

NITROCARBURACIONES CLIN, PROCESO COMPLETO: TRIBOLOGÍA Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

NITROCARBURIZING CLIN, GLOBAL PROCESS: TRIBOLOGY AND CORROSION RESISTANCE.

Edgart González ⁽¹⁾, Luc Herrmann ⁽²⁾

Resumen

El constante aumento de las exigencias en piezas sometidas a fenómenos de desgaste y la necesidad de economizar dichos productos, implica que los procesos utilizados para alcanzar las expectativas sean cada día más completos. En este estudio pretendemos demostrar que los nuevos procesos de nitrocarburo CLIN® de HEF (compatible con REACH), más allá de mejorar aspectos tribológicos consiguen óptimos resultados de resistencia a la corrosión incluso bajo condiciones de trabajo severas y, consecuentemente, posibilitan la eliminación de procesos posteriores reduciendo tiempos y costes.

Abstract:

The continuous improvement of corrosion resistance coupled with wear phenomena is a target for mechanical industry. In the meantime, cost saving is also requested. With this study, HEF aim to demonstrate the interest of its new nitrocarburing process CLIN® (REACH compatible). In addition to improve the tribological aspects, this industrial process is able to achieve high corrosion resistance even under severe conditions. Hence, they allow eliminate subsequent processes reducing time and costs.

1. Introducción

Los procesos de nitrocarburo, perfectamente conocidos a nivel industrial, son procesos termoquímicos ferríticos que aplicados sobre aleaciones ferrosas proporcionan:

- una capa de compuestos de nitruros de hierro a nivel superficial.
- una zona de difusión formado por nitruros de los elementos constituyentes de la aleación ferrosa.

Ambas capas mejoraran las propiedades mecánicas de la pieza nitrocarburada (disminuyendo coeficiente de fricción, aumentando la resistencia a la fatiga y aumentando la resistencia al desgaste).

Este proceso puede llevarse a cabo mediante sales fundidas, en medio gas o plasma. Una fase posterior de post-oxidación y sellado proporciona una capa superficial de magnetita que actuará como inhibidor de la corrosión.

Los requerimientos cada día más exigentes y la necesidad de encontrar alternativas a procesos en conflicto con el medioambiente ha encaminado a HEF a desarrollar varias versiones dentro de la tecnología CLIN (Controlled Liquid Ionic Nitriding) para ajustarse mejor a cada producto y a sus expectativas.

1.1 Resistencia a la corrosión

Realizaremos una comparativa respecto al ensayo de niebla salina según ISO9227. Las piezas se retiraran del ensayo cuando se detecten puntos de corrosión (criterio ensayo, Ri0) y se considerará un ensayo finalizado cuando más del 50% de las piezas presenten corrosión hasta alcanzar un máximo de 408h de ensayo.

$Ri0$ (s/ISO4628/3-1982) = 0% superficie oxidada

$Ri0$ equivale a $Re0$ (escala europea grado de oxidación) y a 10 (grado de oxidación según ASTM D610)

⁽¹⁾ Técnicas Superficies Catalunya, Barcelona, España

⁽²⁾ HEF, Andrezieux, Francia

1.2 Efecto impacto en capa de protección

Simulamos para todos los procesos un impacto realizado en las mismas condiciones con el objetivo de determinar si dicho impacto modifica la resistencia a la corrosión según ISO9227 por desprendimiento y/o modificación de la capa aportada en la zona impactada respecto a las muestras no impactadas. Prevemos que la diferencia de potencial entre la zona recubierta y el sustrato acelerará la corrosión (por fisuras y/o por picaduras, principalmente) en aquellas muestras en que el impacto logre revelar el sustrato en su estado inicial.

2. Ensayo comparativo

2.1 Planificación Ensayo

2.1.1 Probetas

Seleccionamos un acero al carbono de habitual aplicación industrial, concretamente 46S20 (1.0727) estirado en frío y fabricamos probetas de Ø10x100 con Ch1x45°

Composición química acero:

0.44%C / 0.21%Si / 1.01%Mn / 0.015%P / 0.17%S

Características mecánicas:

R_m:817 MPa / R_{p0.2} 706 MPa / A>6%

Dureza 244 HB5

Para completar la caracterización previa de las muestras a ensayar, se realizan una serie de controles informativos. A continuación se detallan los valores medios obtenidos.

Diámetro (mm)	HV0.1 superficial	HV1 núcleo
10.079	331	295

Tabla 1

2.1.2 Procesos realizados

Comparemos las principales versiones de la familia de procesos CLIN de HEF con otros procesos de mercado con aplicaciones, en ocasiones, similares.

Procesos HEF: ARCOR V, ARCOR C y ARCOR CS.

A pesar que todos ellos surgen del mismo principio teórico de nitrocarburation, existen ciertas variaciones (composición química, temperatura de proceso, fase de oxidación o fase de impregnación) que permiten potenciar distintas propiedades y ajustar a las condiciones de óptima utilización.

Otros procesos industriales: nitruración gaseosa (*), nitruración plasma (*) y cromo duro (**).

2.1.3 Impacto

2.1.3.1 Diseño impacto

Se fabrica un útil [Dibujo 1] compuesto de un péndulo (L 195 mm) y un martillo endurecido a 58-60HRc y peso de 155 g.

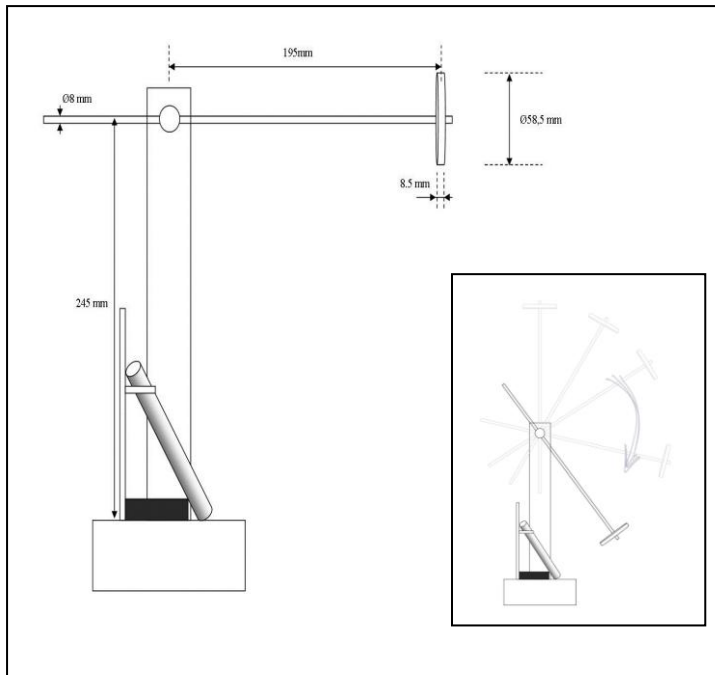
No se pretende realizar un ensayo mecánico de impacto sino conseguir una deformación evidente en una zona localizada para poder evaluar la previsible variación de la protección anticorrosiva del proceso aplicado. Con este objetivo, la probeta se coloca con un ángulo de 33° para asegurar un impacto neto, bien definido y localizado. Fijamos la probeta para maximizar la conversión de la energía cinética previa al impacto en energía de deformación y minimizar disipaciones de energía.

Pudiendo considerar $E_{\text{deformación}} = E_c (\text{previa a impacto}) - (E_c (\text{retorno péndulo}) + E_{\text{calorífica}})$; $E_c (\text{previa a impacto}) = E_p (\text{inicial})$

(*) incluyendo oxidación asociada e impregnación posterior.

(**) con fase previa de templado por inducción (TI) y sin ella.

Se realizan un único impacto por probeta desde el punto más alto del útil de impacto (recorrido de 180°). No se aplica ninguna fuerza previa sobre el péndulo. La masa de 155g impactará a una velocidad aproximada de 2.76m/s.



Dibujo 1

[Foto 1] después de realizar el ensayo de impacto en una probeta fabricada con el acero 46S20 en ensayo sin tratamiento ni recubrimiento previo.

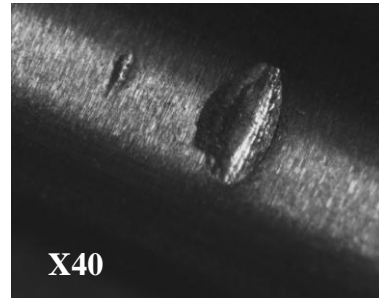


Foto 1

Medimos la huella de dicho impacto [Gráfico 1] con un perfilómetro de superficies MarTalk (Drive Unit PGK120) y un palpador MFW-250:1. Parámetros de medición:

Lt: 4,00 mm / VB: +/- 250,0 μm / Vt: 0,50 mm/s / Puntos 8.000

Este impacto, en material en crudo, genera una deformación de 42 μm en forma de huella y de 58 μm en forma de acumulación (material desplazado), por arrastre de material. Superficie aproximada de la huella 1.14 mm^2 .

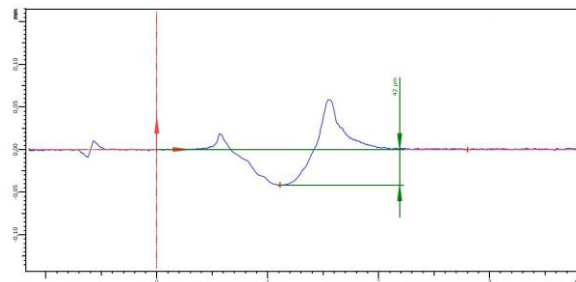


Gráfico 1

2.1.3.2 Efecto impacto en muestras con tratamiento

Todas las muestras han quedado deformadas a consecuencia del impacto por lo que en todos los casos hemos superado la tensión de fluencia hasta la que cabría esperar un comportamiento elástico de la capa.

Medimos la huella para cada muestra en estudio [Gráfico 2] por el mismo método (perfilómetro MarTalk descrito anteriormente) y realizamos una comparación cualitativa.

Todas ellas presentan una profundidad ligeramente inferior a la de la probeta en crudo (valores entre 34 y 42 μm) excepto en la muestra de TI+Cromo Duro en que la profundidad de la huella es sensiblemente inferior (16 μm).

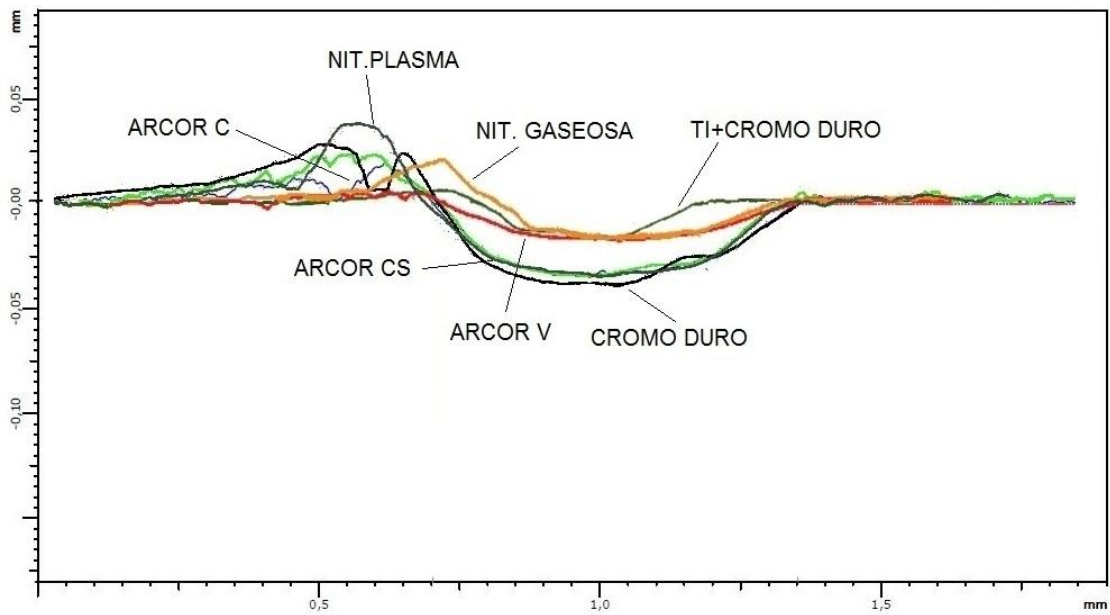


Gráfico 2

De las curvas del Gráfico 2 podemos también establecer que la mayor curva de material desplazado la encontramos en las muestras de Cromo Duro y de nitruración plasma, mientras que la muestras de Ti+Cromo Duro presenta la menor curva de material desplazado.

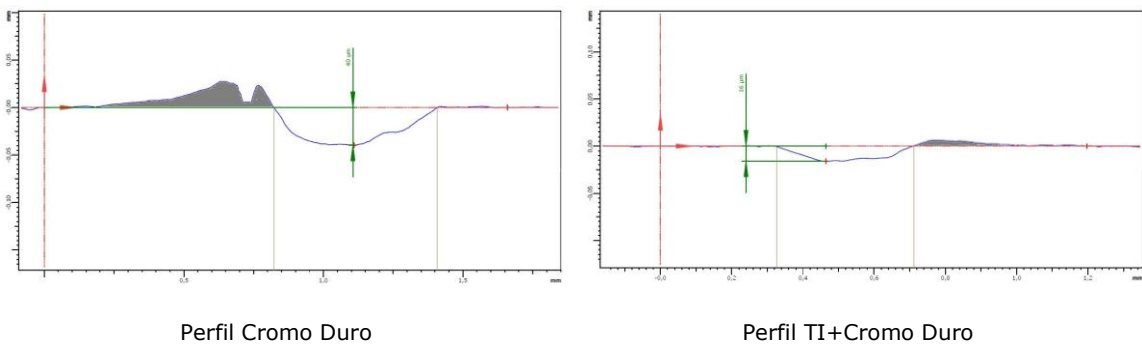


Gráfico 3

En [Gráfico 3] vemos los perfiles (según MarTalk) de las dos muestras cromadas oscureciendo la curva de material desplazado escenificando los dos casos límite.

De las distintas observaciones realizadas en las huellas generadas por el ensayo de impacto podemos concluir que a nivel superficial/dimensional:

- Muestra con Cromo Duro es la más afectada por el ensayo de impacto
- Muestras con TI + Cromo Duro es la menos afectada por el ensayo de impacto, gracias al tratamiento térmico previo que endurece el sustrato.
- Muestras con nitrocarburo no presentan excesivas diferencias entre ellas siendo, el material desplazado, el concepto que presente menor uniformidad.

2.2. Resultados Ensayo

2.2.1 Comparación metalográfica

Se preparan probetas metalográficas para realizar perfil de durezas y posteriormente se atacan con Nital 4% durante 5 seg. para determinar el espesor de capa mediante microscopía óptica (OM).

Las mediciones de dureza superficial se realizan directamente sobre las muestras con el tratamiento o recubrimiento correspondiente.

Equipos utilizados: Matsuzawa MHT-2 para HV con cargas ≤ 1 Kg
Microscopio OLYMPUS BX51M

Resultados:

	Espesor capa (μm)	HV1 Superficial	HV0.025 capa
ARCOR C	18-21	453-476	707-782
ARCOR V	20-22	486-526	782-824
ARCOR CS	19-21	476-492	782-824
Nit. Gaseosa	18-20	467-492	536-572
Nit. Plasma	21-23	387-467	762-824
Cromo Duro	29-32	655-670	1000-1020
TI + Cromo Duro	29-32	1022-1138	1000-1020

Tabla 2

Vemos [Tabla 2] que se ha conseguido preparar todas las muestras nitrocarbурadas con espesores de capa parejos, las diferencias entre los distintos tipos de nitrocarbурación más allá del medio del propio proceso, la encontramos en la morfología de la capas (ϵ , γ' y ϵ' ; ϵ' sólo presente en CLIN) que no es objetivo del presente trabajo. Las muestras cromadas presentan un espesor de capa un 30% superior.

Podemos observar todas las estructuras de capa en anexo I. Todas las capa nitrocarbурadas presentan una capa oxidada de 1-3 μm pero variaciones en la zona porosa con distintos espesores y morfología (30-40% y lenticular en muestras CLIN, 30-50% y lineal en Nit. Gaseosa y <10% en y lineal paralela a la superficie en Nit. Plasma). Las capas de cromo duro presentan capas compactas y sin revelar (OM) microfisuras.

Las durezas encontradas son coincidentes con los valores esperados, no obstante para entender los valores de dureza superficial realizamos también un perfil de dureza para cada muestra de las que podemos concluir (Anexo II) que todas las versiones CLIN presentan una profundidad parecida sobre las 0.2 mm, mientras que en la nitruración gaseosa y plasma la profundidad es mayor como consecuencia de un mayor tiempo de proceso y la podemos situar entre las 0.3-0.4 mm según el caso. Finalmente vemos que para el proceso de cromo duro la zona endurecida se encuentra únicamente en la capa de cromo duro mientras que, lógicamente, en la versión de templado por inducción + cromo duro se puede alcanzar más de 1mm de profundidad endurecida gracias al tratamiento térmico previo.

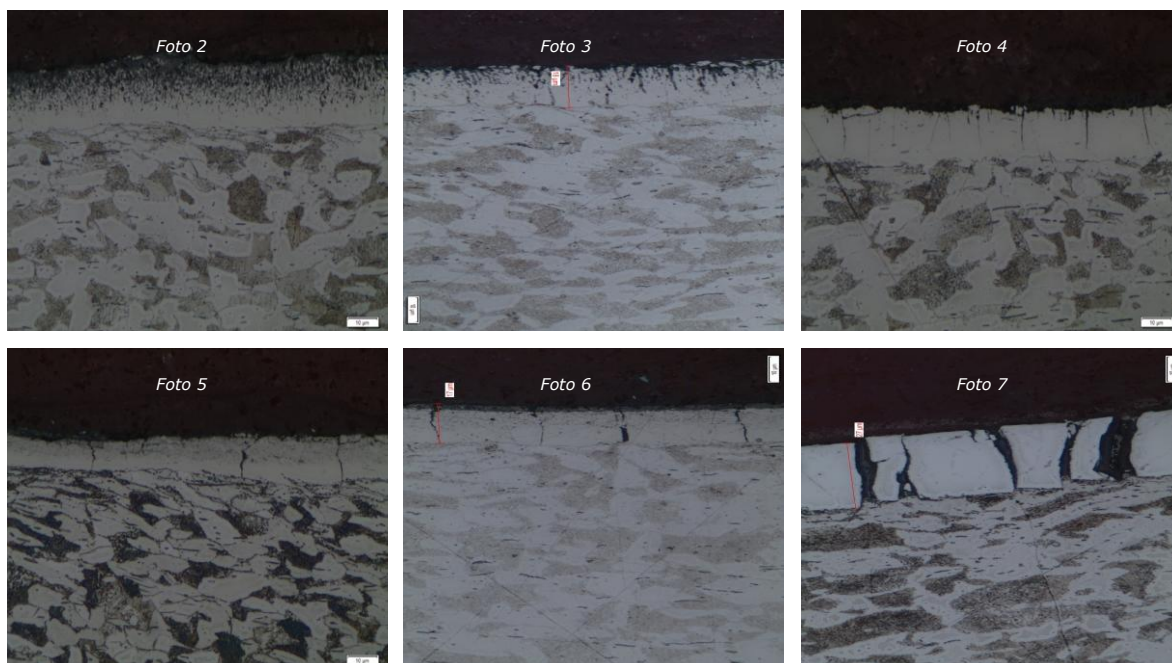
Relacionando Gráfico 2 con Tabla 2, comprobamos que la profundidad de huella en todos los casos, excepto TI+Cromo Duro, es superior a la capa del proceso aplicado. Esta evidencia parecería indicar que en todos los casos la resistencia a la corrosión en la zona impactada será sensiblemente inferior que las muestras no impactadas siempre y cuando el impacto elimine la capa de protección.

2.2.2 Comparación metalográfica en zona de impacto

Se preparan probetas metalográficas y se atacan con Nital 4% durante 5 seg. para observar la morfología de capa en la zona de impacto mediante microscopía óptica (OM).

Equipo utilizado: Microscopio OLYMPUS BX51M

Imágenes a x1000 aumentos



En ninguno de los casos el impacto ha eliminado la capa de protección. La diferencia entre las distintas probetas la encontramos en la capacidad de absorber la deformación plástica provocada por el impacto.

Fotos 2, 3 y 4 pertenecen a los distintos tipos de CLIN ensayados. Detectamos algunas microgrietas sin rotura de capa de compuestos.

Foto 5 pertenece a la muestra de nitruración gaseosa y Foto 6 pertenece a la muestra de nitruración plasma. En ambas, detectamos grietas y perpendiculares a la superficie que conectan con el sustrato.

Foto 7 pertenece a la muestra con cromo duro. Detectamos grietas, rotura de capa y desprendimiento de capa. El sustrato queda totalmente expuesto a agentes externos.

2.2.3 Ensayo niebla salina neutra

Ensayo realizado según UNE EN-ISO 9227

Equipo utilizado Cámara Niebla Salina SSC-400 Dycometal

Solución salina preparada con agua desionizada (conductividad media 6µS/cm, pH7.28) y sal marina fina a una concentración de 50 g/l ± 5 g/l.

Muestras colgadas verticalmente en la cámara con un ángulo máximo de inclinación de 5°.

Ninguna de las muestras ha sido lavada ni desengrasada antes de ensayo para no alterar sus condiciones de suministro para respetar sellados o impregnaciones incluidas en el proceso a comparar.

Todas las muestras se ensayan conjuntamente y en las mismas condiciones según tabla adjunta.

		Rango teórico	Rango real
Parámetros equipo	Tª (°C)	35±2	34.9-36
	Presión (KPa)	70-170	95-105
Parámetros en solución recogida	Volumen (ml/h)	1.5±0.5	1.17-1.36
	pH	6.5-7.2	6.6-7.1
	Concentración (g/l)	50±5	45-50

Tabla 3

Se realizan inspecciones periódicas (24h), comprobando las condiciones de ensayo y evaluando las piezas sin lavar.

Una vez finalizado el ensayo, siguiendo con lo establecido en ISO 9927 y ISO 10289 , y tras un breve periodo de reposo se lavan las muestras con agua frotando ligeramente para eliminar restos de solución salina pero sin ejercer presión para evitar modificar las condiciones reales de las probetas al finalizar el ensayo.

Las probetas que se retiran de ensayo antes que éste finalice, se lavan según el punto anterior y se apartan hasta la valoración final definitiva.

Una vez secas las probetas se evalúan y se toman fotografías de los rasgos más significativos revelados por el ensayo.

2.2.3.1 Resultados sin impacto previo

Consideramos cualquier punto de corrosión en cualquier zona de las muestras en ensayo exceptuando el punto de sujeción que podría contaminar el resultado en caso de provocar retenciones de solución salina.

Resultados:

	Primer punto de corrosión (h)	muestras con corrosión	Fin ensayo (h)	muestras con corrosión
ARCOR C	--	--	408	--
ARCOR V	312	2/5	408	2/5
ARCOR CS	--	--	408	--
Nit. Gaseosa	168	2/5	192	3/5
Nit. Plasma	72	2/5	144	3/5
Cromo Duro	24	5/5	24	5/5

Tabla 4

	Inicio primer punto corrosión (h)				
	M1	M2	M2	M4	M5
ARCOR C	>408	>408	>408	>408	>408
ARCOR V	312	312	>408	>408	>408
ARCOR CS	>408	>408	>408	>408	>408
Nit. Gaseosa	168	168	192	>192	>192
Nit. Plasma	72	72	144	>144	>144
Cromo Duro	24	24	24	24	24

Tabla 5

Fotos al finalizar ensayo en anexo III

2.2.3.2 Resultados con impacto previo

Consideramos únicamente los puntos de corrosión coincidentes con la zona impactada según 2.3.1.

Resultados:

	Primer punto de corrosión (h)	muestras con corrosión	Fin ensayo (h)	muestras con corrosión
ARCOR C	168	1/5	408	2/5
ARCOR V	192	2/5	408	3/5
ARCOR CS	24 ^(***)	1/5	408	3/5
Nit. Gaseosa	48	2/5	144	5/5
Nit. Plasma	24	5/5	24	5/5
Cromo Duro	24	5/5	24	5/5
TI + Cromo Duro	24	5/5	24	5/5

(***) valor excesivamente distante al resto que no debería ser considerado
Tabla 6

	Inicio primer punto corrosión (h)				
	M1	M2	M2	M4	M5
ARCOR C	168	360	>408	>408	>408
ARCOR V	192	192	312	>408	>408
ARCOR CS	24 ^(***)	360	360	>408	>408
Nit. Gaseosa	48	48	144	144	144
Nit. Plasma	24	24	24	24	24
Cromo Duro	24	24	24	24	24
TI + Cromo Duro	24	24	24	24	24

(***) valor excesivamente distante al resto que no debería ser considerado
Tabla 7

Fotos al finalizar ensayo en anexo IV



Foto 8

Ejemplo estructura de Ti+Cromo Duro en zona impacto después de 24h en ensayo niebla salina. Es evidente que aunque la resistencia del recubrimiento fuera mayor, incluso con tratamiento térmico previo y a consecuencia del impacto, la capa se desgarró y el material base queda totalmente expuesto a la corrosión.

3. Conclusiones

Los valores de resistencia a la corrosión en muestras sin impacto previo muestran una muy alta resistencia y repetitividad en muestras CLIN, una media resistencia y repetitividad en muestras con nitruración gaseosa/plasma y una baja resistencia en muestras con cromo duro.

Las huellas tras el ensayo de impacto muestran en todos los casos, exceptuando la muestra con temple por inducción, una deformación de mayor profundidad que la capa aportada, no obstante, la capa no ha sido eliminada en ninguno de los procesos ensayados. El sustrato es suficientemente dúctil como para absorber el impacto en forma de deformación plástica pero los distintos grados de ductilidad o fragilidad de la capa de tratamiento/recubrimiento aplicado afectan de forma desigual; gravemente en las muestras de cromo duro y levemente en las muestras de nitrocarburoción no salina después de aplicar la carga dinámica descrita en 2.1.3.

A pesar de que las grietas aparecidas en las muestras con cromo duro deberían significar una menor resistencia a la corrosión, no se aprecia como consecuencia que los puntos de corrosión son ya existentes en muestras sin impacto al realizar la primera inspección (24h).

El resultado final muestra que las versiones CLIN siguen siendo las que proporcionan un mejor comportamiento a la corrosión a pesar de tener una menor capa de difusión respecto a las otras muestras nitrocarburodadas y una menor capa y dureza superficial respecto a las muestras cromadas. Podemos encontrar la explicación en el carácter dúctil de las capas de CLIN.

Resistencia a la corrosión s/ISO9227

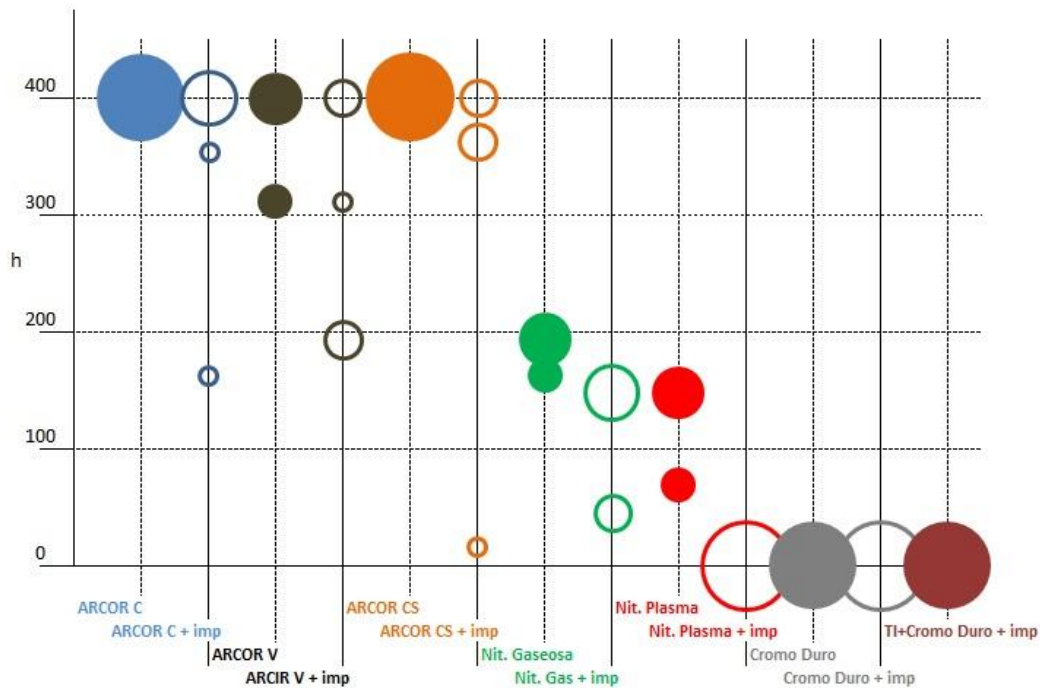


Gráfico 3

Aunque la significativa diferencia de resistencia a la corrosión previa al impacto entre los distintos procesos ensayados desvirtúa el efecto del impacto, es posible afirmar que la afectación a todas las propiedades intrínsecas de cada uno de los procesos ensayados queda vinculado al grado de fragilidad de la capa.

La capacidad de mantener la estructura intacta de la capa de compuestos a pesar de agresiones o condiciones extremas, permite a los procesos de nitrocarburoción CLIN de HEF asegurar una mayor durabilidad no sólo de sus prestaciones frente a la corrosión sino también, previsiblemente, de sus propiedades tribológicas.

5.Referencias

- I/ B.GRELLET - Oxynitrocarburization process with post-oxidation (1998)
- II/ E.GONZALEZ,N.MARTÍ – Procesos de nitrocarburación como alternativa al cromo duro (2013)
- III/ J.BARRAILS, G.MAEDER – Métallurgie. Èlaboration, structures- proprieties, normalisation (1997)
- IV/ P.MOLERA - Recubrimiento de los metales (1989)
- V/ J.R. DAVIS – Surface engineering for corrosion and wear resistance (2001)
- VI/ V.HRUBÝ, J.TULKA, J. HOLÍK – Influence of various ionic nitriding treatments on the corrosion behaviour of construction steels in sodium chloride environment (1993)
- VII/ M.BIESTEK, J.IWANOW, J.TAICKOWSKI, M.KORWIN – Increasing the corrosion resistance of gas phase nitrided low carbon steel with inhibitors (1993)
- VIII/ J.P.MILLET, S.CHECHIRLAN, X.Z.CHEN, H.MAZILLE – Corrosion behaviour of nitrided steels in sodium chloride solutions (1987)
- IX/ S.OLLER – Fractura mecánica. Un enfoque global (2001)
- X/ J.P.MILLET, X.Z.CHEN, H.MAZILLE, Y.POURPRIX, H.MICHEL, M.GANTOIS – Influence of various ionic nitriding treatments on the corrosion behaviour of carbon steels and austenitic stainless steel in sodium chloride solution (1990)

Anexo I



ARCORA C



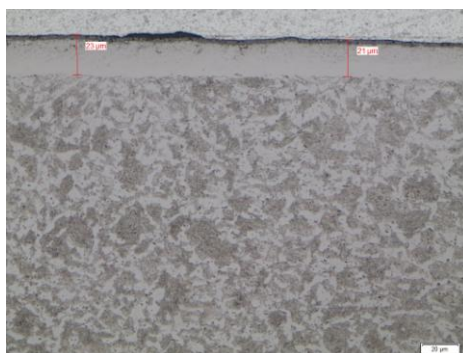
ARCORA V



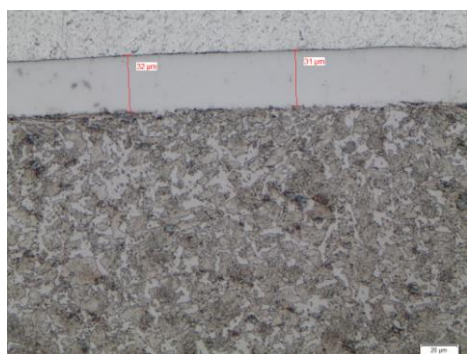
ARCORA CS



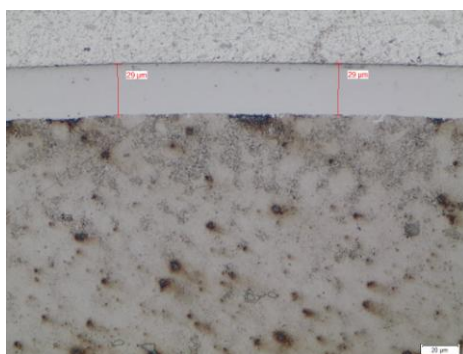
Nit. Gaseosa



Nit. Plasma



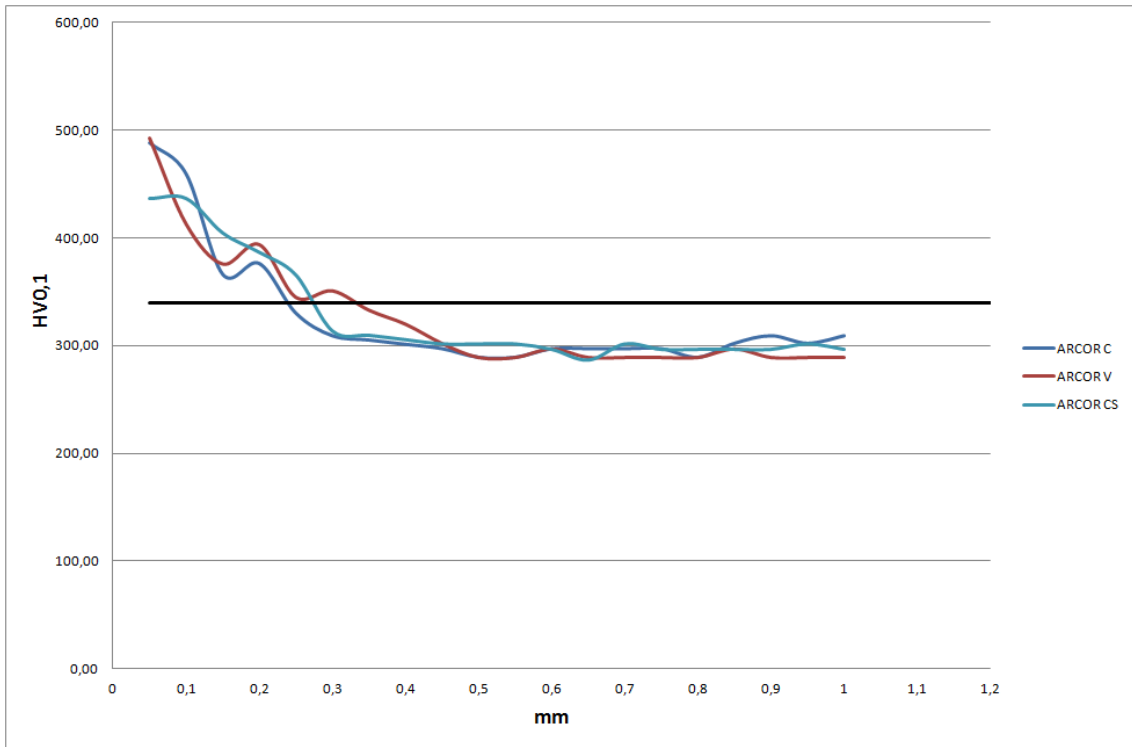
Cromo Duro



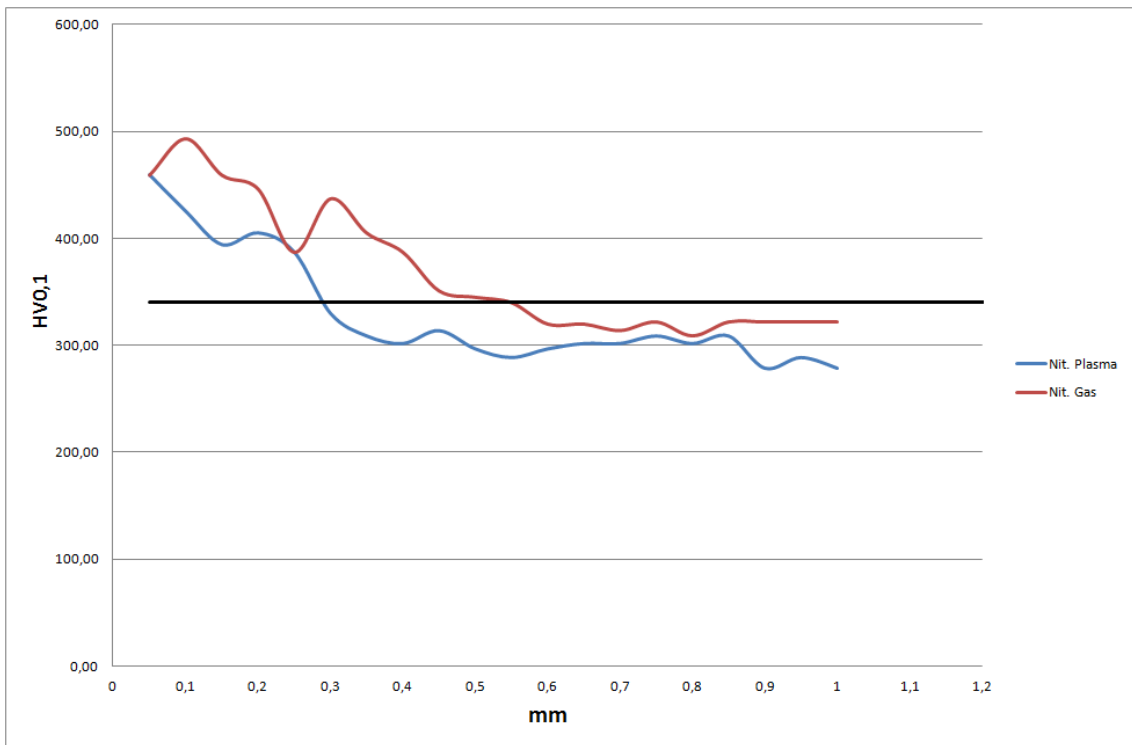
TI + Cromo Duro

Anexo II

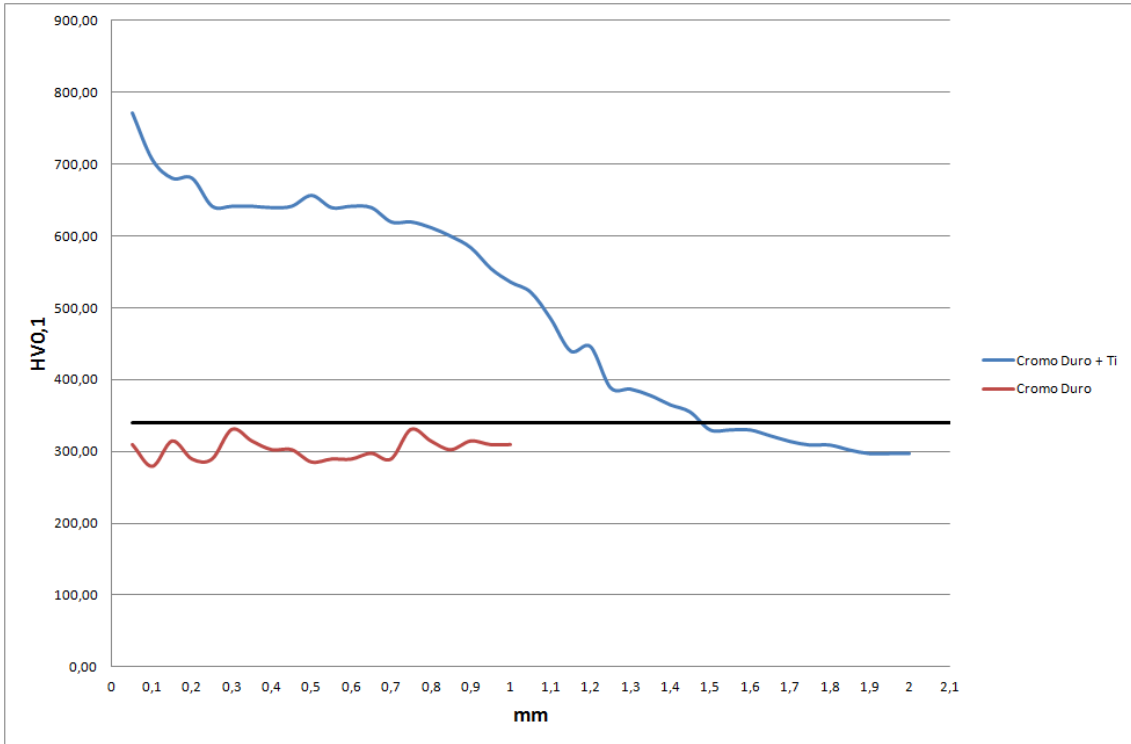
Gráficos perfil de durezas HV0,1



Perfil durezas CLIN





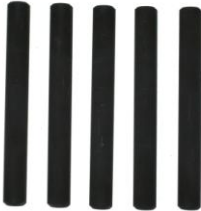



Perfil durezas nitruración gaseosa y plasma



Perfil durezas cromo duro (con/sin temple por inducción)



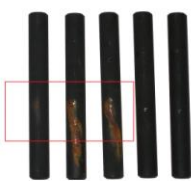




Anexo III

Muestras (sin impacto) al finalizar ensayo de niebla salina

	
ARCOR C	ARCOR V
	
ARCOR CS	Nitruración Gaseosa
	
Nitruración Plasma	Cromo Duro

Anexo IV

Muestras (con impacto) al finalizar ensayo de niebla salina

	
ARCOR C	ARCOR V
	
ARCOR CS	Nitruación Gaseosa
	
Nitruación Plasma	Cromo Duro
	
TI + Cromo Duro	