

## Modificación superficial de un acero AISI 1045 mediante un proceso dúplex nitruración y post- oxidación en un plasma CD pulsado

Díaz Guillén J. C. <sup>1\*</sup>, Granda Gutiérrez. E. E., Campa Castilla A., Pérez Aguilar S. I., Garza Gómez A., Candelas Ramírez J.  
*Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S.A. de C.V.*  
*Ciencia y Tecnología No 790 Fracc. Saltillo 400 Saltillo Coahuila México*

<sup>1</sup> *Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C.*  
*Miguel de Cervantes 120 Complejo Industrial Chihuahua, C.P. 31109, Chihuahua, Chih., México*  
 (Recibido: 17 de diciembre de 2011; Aceptado: 12 de abril de 2012)

En el presente trabajo se analizan los resultados del tratamiento superficial dúplex nitruración – post oxidación en descargas luminosas de corriente directa pulsada aplicado al acero AISI 1045 con el objetivo de incrementar sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión electroquímica en soluciones al 3% de NaCl. Se evalúa el efecto de la temperatura (300 y 400°C) y la duración del proceso de post oxidación iónica (30 y 60 min) sobre la dureza superficial, el espesor de la capa oxidada, la susceptibilidad a la corrosión electroquímica y las fases cristalinas presentes. Los resultados muestran que el tratamiento de post oxidación a 400°C por 30 minutos promueve la disminución de la velocidad de corrosión a valores de prácticamente la mitad respecto del material sin tratamiento, fenómeno que puede ser atribuido a la formación de una capa superficial de aproximadamente 400 nm de espesor constituida básicamente por óxido de hierro tipo magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) sobre una capa de compuestos  $\text{Fe}_3\text{N}/\text{Fe}_4\text{N}$ . El tratamiento aplicado permite incrementar considerablemente la resistencia a la corrosión de un material muy común con un amplio espectro de aplicaciones industriales.

*Palabras clave:* Nitruración iónica; Oxidación iónica; Corrosión electroquímica; Dureza

The Present work shows a study on the effect of “Pulsed Plasma Nitriding and Post-Oxidation” treatment on mechanical properties and electrochemical corrosion performance (3% NaCl solutions) of a steel AISI 1045. The effect of temperature and processing time on surface hardness, oxidized layer thickness, electrochemical corrosion rate and crystalline phases was evaluated. Results show that post oxidation treatment at 400°C during 30 minutes promotes a reduction of corrosion rate about 50% the corrosion rate of the untreated reference sample. This phenomenon is attributed to the growing of a oxide thin film (about 400 nm thickness) constituted mainly of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) on a nitrided layer compose by  $\text{Fe}_3\text{N}/\text{Fe}_4\text{N}$ . Nitriding post oxidation process increases the hardness and corrosion performance of a common steel with several applications in industry.

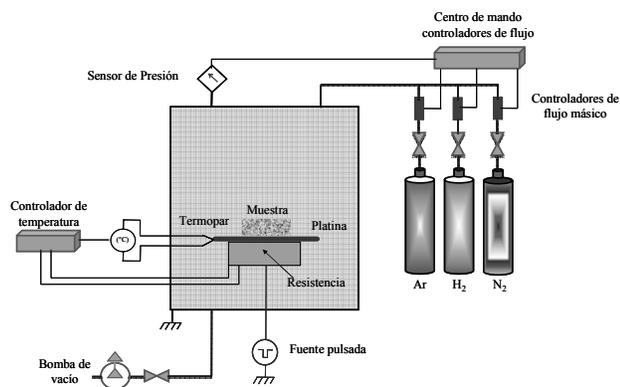
*Keywords:* Plasma nitriding; Plasma oxidation; Electrochemical corrosion; Hardness

### 1. Introducción

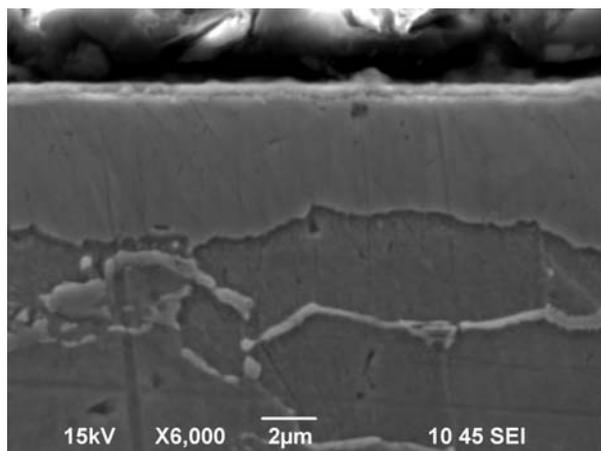
El uso poco eficiente de un sin número de aleaciones ferrosas en funciones que requieren, adicional a sus características estructurales, propiedades de resistencia al desgaste y corrosión, trae consigo el reemplazo prematuro de dichos materiales y con ello un incremento considerable en los costos de los procesos productivos. Uno de los casos más evidentes de dicha problemática se presenta particularmente con el uso del acero AISI 1045. Siendo una de las aleaciones ferrosas más comunes, el acero al carbono media resistencia AISI 1045 ha sido utilizado en una amplia gama de aplicaciones debido, en gran medida, a las características de temple que le permiten obtener destacables propiedades de tenacidad y ductilidad. Sin embargo, a pesar de sus buenas propiedades estructurales, la vida útil de éste tipo de aceros se ve considerablemente mermada por efecto de los fenómenos de abrasión,

desgaste y corrosión, los cuales ocurren en la mayoría de las aplicaciones antes mencionadas.

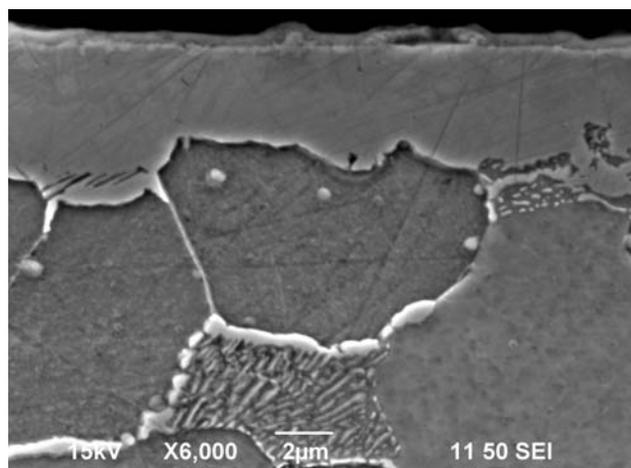
Con el objetivo de optimizar el uso del acero 1045 y aleaciones similares, y promover con ello la disminución de los costos de los procesos industriales, en la actualidad se ha recurrido, de manera generalizada, a la aplicación de recubrimientos superficiales con propiedades de resistencia a la corrosión y desgaste, destacando las técnicas galvánicas de cromo duro [1] y las tecnologías de recubrimientos mediante evaporación física (PVD) [2]. Sin embargo, si bien el desempeño de los recubrimientos de cromo duro ha sido aceptable durante muchos años, las regulaciones ambientales cada vez más estrictas en torno a la utilización de cromo 6+ vislumbran la desaparición paulatina de este tipo de procesos [3,4,5]. Así mismo, en el caso de los recubrimientos aplicados mediante PVD los altos costos de inversión así como ciertos problemas técnicos como baja adherencia y fractura de los



**Figura 1.** Esquema representativo del reactor utilizado para el procesamiento duplex nitruración – post oxidación iónica



**Figura 2.** Vista transversal MEB, representativa de las muestras nitruradas – post oxidadas.



**Figura 3.** Vista transversal MEB. Fractura de capa oxidada en muestra post oxidada a 400°C por 30 minutos.

recubrimientos no han sido aún completamente solucionados [6].

En años recientes, el proceso duplex nitruración y post oxidación asistido por plasma, ha tomado impulso como una técnica alternativa para el incremento de las propiedades mecánicas superficiales y de resistencia a la corrosión de éste tipo de materiales. Dicho impulso se debe, en gran medida, al hecho de que es una técnica ambientalmente amigable que se perfila como potencial reemplazo de los procesos contaminantes de recubrimiento electrofórico. El proceso de nitruración promueve la formación de una capa superficial delgada, dura y resistente al desgaste conocida como “capa blanca”, sobre una zona sub-superficial conocida como zona de difusión [7]. La capa blanca esta constituida básicamente por nitruros del tipo  $Fe_{2-3}N$  y/o  $Fe_4N$  con una estructura porosa que limita su resistencia a la corrosión [8]. El proceso de post-oxidación produce una capa delgada de óxidos de hierro sobre la capa blanca la cual cubre y sella los microporos de ésta última promoviendo la mejora en la resistencia a la corrosión del acero nitrurado. Cabe destacar que las condiciones de procesamiento durante la etapa de post-oxidación deben ser cuidadosamente controladas con el objetivo de evitar, en la medida de lo posible, la formación de óxidos tipo hematita ( $Fe_2O_3$ ) promoviendo la obtención de la fase magnetita ( $Fe_3O_4$ ), la cual se caracteriza por su alta resistencia a la corrosión [9].

En la búsqueda de generación de capas oxidadas constituidas básicamente por fase magnetita, el presente trabajo evalúa el efecto conjunto de la temperatura y el tiempo de post-oxidación en un plasma pulsado, sobre las fases cristalinas presentes, la dureza superficial y la susceptibilidad a la corrosión electroquímica de un acero AISI 1045 sometido a un tratamiento duplex nitruración y post oxidación iónica en un plasma pulsado de corriente directa (CD). El proceso permite, como premisa básica de éste tipo de tratamientos, la conservación de las propiedades estructurales del material, lo que promoverá el aprovechamiento de sus características de tenacidad y ductilidad en conjunto con sus propiedades mejoradas de resistencia a la corrosión y dureza superficial

## 2. Experimentación

El proceso de modificación superficial mediante el tratamiento duplex fue realizado sobre muestras de 4cm X 4cm X 1cm de acero AISI 1045 obtenido de una fuente comercial y su composición química fue determinada mediante combustión y detección infrarrojo para %C y %S y mediante espectrometría de rayos X para el resto de los elementos resultando: 0.48C, 0.004S, 0.18Si, 0.62Mn, >0.06Cr, 0.014P, 0.018Cu, 0.012V, >0.04Ni, 0.023Ti, >0.004Nb, >0.03Mo y Fe balance. Previo al tratamiento de determinó la existencia de una microestructura tipo ferrita-perlita en condición de normalizado y dureza de 200HV<sub>25g</sub>. Antes del tratamiento, las muestras fueron sometidas a un proceso de desbaste mediante lijas abrasivas de carburo de silicio de grano 120, 240, 320, 400 y 600 y pulidas en

**Tabla 1.** Resumen de las condiciones de tratamiento y los resultados con el proceso dúplex.

Identificación de muestra	Tiempo oxidación (min)	Temperatura oxidación (°C)	Dureza Superficial HV <sub>25g</sub> [Desv. Est.]	Espesor capa oxidada (nm)[Desv. Est.]	Velocidad de corrosión mm/año
Sin Tratamiento	---	---	206 [12]	---	0.079
30-300	30	300	978 [48]	416 [86]	0.055
60-300	60	300	990 [50]	700 [117]	0.075
30-400	30	400	980 [61]	414 [70]	0.035
60-400	60	400	976 [43]	432 [65]	0.078

pañó de terciopelo utilizando pasta de diamante de 1µm como medio abrasivo.

El proceso de nitruración post-oxidación se realizó en un reactor experimental de diseño propio [10], desarrollado en la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S.A. de C.V. y esquematizado en la figura 1. La nitruración iónica fue realizada utilizando una descarga de corriente directa pulsada, con las muestras metálicas conectadas como cátodo a un potencial pulsado de 800V en una mezcla gaseosa 50% N<sub>2</sub> 50%H<sub>2</sub> por periodos de 4 horas a una temperatura de 540°C. El proceso de post oxidación controlada se realizó inmediatamente después de la nitruración utilizando una descarga a 700V en una mezcla gaseosa 30% O<sub>2</sub> : 70% H<sub>2</sub> a temperaturas de 300 y 400°C durante periodos de 30 y 60 min.

Posterior al procesamiento, las muestras fueron seccionadas transversalmente y preparadas metalográficamente para su caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de barrido con el objetivo de determinar los espesores de las capas nitrurada y oxidada. Así mismo, se determinó la dureza superficial de las muestras mediante un micro durómetro con indentador vickers con una carga de 25 gf.

Las muestras nitruradas post-oxidadas fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) con el objetivo de identificar las fases cristalinas presentes. El análisis se llevó a cabo utilizando radiación Cu Kα con un barrido continuo 2θ de 30° a 100° a una velocidad de 0.02°/s. La determinación de la susceptibilidad a la corrosión electroquímica se realizó en la muestra sin tratamiento y las muestras tratadas en acuerdo con la metodología ASTM G5 [11], en un rango de potencial de -1250 mV a 500mV a una velocidad de barrido de 60 mV/s. Se utilizó la muestra como electrodo de trabajo, un electrodo de calomel como referencia y grafito como electrodo de conteo. La determinación de los valores de corriente velocidad de corrosión fueron determinadas mediante la metodología de pendientes de Tafel.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Dureza y caracterización metalográfica

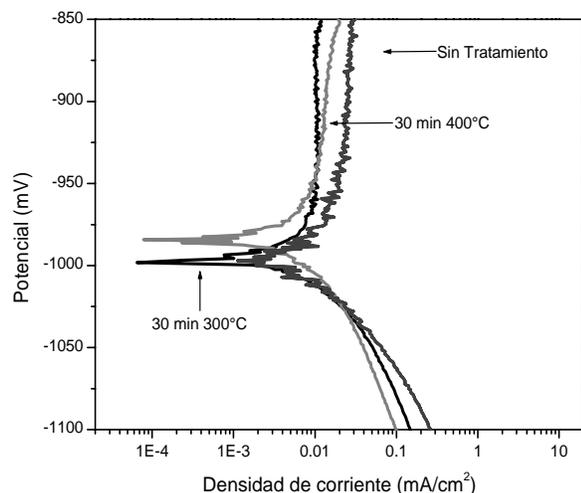
Una vez procesadas las muestras, se realizó la determinación de la dureza superficial mediante las condiciones mencionadas con anterioridad. Para todos los

casos analizados, la dureza superficial fue similar, con valores promedio de 980 HV<sub>25g</sub> con desviación estándar de 50 HV<sub>25g</sub>. Este valor representa un incremento de alrededor de 5 veces la dureza superficial del material sin tratamiento (ver tabla 1). En acuerdo con las condiciones de la prueba, éste valor es prácticamente la dureza del material nitrurado y es comparable, con los valores de dureza superficial obtenidos mediante los tratamientos electroquímicos de cromado (950HV). [12,13,14]

La figura 2 presenta una fotografía mediante microscopía electrónica de barrido de un corte transversal representativo de las muestras nitruradas - post oxidadas. Por efecto del ataque químico con el reactivo nital es posible la distinción de una capa superficial delgada de alrededor de 400 nanómetros de espesor que, en acuerdo con el análisis mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS), corresponde a una lámina oxidada producto del procesamiento por plasma. Así mismo, por debajo de esta última, se aprecia una segunda capa, considerablemente más gruesa y con alto contenido de nitrógeno, correspondiente a la capa blanca o zona de compuestos.

La Tabla 1 presenta los espesores de capa obtenidos como consecuencia de la variación del tiempo y la temperatura de procesamiento durante el tratamiento de post oxidación. El incremento en el tiempo de oxidación de 30 a 60 minutos promueve, para ambas temperaturas de tratamiento, el crecimiento de la capa oxidada, aunque la magnitud del incremento en espesor es significativamente mayor cuando el proceso se realiza a 300°C. Así, para el caso de las muestras tratadas a 300°C se obtuvieron capas oxidadas de 416 y 700 nm para tiempos de tratamiento de 30 y 60 minutos respectivamente mientras que las muestras tratadas a 400°C presentan espesores de 414 y 432 nm para 30 y 60 minutos de oxidación respectivamente. Este comportamiento puede atribuirse a la cinética de la reacción de formación del óxido de hierro superficial.

Es sabido que la temperatura es catalizador de reacciones de oxidación en materiales ferrosos [15], por lo cual era esperado el incremento en las velocidades de formación de los óxidos de hierro cuando la temperatura pasa de 300 a 400°C. A mayores temperaturas (400°C) se forma rápidamente una capa saturada de óxido compacto que actúa por sí misma como una barrera para la difusión de oxígeno inhibiendo el crecimiento adicional de la capa. Por el contrario, cuando el proceso se realiza a 300°C, la

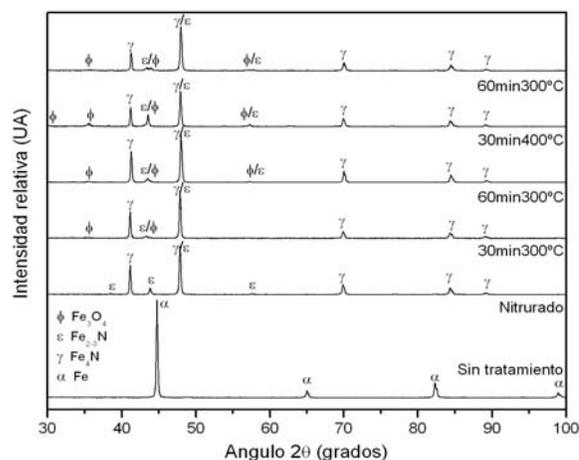


**Figura 4.** Curvas de polarización obtenidas para las muestras sin tratamiento y las muestras tratadas con el mejor desempeño.

velocidad de formación de la capa de óxido es más lenta lo que retarda la formación de la barrera compacta permitiendo así la mayor difusión de oxígeno hacia el interior del material y consecuentemente un mayor crecimiento de la capa de óxido. Por otro lado, cuando el tratamiento es realizado a 400°C durante 60 minutos, si bien no hay variación significativa en el espesor de la capa de óxido obtenida respecto de la muestra tratada a 400°C durante 30 minutos, se presentan ciertas regiones con fractura de la capa de óxido, (ver figura 3) hecho que puede ocurrir como consecuencia de la fragilización de la capa debido a su sobre saturación con oxígeno.

### 3.2 Corrosión electroquímica

La figura 4 muestra las curvas de polarización obtenidas a partir de la prueba de polarización electroquímica de las muestras procesadas por 30 minutos a 300 y 400°C utilizando como electrolito solución salina al 3% de NaCl; las muestras tratadas por 60 minutos presentan un comportamiento similar. La Tabla 1 muestra los valores de velocidad de corrosión en mm/año obtenidos de las curvas de polarización electroquímica mediante la técnica de pendientes de Tafel para las muestras procesadas y el material sin tratamiento. Los resultados evidencian en todos los casos, un fenómeno de disminución en la velocidad de corrosión para las muestras procesadas respecto del material sin tratamiento, aunque en distintos grados para cada una. De acuerdo con los resultados, el valor más bajo en la velocidad de corrosión (0.035 mm/año) es obtenido cuando el proceso de post-oxidación se realiza a 400°C por 30 minutos mientras que valores de 0.079, 0.078, 0.075 y 0.055 mm/año, son obtenidos para las muestras sin tratamiento y tratadas a 60 min 400°C, 60 min 300°C y 30 min 300°C respectivamente. La disminución en la velocidad de corrosión de la muestra tratada a 30 min 400°C puede en este punto relacionarse



**Figura 5.** Espectros de difracción obtenidos para las muestras sin tratamiento y nitruradas post-oxidadas

con la formación rápida de la capa saturada de oxígeno, que si bien es delgada e impide su propio crecimiento, presenta el valor más alto de resistencia a la corrosión. Las muestras cuyos espesores de capa oxidada son mayores (300°C), no muestran un significativo incremento en la resistencia a la corrosión, hecho que puede estar relacionado con el grado de saturación de las mismas. En el caso de la muestra que fue tratada durante 60 minutos a 400°C es clara su relativamente nula variación en el valor de velocidad de corrosión respecto de la muestra sin oxidación, lo que se atribuye al fenómeno de desprendimiento de la capa oxidada.

### 3.3 Difracción de Rayos X

En la figura 5 se muestran los espectros de difracción obtenidos para las muestras nitruradas post oxidadas mediante plasmas pulsados con distintos parámetros de post oxidación. De manera general en todos los casos aparecen las reflexiones principales en 43.81° y 41.26°, ángulo 2 theta, correspondientes a las fases cristalinas Fe<sub>3</sub>N y Fe<sub>4</sub>N respectivamente, características de estas capas nitruradas. Así mismo, reflexiones de menor intensidad en ángulos 2 theta de 30.47°, 35.90°, 43.64 y 57.74 correspondientes a los planos cristalinos [220], [311], [400] y [511] respectivamente, evidencian la presencia de óxido de hierro en fase magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) al que se le atribuye la mejora en el desempeño ante la corrosión electroquímica.

## 4. Conclusiones

Muestras de acero AISI 1045 fueron sometidas a un tratamiento duplex nitruración post oxidación en plasmas pulsados evaluando el efecto del tiempo y la temperatura en la etapa de post-oxidación sobre el espesor de la capa oxidada, la susceptibilidad a la corrosión electroquímica y las fases cristalinas presentes. Los resultados obtenidos permiten concluir lo siguiente:

Mediante el tratamiento dúplex nitruración post oxidación es posible la obtención de un arreglo de capas superficiales constituido por una delgada zona oxidada sobre una región nitrurada con valores de dureza de 980HV lo que representa cinco veces la dureza del material sin tratamiento.

El proceso de nitruración post oxidación promueve, por efecto de la obtención de capas superficiales compuestas de nitruros y óxido de hierro, la disminución en la susceptibilidad a la corrosión electroquímica del material manteniendo, como característica intrínseca del proceso, las propiedades estructurales del material base.

Las muestras post-oxidadas a 400°C durante 30 minutos con una capa oxidada de aproximadamente 400 nm presentan el mejor desempeño ante la corrosión, con menores valores en la velocidad de corrosión, hecho que se atribuye a la rápida formación de una capa saturada de óxido de hierro en fase magnetita sobre una región superficial nitrurada.

El tratamiento aplicado permite incrementar las propiedades de dureza superficial y de resistencia a la corrosión de un material muy común con un amplio espectro de aplicaciones.

## Referencias

[1]. Amjad Saleh El-Amoush, Ayman Abu-Rob, Hmood Edwan, Khalid Atrash and Mohannad Igab. *Solid State Sciences*. **13**, 529 (2011).

- [2]. W. Grzesik, Z. Zalisz, S. Krol and P. Nieslony. *Wear*. **261**,1191 (2006).
- [3]. Giovanni Bolelli, Valeria Cannillo, Luca Lusvarghi, Sara Ricco. *Surface and Coatings Technology* **200**, 2995 (2006).
- [4]. Suárez García O, *Ingeniería e Investigación*. **26**, 75 (2006).
- [5]. Directiva 2000/53/CE del parlamento europeo. Diario oficial L 269 de 21.10.2000.
- [6]. Jenny Eriksson, Mikael Olsson. *Surface and Coatings Technology*, 205-16, 4045 (2011).
- [7]. David Pye. *Practical Nitriding and ferritic nitrocarburizing*. ASM International. USA (2003).
- [8]. M. Ebrahimi, M. Heydarzadeh Sohi, A. Honarbakhsh Raouf, F. Mahboubi. *Surface and Coatings Technology* 205, S261 (2010).
- [9]. Yang Li, Liang Wang, Dandan Zhang, Lie Shen. *Applied Surface Science* 256, 4149 (2010).
- [10]. J.C. Díaz-Guillén, A. Campa-Castilla, S.I. Pérez-Aguilar, E.E. Granda-Gutiérrez, A. Garza-Gómez, J. Candelas-Ramírez, R. Méndez-Méndez. *Superficies y Vacío* **22**,1 (2009).
- [11]. ASTM G5. Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. In *Annual Book of ASTM Standards*. 2010
- [12]. National Association of Corrosion Engineers. Technical Committee Report 1G290 (NACE, USA 1990).
- [13]. Lawrence J. Korb. *ASM Metals Handbook of Corrosion* (ASM International, USA 1987).
- [14]. Faith Reidenbach. *ASM Metals Handbook of Surface Engineering* (ASM International USA 1982).
- [15]. Rossnagel S.M, Cuomo, J.J. *Handbook of Plasma Processing Technology - Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions*. William Andrew Publishing. Westwood W.D. 1990.