los tratamientos a 1,0 Pa dan lugar a los valores más altos de microdureza en superficie para el acero solubilizado (840 HK_{0,05}), debido a la mayor presencia de fases ϵ -Fe₂N_{1-x}, con mayor dureza que las γ' -Fe₄N. Entre las muestras envejecidas apenas se aprecian diferencias en cuanto a los perfiles de dureza, con valores máximos en torno a los 750 HK_{0,05}, y ligeramente más altos (770 HK_{0,05}) a 2,0 Pa.

También son especialmente relevantes los resultados de los ensayos de corrosión, que han supuesto una muy notable mejora frente al comportamiento del material base. Entre las muestras de acero solubilizado, el tratamiento a 1,0 Pa ha arrojado los mejores valores considerando conjuntamente potencial de corrosión y potencial de picadura (- 181 V y 743 V, respectivamente). De entre los especímenes envejecidos nitrurados, cuyos resultados a corrosión son superiores al material solubilizado, los mejores datos corresponden a los tratamientos a 1,5 Pa y 2,0 Pa.

Finalmente, destaca el importante incremento de resistencia al desgaste obtenido gracias a las nitruraciones, resaltando el hecho de que la nitruración del material en estado solubilizado ha igualado en los tests tribológicos el comportamiento del material envejecido tras la nitruración. La tasa de desgaste en el acero envejecido se ha reducido en un orden de magnitud, mientras que la mejora para el solubilizado ha sido de dos órdenes de magnitud.

Optimización del parámetro de bias

Para estudiar la influencia del bias se han realizado procesos de nitruración aplicando a las muestras valores de voltajes de - 150 V, - 300 V, - 450 V y - 600 V. De este modo se ha variado el grado de bombardeo sobre las muestras, que ha repercutido directamente en la temperatura alcanzada, que respectivamente ha sido de 420 °C, 455 °C, 470 °C y 500 °C, lo cual anticipa diferencias notables. En consecuencia, se ha evidenciado que el valor del bias es determinante influenciando la difusión de nitrógeno, que aumenta a medida que lo ha hecho el voltaje.

Ha destacado la baja eficiencia del proceso con - 150 V, que alcanza muy bajos espesores y concentraciones de nitrógeno en comparación con el resto. Además, como consecuencia de las bajas temperaturas alcanzadas, a - 150 V y - 300 V no se produce un proceso de envejecimiento completo, ya que la dureza en el núcleo del material solubilizado queda entre 3 y 5 puntos por debajo de la del acero previamente envejecido. Por este motivo, ambos han de ser descartados. Tan solo

los procesos realizados a - 450 V y - 600 V serían, por tanto, compatibles con el tratamiento térmico requerido por el acero maraging de grado 300 en los 90 minutos de duración del mismo. De estos dos tratamientos, además del mayor espesor de la zona de difusión a favor de las muestras tratadas a - 600 V, se ha observado un mejor comportamiento a corrosión, especialmente en el caso de las muestras solubilizadas. En el resto de propiedades, tales como dureza superficial, rugosidad o resistencia al desgaste las diferencias son poco significativas.

Conclusiones generales sobre la optimización de parámetros

Teniendo en cuenta los principales resultados obtenidos en los estudios de optimización de los parámetros de presión y bias, se ha considerado a una presión de 1,0 Pa y un bias de - 600 V se da el proceso con el mejor compromiso de resultados. Empleando estos parámetros se alcanza la más adecuada combinación de espesor, dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión, de manera conjunta, para las muestras nitruradas de acero maraging en estado solubilizado y envejecido.

9.2 Influencia de la temperatura en la nitruración en plasma asistida por arco eléctrico

Se ha realizado un estudio para conocer la influencia de la temperatura en los procesos de nitruración asistidos por arco eléctrico sobre acero maraging. Se ha trabajado con material en estado de solubilización y previamente envejecido, en una etapa independiente. Así, uno de los principales puntos de interés es el estudio de tratamientos simultáneos de envejecimiento y nitruración y comparar sus propiedades con las obtenidas en aceros envejecidos y nitrurado en dos etapas.

Manteniendo el resto de parámetros de proceso, se ha variado la intensidad de corriente en las resistencias para llevar a cabo tratamientos a temperaturas nominales de 450 °C, 475 °C, 500 °C y 515 °C. Este rango de temperaturas es compatible, considerando los tiempos empleados (90 minutos), con el de los tratamientos térmicos de los aceros maraging de grado 300.

Los resultados han puesto de manifiesto que la temperatura es determinante en lo que se refiere al endurecimiento del material en estado solubilizado, la difusión de nitrógeno en los materiales y la formación de distintas fases en cada tipo de material, que deriva en diferencias significativas en las propiedades mecánicas y superficiales de los materiales tratados.

En relación a la efectividad del tratamiento simultáneo de envejecimiento y nitruración, a 450 °C el incremento de dureza alcanza los 47 HRc, un valor alejado de los 52-53 HRc del acero previamente envejecido, por lo que no se cumple una de las premisas fijadas como objetivo. En los tratamientos a 475 °C, 500 °C y 515 °C, por su parte, sí se cumple con la condición de llegar al nivel de dureza base del material envejecido previamente.

Se observa una creciente cantidad de nitrógeno que se incorpora al acero al incrementar la temperatura desde los 450 °C hasta los 500 °C, mientras que existe poca diferencia entre este último y el tratamiento a 515 °C, especialmente en el acero envejecido. Sí se aprecia, por otro lado, una concentración de nitrógeno en superficie más elevada en el acero solubilizado que en el envejecido.

La temperatura juega un papel fundamental en la naturaleza de las fases que se forman en la zona rica en compuestos de ambos tipos de materiales. El hecho de incrementar la temperatura de tratamiento supone una evolución desde estructuras formadas por γ' -Fe₄N + ϵ -Fe₂N_{1-x} hacia otras de tipo monofásico, compuestas casi exclusivamente por fase γ' -Fe₄N a altas temperaturas. Sin embargo, cabe puntualizar que se observa siempre una mayor cantidad de fases ϵ en el material solubilizado que en el envejecido. De hecho, y a diferencia de lo que ocurre para el acero envejecido, la transformación ($\epsilon \rightarrow \gamma'$) no es completa incluso a 515 °C, pudiendo encontrarse una débil señal de fase ϵ en el solubilizado. Este factor motiva una de las razones por las cuales la microdureza de la zona de difusión y en la superficie de las muestras es mayor en el acero solubilizado. También parece posible una cierta contribución de nitruros de elementos en

solución sólida (molibdeno y titanio, principalmente) que se encontrarían en mayor proporción en el acero solubilizado, aunque este hecho no ha podido ser confirmado a través de los análisis realizados.

Por otra parte, se ha encontrado que la resistencia al desgaste ha experimentado una extraordinaria mejora gracias a la nitruración, que se ha reducido en una tasa de un orden de magnitud para el acero envejecido. En cuanto al acero solubilizado, se ha alcanzado un nivel similar de resistencia al desgaste que el envejecido, lo que supone una reducción de dos órdenes de magnitud de su coeficiente de desgaste en el estado inicial. Este hecho supone uno de los más destacados logros alcanzados en el presente trabajo. De forma específica, parece existir una relación entre dureza superficial y resistencia al desgaste, que como se comentaba anteriormente, viene dada por las fases encontradas en la zona rica en compuestos. Los tests tribológicos efectuados han arrojado tasas de desgaste que, de forma general, son mayores cuanto mayor es la dureza de las capas superficiales. Este fenómeno se explica por el efecto abrasivo del *debris* generado durante los ensayos.

La rugosidad ha experimentado un progresivo aumento hasta alcanzar los 500 °C, bajando ligeramente a 515 °C. En el acero solubilizado, por efecto del *sputtering*, se ha obtenido una rugosidad ligeramente mayor que en el envejecido. Con todo, un incremento de la rugosidad media como el que supone pasar de 10 nm a 220-280 nm es compatible con los requerimientos de la mayoría de aplicaciones industriales en el ámbito de la máquina-herramienta y el moldeo.

Se aprecia una significativa mejora del comportamiento a corrosión gracias a los tratamientos de nitruración a todas las temperaturas y en ambos tipos de materiales. Las muestras han desarrollado un cierto grado de protección gracias a la superficie rica en compuestos generada, que las dota de un comportamiento pasivo o pseudo-pasivo y supone que la corrosión ataque vía mecanismos de *pitting*. En esto se diferencia del acero sin tratamiento, que presenta corrosión uniforme y potenciales de corrosión que tanto en el caso del acero envejecido

como del solubilizado, son notablemente inferiores que en los nitrurados. La comparativa entre las muestras nitruradas S y T revela resultados similares para ambos, aunque ligeramente superiores para los aceros previamente envejecidos, cuya capa de combinación es más rica en nitruros que en los solubilizados. Los mejores datos se han obtenido a las temperaturas más altas de tratamiento, a 500 °C para el acero solubilizado y 515 °C para el envejecido, presumiblemente motivados por el mayor grosor de la banda de compuestos y el hecho de que una capa monofásica y más homogénea presenta propiedades frente a la corrosión superiores a las formadas por distintas estructuras y sometidas a mayores tensiones internas. El potencial de corrosión alcanza valores en torno a - 180 V (500°C-S) y - 140 V (500 °C-T) para las muestras nitruradas, una importante mejora en comparación a los - 400 V de los materiales de referencia, tanto solubilizado como envejecido.

9.3 Influencia de la mezcla de gases en la nitruración en plasma asistida por arco eléctrico

Para un intervalo comprendido entre un 0 y un 8 % de hidrógeno, se ha observado la nula influencia que la adición de hidrógeno tiene en el perfil de difusión del acero maraging envejecido, pero que sin embargo sí afecta al contenido de nitrógeno en superficie del acero solubilizado. Se han encontrado concentraciones mayores al emplear cantidades de hidrógeno entre un 1 % y un 4 % que al emplear un 8 % o una atmósfera en ausencia de gas reductor. Esto redundará, por otro lado, en una menor profundidad del perfil de nitruración.

Del estudio de la microestructura mediante difracción de rayos X con incidencia rasante se advierten mínimas diferencias al emplear cantidades de 1-2 % de hidrógeno en el acero envejecido, observándose la formación de fase ϵ a nivel superficial, mientras que no hay influencia del hidrógeno en la composición de fases en el acero solubilizado. En todo caso, no se han detectado cambios en los perfiles de microdureza y las diferencias en rugosidad atribuibles al hidrógeno son

también poco significativas. Apenas se modifica la resistencia al desgaste de las muestras como resultado de la nitruración adicionando hidrógeno.

En relación a la resistencia frente a la corrosión, se puede atribuir una mínima mejora de las propiedades frente a fenómenos de *pitting* asociada al empleo de hidrógeno en el plasma para los aceros previamente envejecidos, independientemente de la cantidad adicionada. Sin embargo, su efecto parece ser contraproducente para los aceros de partida solubilizados, ya que el empleo de concentraciones a partir del 2 % causa un descenso de las propiedades protectoras de la capa superficial.

Con todos estos datos, se concluye que el efecto del hidrógeno en bajas concentraciones en plasmas de Ar-N₂ para procesos de nitruración en plasma de aceros maraging tiene efectos diferentes en el material dependiendo de si se trata de aleaciones previamente envejecidas o si parten de estado solubilizado. Esta conclusión está de acuerdo con buena parte de la bibliografía científica, que reporta que cantidades de hidrógeno por encima de 10 % suponen un descenso de la concentración de especies activas en el plasma y de su densidad, hecho que reduce la eficiencia del tratamiento.

Como principales ventajas, se advierte para el acero envejecido una mínima mejora de la resistencia a la corrosión y además se produce un incremento, aunque poco significativo, de la resistencia al desgaste cuando se emplean concentraciones muy bajas de hidrógeno. Sin embargo, sus efectos beneficiosos parecen ser demasiado pequeños como para que su empleo sea considerado necesario o recomendable desde el punto de vista industrial, dados los problemas potenciales de seguridad asociados al uso del hidrógeno en líneas de producción.

9.4 Conclusiones generales

A nivel general, cabe concluir que los procesos de nitruración en plasma asistidos por arco eléctrico suponen un método válido para la modificación y mejora de

propiedades superficiales del acero maraging. A través de la investigación desarrollada en esta tesis se ha llegado a diseñar un proceso a partir del cual, mediante el empleo de unos parámetros de operación concretos, se ha obtenido una excelente combinación de propiedades superficiales, sin perjuicio del comportamiento mecánico que presenta el acero maraging en su conjunto.

El procedimiento completo consta de dos etapas previas de limpieza:

- Limpieza con detergente y baño de ultrasonidos.
- Calentamiento hasta 400 °C y limpieza iónica durante 30 minutos en el reactor.

La nitruración en plasma asistida por arco eléctrico, con una duración de 90 minutos, se basa en los siguientes parámetros de proceso:

Tabla 9.1. Parámetros de proceso

Intensidad arcos (A)	Relación flujo másico Ar:N₂	Presión (Pa)	Bias (V)	Intensidad Resistencias (A)
85	3:1 (270:90 sccm)	1,0	- 600	350

La combinación de todos estos parámetros resulta en una temperatura del proceso de 500 °C.

Como resultado de estos procesos se ha conseguido:

- Incrementar la dureza base del material sometido a envejecimiento simultáneo por encima de los 51 HRc.
- Incrementar la dureza en superficie del acero envejecido hasta los 740 HK_{0,05} y en el inicialmente solubilizado por encima de los 840 HK_{0,05}, lo que

supone aumentar en un 30 % y un 48 %, respectivamente, la dureza del material base.

- Disminución de la tasa de desgaste del material envejecido de un orden de magnitud, y de dos órdenes en el caso del acero inicialmente solubilizado.
- La generación de una superficie protectora que evita la corrosión uniforme del material en medio salino e incrementa el potencial de corrosión en más de 300 V con respecto al material sin nitrurar.

La compatibilidad del proceso de nitruración con el tratamiento térmico que precisa el acero maraging de grado 300 ha permitido que se hayan podido simultanear ambos tratamientos, suponiendo un gran ahorro de tiempo y costes que derivan de un envejecimiento independiente del material en un paso previo. Las propiedades de los materiales tratados de forma simultánea son comparables a las obtenidas para los aceros que partían de un estado de maduración.

9.5 Trabajos futuros

Actualmente está en preparación un artículo para su publicación en una revista científica internacional acerca de la influencia de la presión en procesos de nitruración iónica asistida por arco eléctrico sobre aceros maraging.

Como trabajos futuros, se plantea completar la caracterización de las muestras realizando ensayos tribológicos a alta temperatura, en torno a los 450 °C, como temperatura típica de trabajo de aceros de trabajo en caliente empleados en procesos de moldeo por inyección de aluminio.

En cuanto al proceso propiamente, el objetivo es el desarrollo de tratamientos dúplex (nitruración + PVD) *in situ* para el incremento de las prestaciones de estos materiales, especialmente a altas temperaturas, en base a recubrimientos derivados del AlTiN, AlCrN, y óxidos y oxinitruros ternarios (AlTiO_x y AlCrO_x; AlTiO_xN y AlCrO_xN).

GLOSARIO

Acero maraging: aleación ferrosa, enmarcada dentro de los aceros de alto límite elástico, que combina excelentes propiedades mecánicas y con una alta tenacidad. Su tratamiento térmico consiste en dos etapas consecutivas de solubilización y envejecimiento para su endurecimiento. Su microestructura a temperatura ambiente consiste en una matriz martensítica dúctil en la que se encuentran embebidos precipitados intermetálicos responsables de la alta dureza del acero.

Arco eléctrico: descarga eléctrica producida por el contacto de dos electrodos sometidos a una diferencia de potencial a través de los cuales se hace pasar una corriente de alta intensidad. Genera un intenso calentamiento que puede originar la evaporación del material del cátodo y la emisión de un gran número de electrones.

BSE: Siglas que proceden de los términos en inglés *Backscattered Electrons* (electrones retrodispersados), que se emplean como en análisis de microscopía electrónica de barrido para la obtención de imágenes con contraste de fases según la masa atómica.

Capa de compuestos: también denominada capa de combinación o capa blanca que se genera en algunos procesos de nitruración. Es la capa superficial formada por la precipitación de nitruros de hierro, generalmente $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$ y $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Posee alta dureza, bajo coeficiente de fricción y es frágil, por lo que generalmente trata de evitarse o eliminarse en aplicaciones industriales. Recibe el nombre de capa blanca debido a que presenta este color al ser observada al microscopio tras ataque químico con Nital al realizar estudios metalográficos.

Curvas de polarización: representación gráfica obtenida a partir de ensayos potenciodinámicos para la evaluación de la resistencia a la corrosión en medio acuoso, que puede contener diferentes electrolitos. Se representan las variaciones de corriente resultantes en la muestra a evaluar a partir de la aplicación de un barrido de potencial.

Descarga luminiscente: es un proceso de emisión de luz generado por el plasma al que da lugar la aplicación de un voltaje entre dos electrodos situados en una atmósfera con gas a baja presión.

Envejecimiento: también llamada fase de maduración, es la etapa que sigue a la de solubilización en el tratamiento térmico de los aceros maraging, en la cual se mantiene al acero a una temperatura entre 420-520 °C durante 2-6 horas para la precipitación de intermetálicos en la matriz martensítica, responsables del incremento de dureza del material base.

Fluencia: término referido al número relativo de partículas o energía que inciden sobre un cuerpo.

GDOES: siglas correspondientes a los términos en inglés *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry* (espectrometría de emisión óptica mediante descarga luminiscente). Técnica de caracterización que se emplea para el análisis de composición química y de perfiles de composición en profundidad de materiales.

Debris: Fragmentos o partículas que se desprenden de una superficie al romperse o deteriorarse y que pueden causar daños en el material asociados principalmente a fenómenos de abrasión.

Eutectoide: en una aleación binaria, punto característico del diagrama de equilibrio en el que, a una temperatura determinada, se produce una reacción a partir de la cual se produce la transformación de un sólido en dos nuevos constituyentes, también en estado sólido, que poseen una relación estequiométrica determinada.

GIXRD: siglas procedentes del inglés *Glancing Incidence X-Ray Diffraction* (difracción de rayos-X por incidencia rasante). Es una técnica de caracterización empleada para el estudio de la estructura cristalina de recubrimientos y superficies.

Interferometría: técnica de análisis de la topografía superficial basada en la medición de la diferencia de camino óptico entre un haz de luz blanca que incide sobre una superficie y el haz que es reflejado.

Ion: Partícula con carga eléctrica, producto de la pérdida o ganancia de uno o varios electrones por parte de átomos o moléculas, proceso al que se denomina

ionización. A los iones con carga eléctrica negativa se les denomina aniones (son atraídos por el ánodo) y a los de carga positiva, cationes (atraídos por el cátodo).

Monocromador: Dispositivo óptico empleado para la selección y transmisión de una banda estrecha de longitudes de onda.

Nitruración: tratamiento termoquímico mediante el cual se incorpora nitrógeno a la superficie de materiales metálicos. Generalmente empleado para incrementar la dureza superficial, la resistencia al desgaste, corrosión y fatiga.

Plasma: estado de agregación de la materia en el que las partículas se encuentran en estado fluido. Se compone tanto de partículas ionizadas como no cargadas, cuyo balance puede o no ser neutro y no existe equilibrio electromagnético, por lo que interacciona con campos eléctricos y magnéticos.

Pasividad: en corrosión, se denomina pasividad al mecanismo de protección que desarrollan algunos materiales gracias a la formación de una capa protectora en superficie que les otorga un cierto grado de inercia química en determinados medios.

Policromador: dispositivo óptico empleado para dispersar en diferentes direcciones las líneas o franjas de longitud de onda de un espectro de radiación electromagnética.

PVD: siglas procedentes de los términos en inglés *Physical Vapor Deposition* (deposición física en fase vapor). Se trata de una técnica de tratamiento superficial consistente en la evaporación por métodos físicos de uno o varios elementos para su deposición sobre un sustrato en forma de capa fina, típicamente 1-5 μm .

SE: siglas procedentes del inglés *Secondary Electrons* (electrones secundarios), señal recogida en análisis de microscopía electrónica de barrido para el reconocimiento de la morfología de la superficie de análisis.

SEM: siglas procedentes del inglés *Scanning Electron Microscopy* (microscopía electrónica de barrido). Técnica de análisis en la que se emplea un haz de electrones para irradiar la superficie del material a analizar y que genera la emisión de distinto tipo de señales, cuya detección permite el estudio de las características superficiales, distribución de fases, estructura cristalina o análisis de composición química de materiales.

Solubilización: primera etapa del tratamiento térmico de los aceros maraging, en la cual se somete al material a una temperatura ligeramente superior a los 800 °C y posteriormente enfriamiento al aire, con el fin de conseguir una microestructura homogénea consistente exclusivamente de martensita.

Sputtering: proceso también denominado de “pulverización”, consiste en el arranque de material de la superficie como consecuencia del bombardeo de iones en un rango de energías intermedio, mayores que las causantes de los fenómenos de adsorción superficial y menores que las que generan la implantación de los iones en la superficie.

Tribología: Ciencia que estudia los fenómenos de fricción y desgaste, así como los procesos de lubricación, entre superficies en contacto.

Zona de difusión: profundidad que alcanza la nitruración en función del grado de difusión en forma de solución sólida del nitrógeno. Depende de la temperatura, el tiempo y tipo de material y aleantes presentes.

REFERENCIAS

- [ABD04] A.M. Abd El-Rahman, F.M. El-Hossary, T. Fitz, N.Z. Negm, F. Prokert, M.T. Pham, E. Richter, W. Moller, Surf. Coat. Technol. 183 (2004) 268.
- [AKB10] A. Akbari, R. Mohammadzadeh, C. Templier, J.P. Riviere. Surface and Coatings Technology 204 (2010) 4114–4120.
- [ALL12] A.N. Allenstein, R.P. Cardoso, K.D. Machado, S. Weber, K.M.P. Pereira, C.A.L. dos Santos, Z. Panossian, A.J.A. Buschinelli, S.F. Brunatto. Materials Science and Engineering A 552 (2012) 569– 572.
- [ANT67] G. Anthony, Metal Progress, 92, No. 1 (1967).
- [ANT80] S.D. Antolovich, T.R. Risbeck, A. Saxena. Engineering Fracture Mechanics 13 (1980) 717-739.
- [AZA04] A.B.M. Shafiul Azama, Abd. Hamid Hamidon, Shuyan Xu. Vacuum 73 (2004) 487–492.
- [BAR96] O. Bartier. Ph. D. Thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, France (1996).
- [BAS08] A. Basu, J. Dutta Majumdar, J. Alphonsa, S. Mukherjee, I. Manna. Materials Letters 62 (2008) 3117–3120.
- [BEN87] Secondary ion mass spectrometry–basic concepts, instrumental aspects, applications and trends. A. Benninghoven, F.G. Rudenauer and H.W. Werner (1987), Wiley, New York.
- [BER00] M. Berg, C.V. Budtz-Jørgensen, H. Reitz, K.O. Schweitz, J. Chevallier, P. Kringhøj, J. Bøttiger. Surface and Coatings Technology 124 (2000) 25–31.
- [BOC96] S. Bockel, J. Amorim, G. Baravian, A. Ricard, P. Stratil. Plasma Sources Science Technology (1996) 567–572.
- [BÖH11] http://www.acerosbohler.com/buag_frontend/download/grade/7414/7/V720DE.pdf
- [BOJ12] A. Bojack, L. Zhao, P.F. Morris, J. Sietsma. Materials Characterization 71 (2012) 77–86.

- [BOR00] C.F.M. Borges, S. Hennecke, E. Pfender. *Surface and Coatings Technol.* 123 (2000) 112.
- [BOU91] J. Bougdira, G. Henrion, M. Fabry, *J. Phys. D* 24 (1991) 1076-1080.
- [BRO81] A. Brokman and F.R. Tuler. *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 468.
- [BRÜ10] S.P. Brühl, R. Charadia, S. Simison, D.G. Lamas, A. Cabo. *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 3280–3286.
- [CAS11] G. Cassar, S. Banfield, J.C. Avelar-Batista Wilson, J. Housden, A. Matthews, A. Leyland. *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 395–404.
- [CHA84] H. Chandra-Holm, M. Bichsel and P. Uggowitzer. *Scripta Metallurgica* 18 (1984) 373-378.
- [CHI95] D. Chicot, O. Bartier, M. Zampronio, P.E.V. de Miranda and J. Lesage, *Materiaux & Techniques.* 1-2 (1995).
- [COR03] P. Corengia, M. G. Traverso, D. García Alonso-García, D.A. Egidi, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo. (2003) *Jornadas SAM / CONAMET / Simposio Materia.*
- [COR05] P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo, E. Broitman, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2391-2397.
- [COR10] S. Córdova Valencia. *Proceso de nitruración gaseosa en los aceros SAE 4340, SAE 4140, SAE 0-1, SAE 1045*
- [CZE00] T. Czerwicz, N. Renevier, H. Michel. *Surface and Coatings Technology* 131 (2000), 267-277.
- [CZE98] T. Czerwicz, H. Michel, E. Bergmann. *Surface and Coatings Technology* 108–109 (1998) 182–190.
- [DEA89] P.A. Dearnley, A. Namvar, G.G.A. Hibberd, T. Bell, in: E. Broszeit *et al.* (Eds.), *Plasma Surface Engineering*, vol. 1, DGM, Oberursel, (1989) 219–226.
- [DIA13] J.C. Díaz-Guillén, G. Vargas-Gutiérrez, E.E. Granda-Gutiérrez, J.S. Zamarripa-Piña, S.I. Pérez-Aguilar, J. Candelas-Ramírez, L. Álvarez-Contreras, S.I. Pérez-Aguilar, J. Candelas-Ramírez, L. Álvarez-Contreras. *J. Mater. Sci. Technol.* (2013) 29 (3), 287-290.
- [EBR10] M. Ebrahimi, M. Heydarzadeh Sohi, A. Honarbakhsh Raouf, F. Mahboubi. *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) S261–S266.

- [ELH88] F. El-Hossary, F. Mohammed, A. Hendry, D.J. Fabian, Z. Szaszne-Csih, Surf. Eng. 4 (1988) 150–154.
- [ENG94] A. Engstrom, L. Hoglund, J. Agren. Metall. Mater. Trans. A 25 (1994) 1127.
- [FAN95a] K.S. Fancey. Vacuum (1995), 46 (7), 695-700
- [FAN95b] K.S. Fancey, A. Leyland, D. Egerton, D. Torres, A. Matthews. Surface and Coatings Technology 76–77 (1995) 694–699.
- [FEL86] L.C. Feldman, J.W. Mayer. Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis (1986). Elsevier Science Publishing Co. New York.
- [FER14] J. Fernández de Ara, E. Almandoz, J.F. Palacio, G.G. Fuentes, R.J. Rodríguez, J.A. García. Surface and Coatings Technology 258 (2014) 754–762.
- [FEW00] M.P. Fewell, J.M. Priest, M.J. Baldwin, G.A. Collins, K.T. Short. Surface and Coatings Technology 131 (2000) 284-290.
- [FIG06a] C.A. Figueroa, F. Alvarez. Applied Surface Science 253 (2006) 1806–1809.
- [FIG06b] C.A. Figueroa, S. Weber, T. Czerwiec, F. Alvarez. Scr. Mater. 54 (2006) 1335–1338.
- [FLO68] S. Floreen. Metall Rev. (1968), vol. 13, 115-128.
- [FLO79] S. Floreen, R.F. Decker, in: R.F. Decker (Ed.), Source Book on Maraging Steels, ASM, Metals Park, OH, (1979), 20–32.
- [FRA06] R.B. Frandsen, T. Christiansen, M.A.J. Somers. Surface and Coatings Technology 200 (2006) 5160-5169.
- [FUE10] G.G. Fuentes, R. Rodríguez Trías, J.A. García Lorente. Número de publicación 2 344 981. Procedimiento para la nitruración de aleaciones metálicas y dispositivo para llevar a cabo dicho procedimiento, asignado a la Asociación de la Industria Navarra.
- [FUE11] G.G. Fuentes, R. Rodríguez, J.A. García. European Patent EP 11156311.0 Method for nitriding metal alloys and device for carrying out said method, assigned to Asociación de la Industria Navarra (AIN).
- [GAR95] A. Garscadden, R. Nagpal. Plasma Sources Science Technology 4 (1995) 268-280.
- [GOD90] M. Godet. Wear. 136 (1990) 29-45.
- [GUZ06] D. Guzmán Méndez. Una revisión de los aceros Maraging; On line; Chile; (2006); Ciencia Abierta; Núm. 28.

- [HAY69] A. J. Haynes, in: High-Alloy Steels [Russian translation], Metallurgizdat, Moscow (1969).
- [HIR01] Y. Hirohata, N. Tsuchiya, T. Hino. Appl. Surf. Sci. 169-170 (2001) 612-616.
- [HUD73] M. Hudis. Journal of Applied Physics 44 (1973) 1480.
- [HUS99] K. Hussain, A. Tauqir, A. ul Haq, A.Q. Khan. International Journal of Fatigue 21 (1999) 163-168.
- [HUT92] R. Hutchings, G.A. Collins and J. Tendys. Surface and Coatings Technology, 51 (1992) 489.
- [ITI86] Y. Itikawa, M. Hayashi, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakimoto, K. Takayanagi, M. Nakamura, H. Nichimura, T. Takayanagi. J. Phys. Chem. Ref. Data 15 (1986) 985.
- [JAC73] D.H. Jack, K.H. Jack. Materials Science and Engineering. 11 (1973) 1-27.
- [JAC87] H. Jacobs, J. Bock. Journal of the Less-Common Materials. 134 (1987) 215-220.
- [JEO01] Bong-Yong Jeong, Myung-Ho Kim. Surface and Coatings Technology 141 (2001) 182-186.
- [KAR91] M. B. Karamiş. Wear 150 (1991) 331-342.
- [KAR03] M. Karakan, A. Alsarar, A. Çelik. Materials Characterization 49 (2003) 241-246.
- [KIM03] S.K. Kim, J.S. Yoo, J.M. Priest, M.P. Fewell. Surface and Coatings Technology 163 -164 (2003) 380-385.
- [KNO35] M. Knoll, Z. Tech. Physik 11, 467 (1935).
- [KOR95] N. Korner, E. Beck, A. Dommann, N. Onda, J. Ramm. Surface and Coatings Technology 76-77 (1995) 731-737.
- [KUL93] B. Kulakowska-Pawlak, W. Zyrnicki. Thin Solid Films 230 (1993) 115.
- [KUM00] S. Kumar, M.J. Baldwin, M.P. Fewell, S.C. Haydon, K.T. Short, G.A. Collins, J. Tendys. Surface and Coatings Technology 123 (2000) 29.
- [KUR86] A.S.W. Kurny, R.M. Mallya, M. Mohan Rao. Materials Science and Engineering 78 (1986) 95-100.
- [LAJ73] Yu. M. Lajtin. Metalografía y Tratamiento Térmico de los Metales. MIR editorial, 1973 ISBN 2910009902282.

- [LAR04] N. Larbáburu Arrizabalaga (2004). Máquinas. Prontuario. Técnicas máquinas herramientas. Madrid: Thomson Editores. ISBN 84-283-1968-5.
- [LEI11] H. Leitner, M. Schober, R. Schnitzer, S. Zinner. *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 5264–5270.
- [LEI97] M.K. Lei, Z.L. Zhang. *Surface and Coatings Technology* 91 (1997) 25-31.
- [LEP12] C.M. Lepienski, F.C. Nascimento, C.E. Foerster, S.L.R. da Silva, C.J. de M. Siqueira, C. Alves Jr. *Materials Science and Engineering A* 489 (2008) 201–206.
- [LI08] Gui-jiang Li, Jun Wang, Cong Li, Qian Peng, Jian Gao, Bao-luo Shen. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 1964–1970.
- [LIG75] B.J. Lightfoot, D.H. Jack. *Heat Treatment '73*. The Metal Society, London, (1975) 60.
- [LOP04] R. López-Callejas, R. Valencia-Alvarado, A.E. Muñoz-Castro, O.G. Godoy-Cabrera, S.R. Barocio, E. Chávez-Alarcón. *Vacuum* 76 (2004) 287–290.
- [LUV12] C. Luvison, V. Sonda, A.C. Rovani, F. Cemin, F.G. Echeverrigaray, C. Aguzzoli, A.E. Crespi. *Vacuum* 86 (2012) 1268-1272.
- [MAH11] A. Mahmoudi, M.R. Zamanzad Ghavidel, S. Hossein Nedjad, A. Heidarzadeh, M. Nili Ahmadabadi. *Materials Characterization* 62 (2011) 976-981.
- [MÄN04] S. Mändl, B. Rauschenbach. *Surface and Coatings Technology* 186 (2004) 277– 281.
- [MAN06] D. Manova, G. Thorwarth, S. Mandl, H. Neumann, B. Stritzker, B. Rauschenbach, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B Beam Interact. Mater. Atoms* 242 (2006) 285.
- [MAR85] A. Marciniak. *Surface Engineering*. 1 (1985) 283.
- [MAR98] K. Marchev, C.V. Cooper, J.T. Blucher, B.C. Giessen. *Surface and Coatings Technology* 99 (1998) 225.
- [MAR08] A. Martinez y C. Carrión. <https://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/22205-Nuevas-tecnologias-para-el-pulido-de-materiales-de-acero.html>

- [MAS13] A.R. Mashreghi, S.M.Y. Soleimani, S. Saberifar. *Materials and Design* 46 (2013) 532–538.
- [MAT85] A. Matthews, *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985) 2354.
- [MAT93] A. Matthews, K.S. Fancey, A.S. James and A. Leyland. *Surface and Coatings Technology* 61 (1993) 121.
- [MAT98] D.M. Mattox. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control.* (1998) Noyes Publications.
- [MEN95] E. Menthe, K.-T. Rie, J.W. Schultze, S. Simson, *Surface and Coatings Technology* 7475 (1995) 412–416.
- [MEN99] E. Menthe, K.-T. Rie. *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999) 199.
- [MET73] *Metals Handbook, Vol. 8, Ed. 8th, Editorial: ASM Handbook Committee, Ohio* (1973).
- [MIC95] H. Michel, T. Czerwiec, M. Gantois, D. Ablitzer, A. Ricard. *Surface and Coatings Technology* 72 (1995) 103-111.
- [MIL06] S. Millán Gómez (2006). *Procedimientos de Mecanizado.* Madrid: Editorial Paraninfo. ISBN 84-9732-428-5.
- [MOL89] E. Moll and E. Bergmann. *Surface and Coatings Technology* 37 (1989) 483.
- [MOR06] M. Moradshahi, T. Tavakoli, S. Amiri, Sh. Shayeganmehr. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 567–574.
- [NEU97] Neuhauser, J. Treffer, G. Planitz, H. Wagner, W. Grazing incidence X-ray diffraction analysis of surface modified SiC layers. *Fresenius J Anal Chem.* 358. (1997) 334-334.
- [OHU07] Yuji Ohue, Koji Matsumoto. *Wear* 263 (2007) 782–789.
- [OLI07] S.D. Oliveira, A.P. Tschiptschin, Carlos E. Pinedo. *Materials and Design* 28 (2007) 1714–1718.
- [PAN84] J. Pan, M. Hu, L. Mao, W. Tang, Z. Xu and Y. Tang. *Heat Treatment '83.* The Metal Society, London, (1984) 1-11.
- [PAR05] J.M. Pardal, S.S.M. Tavares, V.F. Terra, M.R. Da Silva, D.R. Dos Santos. *Journal of Alloys and Compounds* 393 (2005) 109–113.

- [PEN10] D.Q. Peng, T.H. Kim, J.H. Chung, J.K. Park. *Applied Surface Science* 256 (2010) 7522–7529.
- [PHE92] A.V. Phelps. *J. Phys. Chem. Ref Data* 21 (1992) 883.
- [PRA01] L. Pranevicius, C. Templier, J.-P. Rivière, P. Méheust, L.L. Pranevicius, G. Abrasonis. *Surface and Coatings Technology* 135 (2001) 250-257.
- [PRI99] J.M. Priest, M.J. Baldwin, M.P. Fewell, S.C. Haydon, G.A. Collins, K.T. Short, J. Tendys. *Thin Solid Films* 345 (1999) 113.
- [PRI01] J.M. Priest, M.J. Baldwin, M.P. Fewell. *Surface and Coatings Technology* 145 (2001) 152-163.
- [PSY02] P. Psyllaki, G. Kefalonikas, G. Pantazopoulos, S. Antoniou, J. Sideris. *Surface and Coatings Technology* 162 (2002) 67–78.
- [QUA99] M. Quast, P. Mayr, H.-R. Stock. *Surface and Coatings Technology* 120–121 (1999) 244–249.
- [REN96] N. Renevier, P. Collignon, H. Michel, T. Czerwiec. *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996) 285-291.
- [REN98] N. Renevier, T. Czerwiec, P. Collignon, H. Michel. *Surface and Coatings Technology* 98 (1998) 1400-1405.
- [RIC90] A. Ricard, J.E. Oseguera-Peña, L. Falk, H. Michel, M. Gantois. *IEEE Trans. Plasma Science* 18 (1990) 940.
- [RIC93] A. Ricard, *Surf. Coat. Technol.* 59 (1993) 67.
- [RIC97] A. Ricard, *J. Phys. D* 30 (1997) 2261.
- [RIC98] A. Ricard, B.F. Gordiets, M.J. Pinheiro, C.M. Ferreira, G. Baravian, J. Amorim, S. Bockel, H. Michel, *Eur. Phys. J. AP* 4 (1998) 87.
- [RIE95] K.T. Rie, T. Stucky, R.A. Silva, K. Bordij, J.-Y. Jouzeau, D. Mainard, *Surf. Coat. Technol.* 7475 (1995) 973–980.
- [RIE99] K.-T. Rie. *Surface and Coatings Technology* 112 (1999) 56–62.
- [ROC03] A.D. Rocha, T. Strohaecker, T. Hirsch. *Surface and Coatings Technology* 165 (2003) 176–185.
- [ROZ83] H.C.F. Rozendaal, E. J. Mittemeijer, E F. Colijn and P. J. Van Der Schaaf. *Metall. Trans. A.* 14 (1983) 395.
- [SEL12] H. Selg. PhD. Thesis. Nitriding of Fe-Mo Alloys and Maraging Steel: Structure, Morphology and Kinetics of Nitride Precipitation. Max-Planck-

Institut für Intelligente Systeme (ehemals Max-Planck-Institut für Metallforschung) Stuttgart. University of Stuttgart (2012).

- [SHA93a] W. Sha, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Metall. Trans. A 24 (1993) 1221–1232.
- [SHA93b] W. Sha, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Metall. Trans. A., 24A (1993) 1233-1240.
- [SHA08] Wei Sha, Ak Muhd Fu'Ad Pg Haji Ali, Xiaomin Wu. Surface and Coatings Technology 202 (2008) 5832–5837.
- [SHA09] W. Sha, Z. Guo. Maraging Steels: Modelling of microstructure, properties and applications. (2009) Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Granta Park, Great Abington, Cambridge, UK.
- [SHE08] K. Shetty, S. Kumar, P. Raghothama Rao. Journal of Physics: Conference Series 100 (2008) 062013.
- [SHE09] K. Shetty, S. Kumar, P. Raghothama Rao. Surface & Coatings Technology 203 (2009) 1530–1536.
- [SIL07] L.L.G. da Silva, M. Ueda, R.Z. Nakazato. Surface and Coatings Technology 201 (2007) 8291–8294.
- [SIN03] A.K. Sinha, Physical Metallurgy Handbook. (2003) McGraw-Hill, New York.
- [SIN06] G.P. Singh, J. Alphonsa, P.K. Barhai, P.A. Rayjad, P.M. Raole, S. Mukherjee. Surface and Coatings Technology 200 (2006) 5807–5811.
- [SOB04] J.R. Sobiecki, P. Mankowski, A. Patejuk. Vacuum 76 (2004) 57–61.
- [SOL11] J. Solís Romero, J. Oseguera-Peña, O. Salas Martínez. Memorias del XVII Congreso Internacional Anual de la SOMIM.
- [SOU12] R.R.M. de Sousa, F.O. de Araújo, L.C. Gontijo, J.A.P. da Costa, C. Alves Jr. Vacuum 86 (2012) 2048-2053.
- [STA72] A. J. Stavros and H. W. Paxton. Corrosion Science. (1972) Vol. 12, pp. 739 to 748. Pergamon Press. Printed in Great Britain.
- [SUN89] Y. Sun. Ph.D. Thesis. University of Birmingham, 1989.
- [SUN91] Y. Sun, T. Bell. Materials Science and Engineering, A. 140 (1991) 419-434.
- [SUN97] Y. Sun, T. Bell. Materials Science and Engineering, A. 224 (1997) 33-47.
- [SZA89] A. Szasz, D.J. Fabian, A. Henry, Z. Szaszne-Csih. J. Appl. Phys. 66 (1989) 5598–5601.
- [TIB74] G.G. Tibbets. J. Appl. Phys. 45 (1974) 5072–5073.

- [VAS90] V. K. Vasudevan, S. J. Kim and C. M. Wayman, *Metall. Trans. A*, 1990, vol 21A, pp. 2655-2668.
- [VET93a] J. Vetter, W. Burgmer and A. J. Perry, in H. Oechsner and K.-T. Rie (eds.), *Proc. 3rd Int. Conf on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen. October 26-29, 1992, Surf: Coat. Technol.*, 59 (1993) 152.
- [VET93b] J. Vetter, A.J. Perry. *Surface and Coatings Technology*, 61 (1993) 305-309 305.
- [VIS05] U.K. Viswanathan, G.K. Dey, V. Sethumadhavan. *Materials Science and Engineering A* 398 (2005) 367–372.
- [VRE92] A.M. Vredenberg, C.M. Pérez-Martín, J.S. Custer, D.O. Boerma, L. de Wit, F.W. Saris, N.M. van der Pers, Th.H. de Keijser and E.J. Mittemeijer, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 2689.
- [WAN00] L.D. Wang, L. Liu, C.X. Ao, X.J. Liu, C.L. Chen, M.K. Kang. *J. Mater. Sci. Technol.* 16 (2000) 491–494.
- [WAN13] Shukai Wang, Wei Cai, Jingcai Li, Wei Wei, Jing Hu. *Materials Letters* 105 (2013) 47–49.
- [WEN09] D.C. Wen. *Applied Surface Science* 256 (2009) 797–804.
- [WRI87] H. Wriedt, N. Gokcen, R. Nafziger. *Journal of Phase Equilibria* 8 (1987) 355.
- [WU11] Wangping Wu, Zhaofeng Chen, Xin Lin, Binbin Li, Xiangna Cong. *Vacuum* 86 (2011) 429-437..
- [XI08] Yun-tao Xi, Dao-xin Liu, Dong Han. *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 2577–2583.
- [XU87] B. Xu, Y. Zhang, *Surf. Eng.* 3 (1987) 226.
- [YAN09] M.F. Yan, Y.Q. Wu, R.L. Liu. *Applied Surface Science* 255 (2009) 8902–8906.
- [ZAM95] M.A. Zampronio, O. Bartier, J. Lesage and P.E.V. Miranda. *Mater. Manufact. Process* 10 (2) (1995) 315.
- [ZHA98] R.J. Zhan, C. Wang, X. Wen, X. Zhu. *Surface and Coatings Technology* 105 (1998) 72.