

OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN MECÁNICA DE MARTENSITA EXPANDIDA SOBRE UN ACERO H13 NITRURADO IÓNICAMENTE

A.K. Gonzalez-Moran¹, E.A. Nolasco-Martínez², M. Naeem³, J.J. Ruiz-Mondragón¹, S. Mancillas-Salas, J.C. Díaz-Guillén^{1*}.

¹Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S.A. de C.V. Saltillo, México.

²Tecnológico Nacional de México. Instituto Tecnológico de Saltillo. Saltillo, México.

³Women University of Azad Jammu and Kashmir. Bagh, Pakistan.

*CONACYT jcarlos@comimsa.com 8444113200 Ext 1320

RESUMEN.

En el presente estudio se aplicó un tratamiento de nitrurado iónico a un acero herramienta para trabajo en caliente H13. Las condiciones de nitrurado fueron definidas para evitar la formación de la capa blanca y generar una zona de difusión constituida por martensita expandida en nitrógeno. Se evaluó la influencia de la densidad de corriente sobre las características de la fase expandida y su desempeño en desgaste mediante una prueba de bola-sobre-disco. El análisis por difracción de rayos X en modo normal evidenció la presencia de la fase martensita expandida sin zona de compuestos, cuya homogeneidad en profundidad fue evaluada mediante el modo haz rasante. El nitrurado disminuyó el desgaste en un orden de magnitud respecto del sustrato y el análisis revela que no existe mejora adicional en la resistencia al desgaste al incrementar la densidad de corriente de 1.0 a 2.0 mA/cm².

Palabras clave. Nitruración iónica, acero herramienta, martensita expandida, desgaste.

ABSTRACT.

A plasma nitriding treatment was applied on a hot work H13 tool steel, under specific conditions directed to avoid white layer formation and to produce exclusively the nitrogen expanded martensite generated by diffusion. It was studied the influence of plasma current density on structural characteristics of expanded phase as well as its sliding ball-on-disk wear performance. Normal mode X-ray diffraction analysis made evident the exclusively presence of expanded martensite and not occurrence of white layer, while grazing incidence mode was used to evaluate in-depth homogeneity of expanded phase. Plasma nitriding decreased the wear volume in one order of magnitude respect to untreated substrate and analysis reveals that there is not necessary to increase current density from 1.0 to 2.0 mA/cm² to get the best wear performance.

Keywords: Ion nitriding, tool steel, expanded martensite, wear

1. INTRODUCCIÓN.

El requerimiento tecnológico para incrementar la productividad y la competitividad de las industrias está vinculado a la vida útil de los componentes metálicos. En el caso de procesos como forja, extrusión o inyección de metales ligeros, se demandan herramientas de alto desempeño con características tales que permitan fabricar el mayor número de partes. Estas características se pueden resumir en una adecuada resistencia al desgaste, buena tenacidad y excelente resistencia térmica. Una de las aleaciones populares con cierto nivel de versatilidad que se ha empleado en este tipo de aplicaciones es el acero herramienta para trabajo en caliente H13 [1]. Este acero es una aleación con Cr-Mo-V cuyas propiedades, obtenidas a través de un tratamiento de austenitización seguido de temple y revenido [2,3], permiten su uso como dados para forja en caliente, o dados para inyección o extrusión de aleaciones de aluminio [4]. La química de esta aleación permite la formación de carburos y adicionalmente hace de este material un candidato con alta susceptibilidad a la aplicación de tratamientos termoquímicos de modificación superficial [5]. Este tipo de tratamientos, como el nitrurado iónico, permiten incrementar de forma considerable las propiedades como dureza, resistencia a la fatiga, desempeño tribológico y resistencia a la corrosión de diferentes aleaciones [6,7]. El nitrurado iónico permite la incorporación superficial de nitrógeno por difusión y la formación de una capa blanca, también conocida como zona de compuestos, formada por nitruros de hierro tipo Fe_3N y/o Fe_4N . Debajo de la capa blanca se forma una región nombrada como zona de difusión, la cual es una solución sólida en donde el nitrógeno ocupa espacios intersticiales generando una estructura distorsionada. Adicionalmente, a más alta temperatura pueden precipitar en la zona de difusión algunos nitruros de los elementos de aleación [8]. Una de las desventajas del nitrurado iónico, cuando se aplica sobre moldes para forja, es la formación de una frágil capa de compuestos, que puede fracturarse y ocasionar problemas de desgaste adicional [9,10]. Por ello, en este tipo de aplicaciones es necesario un paso adicional para remover química o mecánicamente la capa de compuestos, hecho que trae consigo dificultades técnicas por la propia configuración de los moldes y consecuentes costos adicionales [11,12]. Sobre esta base y considerando que se ha establecido que la composición de la capa blanca y las características de la zona de difusión son determinadas por parámetros de nitrurado como tiempo, temperatura, mezcla gaseosa y densidad de corriente en el plasma [13], es posible definir las condiciones que generen o no la capa blanca [14].

La obtención de superficies nitruradas sin zona de compuestos sobre aceros herramienta H13 es un tópico que demanda la definición de las condiciones de tratamiento adecuadas que permitan obtener las mejores propiedades superficiales. Así, en el presente trabajo se analiza la influencia

de la densidad de corriente en el plasma sobre el desempeño en desgaste y las características de la fase Martensita Expandida en nitrógeno. Cabe resaltar que la martensita expandida se ha definido como una solución sólida intersticial con una estructura cristalina distorsionada [15,16], y que la densidad de corriente es un parámetro relativamente poco estudiado [14] que está estrechamente vinculado al consumo energético del proceso.

2. METODOLOGÍA.

Partiendo de una barra de 38.1 mm de diámetro de acero comercial AISI H13 en estado recocido, para el presente estudio se obtuvieron probetas de 5 mm de espesor. Estas probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico de austenitización a 1020 °C por 25 min y temple al aire con posterior doble revenido a 540°C por 120 min cada uno, lo que resulta en dureza de 50 HRC. Previo al tratamiento las probetas fueron desbastadas y pulidas hasta acabado espejo y limpiadas en un baño ultrasónico con acetona. El tratamiento de nitruración se llevó a cabo por 4 horas a 480°C, en un reactor nivel laboratorio utilizando un plasma sostenido en una mezcla gaseosa 50%N₂-50%H₂ a 266 Pa. Se empleó una descarga de corriente directa continua controlada, que permite fijar un valor establecido de corriente ajustando automáticamente el voltaje. Se evaluaron 3 densidades de corriente, 0.5, 1.0 y 2.0 mA/cm², las cuales se definieron como el cociente de la corriente en el plasma entre el área total del cátodo expuesto. Una vez que el proceso fue completado las muestras bajo tratamiento se enfriaron dentro del reactor en una atmósfera inerte. Las afectaciones morfológicas superficiales producto del procesamiento fueron evaluadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), y la dureza superficial de la capa nitrurada fue determinada mediante indentación Vickers utilizando una carga de 100g mantenida 12s (se reporta el promedio de 8 mediciones aleatorias). La validación de la presencia de la fase martensita expandida y de la ausencia de una zona de compuestos se llevó a cabo por difracción de rayos X (XRD) en modo normal, analizando un rango de 30°-90° 2 theta con radiación K α Cu, 45 kV, 40 mA, 0.013° por paso y a una velocidad de 14 s por paso. Con el objetivo de evaluar el comportamiento de la martensita expandida tanto en el volumen más cercano a la superficie como en mayor profundidad se empleó la técnica de difracción de rayos X en modo haz rasante (GIXRD), utilizando diferentes ángulos de incidencia (ω = 3°, 5° y 10°). La evaluación de la respuesta al desgaste del material sin tratamiento y las muestras nitruradas se realizó utilizando la técnica de bola sobre disco, en un tribómetro de pesos muertos con capacidad para registrar la carga de deslizamiento y reportar el coeficiente de fricción (μ). La prueba se realizó utilizando una bola de alúmina de 6mm de diámetro, carga de prueba de 4N, radio de desgaste de 3.5 mm y 15,000 ciclos a una velocidad de 10 cm/s, siguiendo el procedimiento ASTM G99-17. Las

huellas de desgaste fueron evaluadas mediante MEB y a partir de la amplitud de las mismas se determinó el volumen desgastado en acuerdo con la misma normativa.

3. DISCUSION DE RESULTADOS.

3.1 Evaluación Morfológica y Microestructural.

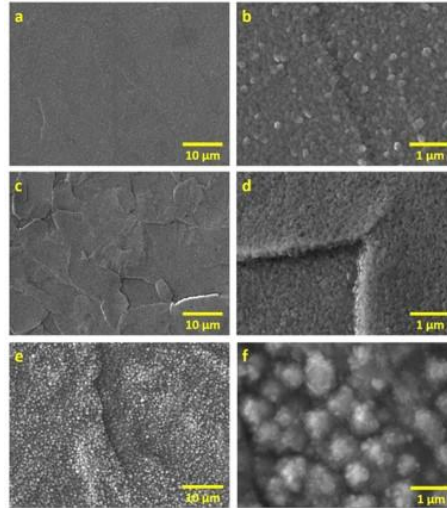


Figura 1. Vistas superficiales MEB de las muestras nitruradas a 0.5 mA/cm² (a,b), 1.0 mA/cm² (c,d) y 2.0 mA/cm² (e,f)

La figura 1 presenta vistas superficiales MEB a diferentes magnificaciones (5kx y 50kx) de las muestras nitruradas utilizando densidades de corriente de 0.5 mA/cm² (a,b), 1,0 mA/cm² (c,d) y 2 mA/cm² (e,f). La morfología obtenida se presenta como superficies erosionadas por el fenómeno de bombardeo iónico [17]. El nivel de erosión se ve modificado conforme se incrementa la densidad de corriente en el plasma, de modo tal que a 0.5 mA/cm² se aprecia un nivel de erosión bajo pero suficiente para eliminar por completo el acabado espejo inicial de la superficie. A 1.0 mA/cm² el nivel de erosión se incrementa a un grado tal que es posible distinguir los límites de grano y relieves entre grano y grano, lo cual podría ser un indicativo de gradientes de dureza entre granos. Para el caso de la muestra tratada a 2.0 mA/cm² el nivel de erosión aparenta ser mayor, pero en este caso se aprecia la formación de pequeñas partículas aglomeradas en clúster que podrían haber sido desprendidas del sustrato y posteriormente re-depositadas [17]. La influencia de la densidad de corriente en el plasma sobre los valores de dureza superficial se presenta en la Figura 2. Como puede apreciarse para las densidades de corriente analizadas, en todos los casos el nitrurado iónico resulta en el incremento en la dureza superficial. Los tratamientos a 1.0 mA/cm² y 2.0 mA/cm² resultan en durezas cercanas a 950 HV0.1kgf mientras que con el tratamiento a 0.5 mA/cm² se alcanzan valores cercanos a 660 HV0.1kgf. Se ha reportado previamente que el incremento en la dureza superficial es una función del nivel de distorsión de la estructura cristalina del sustrato, lo cual a su vez se vincula con la cantidad de

nitrógeno incorporado en la red [18]. Considerando que la cantidad de iones de nitrógeno en contacto con la pieza bajo tratamiento varía de forma proporcional a la densidad de corriente [19], podría esperarse una mayor incorporación de nitrógeno a mayor densidad de corriente, hecho que resultaría en el incremento en la dureza respecto de la muestra tratada a más baja densidad de corriente.

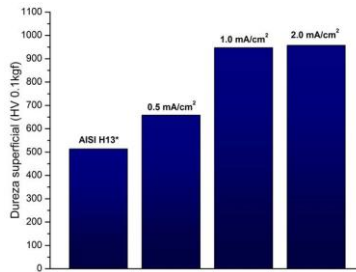


Figura 2. Dureza superficial para el sustrato sin tratamiento y las muestras nitruadas. * Convertida de dureza HRC

3.2 Análisis de fases cristalinas.

Los espectros XRD obtenidos en modo normal para el sustrato sin tratamiento y las muestras nitruadas se presentan en la figura 3. Se muestra para el caso del sustrato sin tratamiento las reflexiones correspondientes a la fase martensita en 44.64° (110), 64.78° (200) y 82.13° (211). Para el caso de las muestras nitruadas se aprecian de forma exclusiva las reflexiones correspondientes a la fase martensita expandida. Dichas reflexiones se aprecian desplazadas hacia ángulos 2θ más bajos respecto de las correspondientes al sustrato sin tratamiento. El nivel de desplazamiento de la reflexión (110) varía para cada densidad de corriente evaluada siendo de 0.52° , 0.92° y 0.65° para las muestras tratadas a 0.5 mA/cm^2 , 1.0 mA/cm^2 y 2.0 mA/cm^2 respectivamente. El nivel de desplazamiento de una reflexión hacia ángulos menores se vincula directamente con el crecimiento del parámetro de red, y en conjunto con el ensanchamiento del pico se relaciona con variaciones en el tamaño de la cristalita. Esta última, definida como un dominio o volumen coherente de difracción, indica el alcance isotrópico de una estructura cristalina [20]. Así, la incorporación de nitrógeno en la estructura martensítica promueve ambos: deformación reticular y modificación en el ordenamiento isotrópico.

La figura 4 presenta los espectros GIXRD obtenidos para las muestras nitruadas a diferentes ángulos de incidencia para la reflexión (110) correspondiente a la martensita expandida. El análisis a diferentes ángulos de incidencia permite obtener información a diferentes profundidades desde la superficie de las muestras. De esta manera, el análisis a 3° permite obtener información de la parte más externa de la muestra, mientras que conforme se aumenta el ángulo la información provendrá de un volumen mayor incluyendo, adicional a la superficie más externa, una parte más profunda de la muestra. El análisis GIXRD permite apreciar que en el

caso de la muestra nitrurada a 0.5 mA/cm^2 (Fig 4a) el nivel de desplazamiento de la reflexión (110) es el mismo tanto en la parte más externa como hacia el interior de la muestra, localizándose en 44.03° en los tres ángulos de incidencia evaluados (desplazamiento de 0.61°). En el caso de la muestra tratada a 1.0 mA/cm^2 (Fig. 4b) se aprecia en que el nivel de desplazamiento en la región más externa ($\omega=3^\circ$) respecto al sustrato sin tratamiento es cercano a los (1.2°), mientras que a mayor profundidad el nivel de desplazamiento es aún mayor, alcanzando los (1.31°) a un valor de $\omega=10^\circ$. Este hecho es un indicativo de una mayor incorporación de nitrógeno en profundidad. Finalmente, el análisis para la muestra tratada a 2.0 mA/cm^2 presenta un nivel de desplazamiento por debajo del obtenido para la muestra tratada a 1.0 mA/cm^2 (0.97°), indicando que, a pesar de la mayor disponibilidad de iones de nitrógeno, la razón de incorporación es menor.

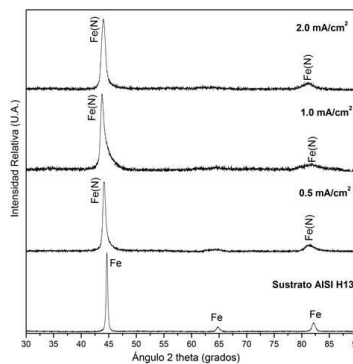


Figura 3. Espectros DRX en modo normal para el sustrato sin tratamiento y las muestras nitruradas

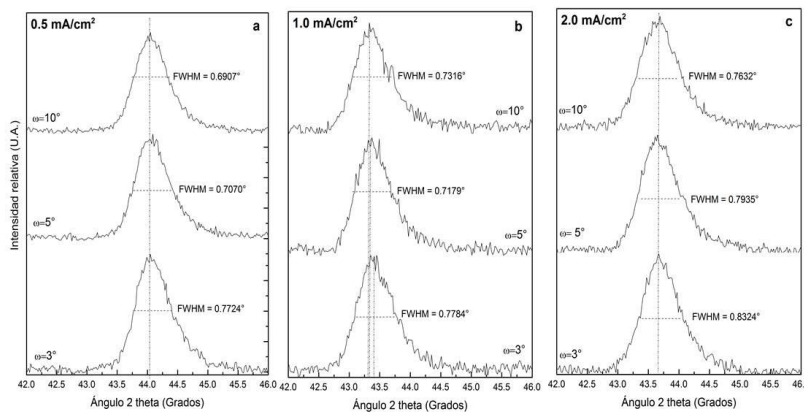


Figura 4. Espectros GIXRD obtenidos a diferentes ángulos de incidencia para las muestras nitruradas.

3.3 Desempeño en desgaste.

El gráfico de la Figura 5 presenta la variación en el coeficiente de fricción como una función del número de vueltas durante el ensayo de desgaste. Para el caso del sustrato sin tratamiento la curva presenta el incremento en el coeficiente de fricción desde el inicio de la prueba y hasta aproximadamente 2600 ciclos, donde alcanza un estado estable en valores promedio de 0.93. La

nitruación resulta en la disminución de los valores del coeficiente de fricción independientemente de la densidad de corriente utilizada. Así, durante la mayor parte de la prueba el coeficiente de fricción se mantiene por debajo del coeficiente del sustrato y es muy similar para todas las muestras nitruadas, iniciando en aproximadamente 0.75 (una vez que el gráfico cambia de pendiente), pero con una tendencia al alza hasta alcanzar valores muy cercanos al del sustrato justo al finalizar la prueba.

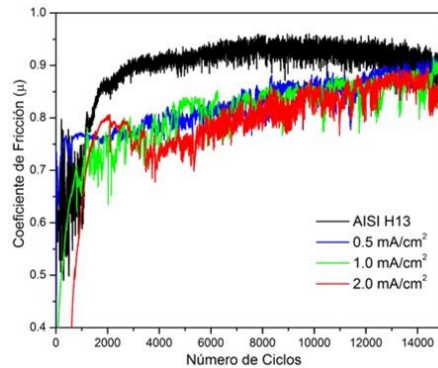


Figura 5. Variación del coeficiente de fricción como una función del número de ciclos de desgaste para las muestras sin tratamiento y nitruadas.

Las huellas producto del ensayo de desgaste por deslizamiento se presentan en la Figura 6. En una primera vista se puede apreciar que el nitruado iónico disminuye de forma importante el nivel de desgaste del sustrato sin tratamiento. Mientras que el ancho de la huella para el acero H13 es de aproximadamente 610 μm , el nitruado disminuye dicha amplitud a valores de 290 μm , 250 μm y 260 μm para las muestras nitruadas a 0.5 mA/cm^2 , 1.0 mA/cm^2 y 2.0 mA/cm^2 respectivamente. Tales valores resultan en un volumen desgastado de $13.8 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ para la muestra sin tratamiento y volúmenes de $14.8 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, $9.5 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ y $10.7 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ para las muestras tratadas a 0.5 mA/cm^2 , 1.0 mA/cm^2 y 2.0 mA/cm^2 respectivamente. El nivel de disminución en el volumen desgastado es de un orden de magnitud para las muestras nitruadas respecto del sustrato sin tratamiento. Sobre la base del análisis morfológico de las huellas de desgaste se puede establecer que, si bien el nivel de desgaste disminuye para las muestras nitruadas, el mecanismo predominante es abrasivo en todos los casos, mostrando surcos de abrasión y escombros de desgaste. Este mecanismo ocurre por el desprendimiento de partículas duras que se entierran en la matriz formando surcos. Adicionalmente existe evidencia de fenómenos de deformación y consecuente oxidación (regiones oscuras) con niveles más o menos marcados para cada muestra. Puede plantearse que, al inicio de la prueba, la superficie dura constituida por martensita expandida en diferentes niveles limita la deformación y la superficie de contacto bola-sustrato, lo que genera un menor coeficiente de fricción, sin embargo, conforme la

prueba avanza, se inicia el desprendimiento de partículas duras cuya presencia entre la bola y la muestra resultan en el incremento en el coeficiente de fricción [21].

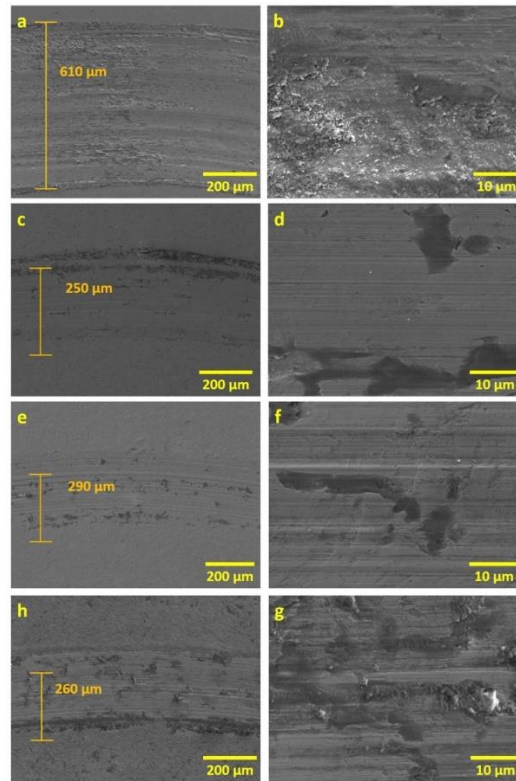


Figura 6. Vistas superficiales MEB de las huellas de desgaste para el sustrato (a,b), y las muestras nitruradas a 0.5 mA/cm² (c,d), 1.0 mA/cm² (e,f) y 2.0mA/cm² (g,h).

4. CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se reporta el desempeño en desgaste de la fase martensita expandida en nitrógeno sobre un acero H13 nitrurado. Los resultados presentados permiten concluir lo siguiente:

Es posible a partir de las condiciones de tratamiento aquí reportadas, la obtención de capas modificadas libres de nitruros de hierro tipo Fe₃N o Fe₄N y constituidas exclusivamente de una fase distorsionada que puede ser identificada como martensita expandida.

La densidad de corriente empleada durante el tratamiento tiene afectaciones evidentes sobre el nivel de distorsión de la estructura martensítica. Evidenciándose por un mayor nivel de desplazamiento hacia ángulos menores de la reflexión principal de la martensita expandida (110) para la muestra tratada a 1.0 mA/cm² respecto de su similar tratada a 0.5 mA/cm².

El análisis mediante GIXRD permite establecer que el nivel de expansión reticular en profundidad (desplazamiento de la reflexión (110)), se mantiene constante para las muestras tratadas a 0.5 mA/cm² y 2.0 mA/cm², mientras que para el caso de la muestra tratada a 1.0 mA/cm² se evidencia un mayor nivel de expansión reticular a mayores profundidades (ángulos de incidencia más altos).

El nitrurado iónico permite disminuir el nivel de desgaste en un orden de magnitud respecto de la muestra sin tratamiento, sin embargo, no hay efecto benéfico aparente, en el nivel de desgaste, por incrementar la densidad de corriente de 1.0 a 2.0 mA/cm². Esto redundaría en el hecho de que no se requiere incrementar la cantidad de energía empleada en el proceso para obtener adecuadas propiedades superficiales.

5. REFERENCIAS.

- [1] Sival Pedroso da Silva, Alexandre Mendes Abrão, Ernane Rodrigues da Silva, Marcelo Araújo Câmara. (2020), “*Surface modification of AISI H13 steel by die-sinking electrical discharge machining and TiAlN coating: A promising hybrid technique to improve wear resistance*”, *Wear*, V. 462–463, pp. 203509.
- [2] A. Eser, C. Broeckmann, C. Simsir. (2016), “*Multiscale modeling of tempering of AISI H13 hot-work tool steel – Part 1: Prediction of microstructure evolution and coupling with mechanical properties*”, *Computational Materials Science*, V. 113, pp. 280-291.
- [3] M.X. Wei, S.Q. Wang, L. Wang, X.H. Cui, K.M. Chen. (2011), “*Effect of tempering conditions on wear resistance in various wear mechanisms of H13 steel*”, *Tribology International*, V. 44, No. 7–8, pp. 898-905.
- [4] D. Papageorgiou, C. Medrea, N. Kyriakou. (2013), “*Failure analysis of H13 working die used in plastic injection moulding*”, *Engineering Failure Analysis*, V.35, pp. 355-359.
- [5] S.S. Hosmani, R.E. Schacherl, E.J. Mittemeijer. (2006) “*Nitrogen uptake by an Fe–V alloy: Quantitative analysis of excess nitrogen*”, *Acta Materialia*, V. 54, No. 10, pp. 2783-2792.
- [6] F.A.P. Fernandes, S.C. Heck, C.A. Picone, L.C. Casteletti. (2020), “*On the wear and corrosion of plasma nitrided AISI H13*”, *Surface and Coatings Technology*, V. 381, pp. 125216
- [7] K.M. Winter, J. Kalucki, D. Koshel. (2014) “*Process technologies for thermochemical surface engineering*”, in: E.J. Mittemeijer, M.A.J. Somers (Eds.), “*Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance*” Woodhead Publishing, pp. 141–206.
- [8] L.F. Zagonel, J. Bettini, R.L.O. Basso, P. Paredez, H. Pinto, C.M. Lepienski, F. Alvarez. (2012) “*Nanosized precipitates in H13 tool steel low temperature plasma nitriding*”, *Surface and Coatings Technology*, V. 207, pp. 72-78.
- [9] Kalyan Das, J. Alphonsa, Manojit Ghosh, J. Ghanshyam, Ramakrishna Rane, S. Mukherjee. (2017) “*Influence of pretreatment on surface behavior of duplex plasma treated AISI H13 tool steel*”, *Surfaces and Interfaces*, V. 8, pp. 206-213

- [10] Akgün Alsaran, Hikmet Altun, Mehmet Karakan, Ayhan Çelik. (2004) “*Effect of post-oxidizing on tribological and corrosion behaviour of plasma nitrided AISI 5140 steel*”, Surface and Coatings Technology, V. 176, No. 3, pp. 344-348
- [11] Bo Wang, Xingfeng Zhao, Wenzheng Li, Ming Qin, Jianfeng Gu. “*Effect of nitrided-layer microstructure control on wear behavior of AISI H13 hot work die steel*”, Applied Surface Science, V. 431, pp. 39-43
- [12] Insup Lee, Ikmin Park. (2007), “*Microstructures and mechanical properties of surface-hardened layer produced on SKD 61 steel by plasma radical nitriding*”, Materials Science and Engineering: A, V. 449–451, pp. 890-893.
- [13] S.D. Jacobsen, R. Hinrichs, C. Aguzzoli, C.A. Figueroa, I.J.R. Baumvol, M.A.Z. Vasconcellos. (2016), “*Influence of current density on phase formation and tribological behavior of plasma nitrided AISI H13 steel*”, Surface and Coatings Technology, V. 286, pp 129-139.
- [14] Díaz-Guillén, J.C., Alvarez-Vera, M., Díaz-Guillén, J.A. et al. (2018) “*A Hybrid Plasma Treatment of H13 Tool Steel by Combining Plasma Nitriding and Post-Oxidation*” J. of Materi Eng and Perform, V. 27, pp. 6118–6126.
- [15] M.B. Karamış. (1991), “*An investigation of the properties and wear behaviour of plasma nitrided hot-working steel (H13)*”, Wear, V. 150, pp. 331–342.
- [16] S.D. Jacobsen, R. Hinrichs, I.J.R. Baumvol, G. Castellano, M.A.Z. Vasconcellos. (2015) “*Depth distribution of martensite in plasma nitrided AISI H13 steel and its correlation to hardness*”, Surface and Coatings Technology, V. 270, pp. 266-271.
- [17] C. Zhao, C.X. Li, H. Dong, T. Bell. (2006) “*Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism*”, Surface and Coatings Technology, V. 201, No. 6, pp. 2320-2325
- [18] S Mändl, B Rauschenbach. (2004) “*Comparison of expanded austenite and expanded martensite formed after nitrogen PIII*”, Surface and Coatings Technology, V. 186, No. 1–2, pp. 277-281.
- [19] E.A. Ochoa, C.A. Figueroa, F. Alvarez. (2005) “*The influence of the ion current density on plasma nitriding process*”, Surface and Coatings Technology, V. 200, No. 7, pp. 2165-2169
- [20] S. Devesa, A.P. Rooney, M.P. Graça, D. Cooper, L.C. Costa. “*Williamson-hall analysis in estimation of crystallite size and lattice strain in Bi_{1.34}Fe_{0.66}Nb_{1.34}O_{6.35} prepared by the sol-gel method*”, Materials Science and Engineering: B, V. 263, pp. 114830.
- [21] A. Jourani, B. Hagège, S. Bouvier, M. Bigerelle, H. Zahouani. (2013) “*Influence of abrasive grain geometry on friction coefficient and wear rate in belt finishing*”, Tribology International, V. 59, pp. 30-37.