

Resum

Aquest projecte representa l'estudi per a la millora de les propietats en servei d'unes vàlvules de bola d'acer carbonitrurat que comercialitza una empresa de vàlvules ben acreditada a nivell internacional.

Davant doncs, de l'interès sorgit per dita empresa d'augmentar les prestacions en quant a desgast i corrosió, s'ha avaluat la viabilitat de substituir el procediment emprat per ells de nitruració en banys de sals (procediment TENIFER) per un tractament superficial de nitruració iònica. Una altra empresa catalana acreditada en els tractaments de superfícies, ha estat l'encarregada de dur a terme aquest tipus de nitruració, provant inclús de modificar diferents paràmetres del procés. Finalment, ha estat la meua responsabilitat, des del departament de Ciència dels Materials de la Universitat de Barcelona, de realitzar tota la caracterització tant a nivell estructural com de propietats de les peces tractades.

Tal caracterització s'ha realitzat primer a nivell d'una preparació metal·logràfica per tal de veure les possibles diferències entre les diferents capes; en aquesta etapa s'ha emprat tant microscòpia òptica com electrònica. Un primer anàlisi de les mostres rebudes també inclogué l'estudi de la rugositat superficial i adherència de la capa.

En un segon nivell, s'han avaluat propietats com la microduresa Vickers, la resistència al desgast per lliscament i la resistència al desgast abrasiu, així com la resistència a corrosió a través d'assajos de laboratori electroquímics i assajos industrials en cambres de boira salina. A petició de l'empresa, també es varen realitzar en algunes mostres, estudis de resistència a temperatura.

El què s'ha observat és que efectivament hi ha una millora substancial, tant en desgast com en corrosió. De fet, els primers clients que se'ls ha proveït amb vàlvules tractades per nitruració iònica han vist un augment en el temps efectiu de les peces. Per tant, podem concloure que l'empresa ha adaptat satisfactòriament el nou procediment donant una millor resposta als seus clients. Cal dir però, que no queda la porta tancada a una investigació contínua, pensant inclús en altres tipus de tractaments superficials.





Sumari

RESUM	1
SUMARI	3
GLOSSARI	5
1. PREFACI	7
2.1. Origen del projecte.....	7
2.2. Objectius del projecte	8
2.3. Abast del projecte	8
2. INTRODUCCIÓ	11
2.1. Vàlvules: consideracions generals.....	11
2.1.1 Vàlvules de bola.....	11
2.1.2 Aplicacions	12
2.1.3 Problemàtiques i solucions	13
2.2. Mètodes d'enduriment superficial: estudi de la nitruració	14
2.2.1 Història de la nitruració.....	15
2.2.2 Diagrama de fases Fe-N.....	16
2.2.3 Mecanisme de la nitruració	18
2.2.4 Tipus de processos de nitruració.....	19
2.2.5 Influència dels elements d'aleació en el procés de nitruració.....	26
2.2.6 Propietats de les peces nitrurades	27
3. MÈTODE EXPERIMENTAL	29
3.1. Caracterització estructural de les peces nitrurades	29
3.1.1 Preparació metallogràfica	30
3.1.2 Observació al microscopi	31
3.1.3 Difracció de raigs X	32
3.2. Caracterització de les propietats de les peces nitrurades	32
3.2.1 Rugositat superficial (Ra).....	32
3.2.2 Duresa (HVN).....	32
3.2.3 Propietats tribològiques.....	31
3.2.4 Resistència a la corrosió	32
4. RESULTATS EXPERIMENTALS	35
4.1 Caracterització estructural de les peces nitrurades	35
4.1.1 Microscopia òptica.....	35



4.1.2	Microscopia electrònica d'escombrat	38
4.1.3	Microanàlisi per EDS.....	45
4.1.4	Difracció de raigs X.....	47
4.2	Propietats mecàniques	51
4.2.1	Control de la qualitat de la capa. Adherència	51
4.2.2	Duresa.....	52
4.2.3	Resistència al desgast.....	55
4.3	Resistència a la corrosió.....	57
4.3.1	Corrosió per boira salina.....	57
4.3.2	Corrosió electroquímica	60
4.4	Estudis d'oxidació a temperatures moderades	63
4.4.1	Caracterització per microscopia electrònica.....	63
4.4.2	Difracció de raigs X.....	67
5.	DISCUSSIÓ DELS RESULTATS	69
5.1	Caracterització inicial.....	69
5.2	Propietats mecàniques	71
5.3	Resistència a la corrosió.....	73
5.4	Resistència a l'oxidació.....	74
6.	CONCLUSIONS	77
7.	PRESSUPOST	79
8.	IMPACTE AMBIENTAL	81
8.1	Nitruració en bany de sals	81
8.2	Nitruració iònica o per plasma.....	83
	AGRAIMENTS	85
	BIBLIOGRAFIA	87



Glossari

ASTM *American Society for Testing Materials*

SEM *Microscopia Electrònica de Rastreig (Scanning Electron Microscopy)*

DRX *Difracció de Raigs X*

Fe₄N *Nitrur de ferro tipus γ*

Fe₂₋₃N *Nitrur de ferro tipus ϵ*

E_{oc} *Potencial de circuit obert*

C_p *Curva potenciodinàmica*



1. Prefaci

1.1. Origen del projecte

L'empresa productora de les vàlvules, té una àmplia gama de vàlvules de bola d'alta qualitat i tecnologia a preus competitiu i en conformitat amb les principals normes internacionals per a tot tipus d'indústries i fluids. Abasteix tant a indústries de petroli i gas, com químiques, petroquímiques, papereres, de generació d'energia o qualsevol altre tipus d'indústria que ho necessiti. A la figura 1 es mostren les principals regions del món a d'on dita empresa n'és proveïdora.



Fig. 1. Països clients de l'empresa productora de vàlvules.

Els principals tipus de vàlvules de bola que aquesta empresa fabrica són els següents: vàlvules amb seients tous, vàlvules amb seients metàl·lics, vàlvules de comporta, globus i retenció i, finalment, segons la necessitat del client, vàlvules especials d'aplicació personalitzada per entorns més agressius.

Amb l'afany de donar una resposta més eficaç als seus clients, va sorgir aquest projecte conjunt amb l'empresa per tal de posar a punt un nou mètode d'enduriment superficial de nitruració, per vàlvules de seient metàl·lic, capaç també d'aportar propietats a la vàlvula de resistència al desgast i a la corrosió.



L'empresa col·laboradora a l'hora de fer els tractaments ha estat una empresa catalana ampliament reconeguda i especialitzada en aquests processos i, la qual, ha dut a terme els tractaments de nitruració iònica.

1.2. Objectius del projecte

Aquest estudi s'ha realitzat en base a l'optimització de dos punts:

- Obtenir el màxim increment de duresa i la màxima disminució del desgast compatible amb el manteniment de les propietats mecàniques i de corrosió.
- Intentar minimitzar o almenys mantenir el cost industrial del tractament, mitjançant la selecció de la temperatura i temps de tractament més adequats que permetin arribar al punt anterior.

1.3. Abast del projecte

Es partí de l'anàlisi de peces carbonitrurades pel procés TENIFER i se'n va fer la comparació als diferents nivells ja comentats anteriorment amb les noves mostres presentades nitrurades per plasma.

A continuació es presenten les referències de les mostres estudiades per a la realització dels assajos de laboratori juntament amb el procés de tractament corresponent (taula 1), així com les diferències dels paràmetres utilitzats de nitruració de les mostres en el nou forn (taula 2):

Taula 1. Relació de mostres rebudes

Referència CPT	c-330-1	c-330-2	c-330-3	c-330-4, 5, 6 i 7
Referència Projecte original	HT-65	EHT-65	CR-66	ECR-66
Tractament	TENIFER Standard	Equivalent al TENIFER	Nou tractament en el forn actual	Nou tractament en el forn nou de reixa

Taula 2. Paràmetres de nitruració de las mostres representatives tractades amb el nou forn.

Referència CPT	Temperatura	Temps	Polarització
c-330-4	425 °C	10 h	20%
c-330-5	400 °C	16 h	20%
c-330-6	425 °C	10 h	80%
c-330-7	450 °C	8 h	20%



Les provetes rebudes són substrats d'acer inoxidable austenítics AISI 316. El llistat de mostres rebudes es presenta a continuació. Primerament es pretenia avaluar els diferents processos de nitruració, a la vegada que l'acabat superficial, per la qual cosa es van rebre tant mostres polides com no polides (Fig. 2), mentre que després es va voler optimitzar el procés:

- HT-65 (C-330-1) Tenifer standard:
 - ⇒ 3x placa polida*, mostra tipus A ; dimensions : 100mm x 25mm x 4mm.
 - ⇒ 3x placa sense polir, mostra tipus B ; dimensions : 100mm x 25mm x 4mm.
 - ⇒ 3x mostres cilíndriques, mostres tipus C ; dimensions : Ø25mm x 25mm.

- EHT-65 (C-330-2) Tenifer modificat:
 - ⇒ 3x placa polida*, mostra tipus A ; dimensions : 100mm x 25mm x 4mm.
 - ⇒ 3x placa sense polir, mostra tipus B ; dimensions : 100mm x 25mm x 4mm.
 - ⇒ 3x mostres cilíndriques, mostres tipus C ; dimensions : Ø25mm x 25mm.

- CR-66 (C-330-3) Nou tractament en forn actual:
 - ⇒ 3x placa polida*, mostra tipus A ; dimensions : 100mm x 25mm x 4mm.
 - ⇒ 3x placa sense polir, mostra tipus B ; dimensions: 100mm x 25mm x 4mm.
 - ⇒ 3x mostres cilíndriques, mostres tipus C ; dimensions: Ø25mm x 25mm.

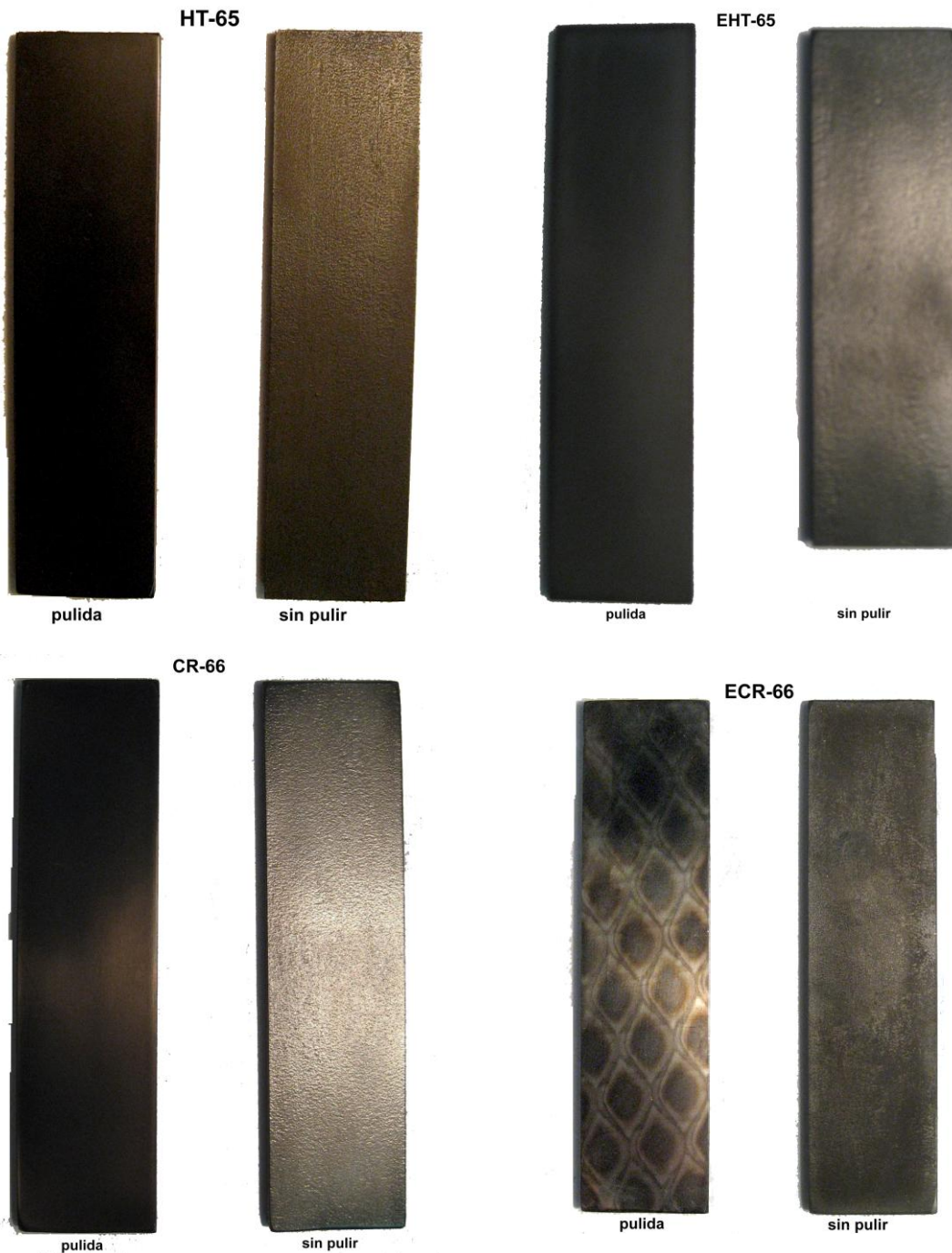
- ECR-66 (C-330-4) Nou tractament en nou forn (reixa) :
 - ⇒ 2x placa polida*, mostra tipus A ; dimensions: 100mm x 25mm x 4mm.
 - ⇒ 4x placa sense polir, mostra tipus B ; dimensions: 100mm x 25mm x 4mm.
 - ⇒ 3x mostres cilíndriques, mostres tipus C ; dimensions: Ø25mm x 25mm.

- C-330-5: Respecte a C-330-4, aquestes s'han nitrurat a menor temperatura i major temps. S'ha treballat a un 20% de polarització.
 - ⇒ 13x placa polida, mostra tipus A ; dimensions: 100mm x 25mm x 4mm. 3 para caracterització habitual i 10 per assajar-les a temperatura: 300-350-400-450-500°C amb la finalitat de veure el seu límit d'oxidació.
 - ⇒ 3x mostres cilíndriques, mostres tipus C ; dimensions: Ø25mm x 25mm.

- C-330-6: Augment de la polarització per caracterització bàsica.
 - ⇒ 3x placa polida, mostra tipus A ; dimensions : 100mm x 25mm x 4mm.
 - ⇒ 3x mostres cilíndriques, mostres tipus C ; dimensions : Ø25mm x 25mm.



- C-330-7: Respecte a C-330-4, aquestes s'han nitrurat a major temperatura i menor temps. S'ha treballat a un 20% de polarització.
 - ⇒ 3x placa polida, mostra tipus A ; dimensions : 100mm x 25mm x 4mm.
 - ⇒ 3x mostres cilíndriques, mostres tipus C ; dimensions : Ø25mm x 25mm.



2. Introducció

2.1. Vàlvules: consideracions generals

Una vàlvula es pot definir com un element d'un circuit de conducció, destinat a controlar d'alguna manera el flux d'un fluid, des del flux total, flux parcial, fins a flux zero. Existeix una gran varietat de dissenys, d'acord amb el seu ús i una varietat de materials apropiats per a cada aplicació particular.

La tasca d'especificar una vàlvula per a un ús particular, implica determinar el seu tipus i disseny d'acord a les necessitats i característiques de la instal·lació, fixar les seves dimensions d'acord a la pressió de treball, escollir el tipus d'assemblatge a la línia de canonades donant preferència a la facilitat del muntatge i servei, o a la menor possibilitat de fuites, punts de corrosió o altres problemes i, escollir els materials dels diversos components d'acord a l'agressivitat del fluid (abrasió, corrosió), sota les condicions de temperatura i pressió d'operació.

D'acord amb la tècnica de fabricació dels components principals (cos, seient i *trim*), es poden distingir vàlvules foses de vàlvules forjades, anomenades pel material principal que forma el cos de la vàlvula (ex. vàlvules d'acer fos, vàlvules d'acer inoxidable, vàlvules d'acer forjat). Al escollir els materials de les vàlvules, es comença seleccionant el material del cos i el bonete i, després, la resta coneguda amb el terme *trim*.

Depenent del tipus de vàlvula, el *trim* pot incloure la boixa, seient, comporta, globus etc., en general les parts sotmeses a desgast. Els *trims* s'escolleixen resistents a la corrosió, erosió i desgast. A més de les funcions primàries de la vàlvula (detenir o iniciar un flux, regular un flux, evitar un retorn de fluid, regular la pressió d'un fluid) es consideren, per a la selecció de materials, la resistència a la corrosió, pressió i temperatura, la presència de xoc tèrmic, xoc físic, tensions en la línia i riscos d'incendi [1].

2.1.1. Vàlvules de bola

Aquest projecte se centra en les vàlvules de bola. Aquest tipus de vàlvules tenen un assentament de perfil esfèric i hi ajusta l'element obturador, una bola, pitjat per una molla. El seu ús està limitat degut a l'assentament metall amb metall, fet que no permet un estancament correcte [2]. En la figura 3 s'observen les parts d'una vàlvula de bola.





Fig. 3. Fotografia d'una vàlvula de bola [3].

En general, les vàlvules de bola són d'operació ràpida i s'utilitzen per obrir o tancar el pas de fluid. S'aconsegueix un bon tancament sense dependre de torca externa. Les vàlvules de bola són la millor elecció per a sistemes que requereixin freqüentment realitzar l'operació de tancament i obertura. Són especialment aptes per líquids viscosos ja que un cop obertes proporcionen un pas lliure al fluid sense turbulències ni gran caiguda de pressió.

Les principals avantatges que presenten aquests tipus de vàlvules són:

- Baix cost.
- Operació ràpida.
- Alta capacitat.
- Tall bidireccional.
- Circulació lineal.
- Minimització de fuites.
- Manteniment senzill.
- No requereix lubricació.
- Tancament hermètic sota torsió.

2.1.2. Aplicacions

Per seleccionar un tipus de vàlvula, sigui del tipus que sigui, en principi cal considerar el tipus de fluid que circularà a través del sistema; és necessari conèixer el nivell de viscositat del fluid, si és gas o líquid, corrosiu o inert [4].

La vàlvula de bola està limitada a les temperatures i pressions que permet el material del seient. Es pot utilitzar per vapor, d'aigua, oli, gas, aire, fluids corrosius, pastes aquades i materials polvoritzats secs.



Presenten aplicació en plantes químiques i de tractament d'aigües, refineries, línees de combustible industrial i equips d'agricultura i també són utilitzades en mineria, plantes químiques i conduccions petrolíferes [1, 5, 6, 7].

També s'han trobat altres tipus d'aplicacions en vàlvules de bola ceràmica, especialment on les vàlvules químiques solen donar problemes en quant a resistència a l'abrasió i corrosió [8].

Entre les seves aplicacions es poden esmentar:

- Fertilitzants: En aplicacions amb carbonat càlcic i nitrat amònic.
- Processos d'extracció de pigments amb àcid sulfúric.
- Unitats de desulfuració de gas en centrals tèrmiques.
- Catàlisis de pols en refineries.
- Injecció de lletada de cal en sucreres.
- Injecció de lletada de carbonat càlcic, neutralització de sulfit amònic, filtrat de caolí, neutralització de sulfat sòdic amb àcid sulfúric en la indústria paperera.
- Processos de neutralització del pH en les estacions depuradores d'aigües residuals.
- Transport neumàtic de pols de coke i cal en la mineria i la indústria siderúrgica.

2.1.3. Problemàtiques i solucions

Les vàlvules de bola estan sotmeses a condicions extremes de desgast produïdes per les partícules erosives que els líquids poden portar en suspensió i, de corrosió degut a què els líquids poden ser àcids o bases. A més, aquests líquids poden estar a elevada temperatura incrementant-se els processos de desgast. Per això, és necessari que estant sotmeses a entorns agressius, se'ls requereixi un tancament perfecte.

La presència de càrregues laterals produïdes entre la bola i l'obturador poden alterar les separacions permetent el goteig de substàncies tòxiques. A més, les boles i els seients estan subjectes a altres tensions quan dites substàncies tòxiques es troben a altes temperatures amb pressions extremes. Aquestes tensions són ocasionades per sediments que es dipositen entre la bola i els seients, per la corrosió produïda pels productes químics i les condicions atmosfèriques, per les tensions ocasionades per càrregues tèrmiques i, pel desgast. Moltes d'aquestes situacions es poden evitar mitjançant l'aplicació de tractaments superficials o recobriments adequats en la bola i el seient que ajudin a mantenir la integritat del disseny flotant de la bola i el substrat en condicions hostils [9].

Els acers inoxidable austenítics són coneguts per la seva alta resistència a la corrosió, però presenten una duresa superficial i resistència al desgast baixa, la qual cosa limita el seu camp d'aplicació en equipaments i mecanismes on aquesta propietat és requerida. Dins el cas que es presenta en aquest treball, ambdues prestacions, resistència a fluids corrosius



com al desgast per contacte entre superfícies són d'especial importància; per tant, aquest projecte està pensat per a l'aplicació de tractaments de modificació superficial a través de nitruracions de vàlvules de bola d'acer inoxidable austenític.

2.2. Mètodes d'enduriment superficial: estudi de la nitruració

Són coneguts els mètodes metal·lúrgics convencionals d'enduriment superficial dels acers. Típicament podem diferenciar entre els que comprenen fenòmens difusius: cementació, nitruració i carbonitruració, i els que produeixen una alteració microestructural selectiva de la superfície: tremp a la flama, per inducció, per làser o per feix d'electrons. Fins i tot, oferint una major versatilitat al procés, hi ha les tècniques que aporten aquesta millora de les propietats superficials a través de la formació de recobriments, ja sigui mitjançant tècniques electroquímiques o bé metodologies més modernes de capes fines o recobriments per projecció tèrmica.

En comparació a altres processos d'enduriment superficial, la nitruració aporta els següents avantatges:

- Relativament baixa temperatura del procés, sobretot si es compara amb la cementació i carbonitruració.
- No hi ha necessitat de fer tractaments de tremp, per tant es redueixen distorsions en les peces. Normalment pot aparèixer un augment de volum entre el 7 i el 10% del gruix de la capa; l'estructura martensítica és la que dona les mínimes dilatacions; la ferrita lliure i la decarburació superficial donen lloc a dilatacions anormals. Les variacions dimensionals solen venir donades per tensions internes residuals produïdes en el mecanitzat, evitant-se a través d'un recuit d'estabilització anterior a la nitruració o realitzant el tractament tèrmic de tremp i revingut just abans del mecanitzat
- Elevats valors de duresa; els acers nitrurats poden arribar per sobre dels 1000 HV.
- Resistència a la corrosió per acers aleats. La resistència a la corrosió augmenta amb la presència de nitrurs γ' , així com nitrurs i carbonitrurs ϵ .
- No produeixen canvis en el nucli de la peça.



2.2.1. Història de la nitruració

La influència del nitrogen sobre el ferro i els acers fou descoberta per Fremy cap a l'any 1861, quan experimentava l'acció de l'amoniac sobre peces d'acer calentades a altes temperatures [10].

Tot i el gran interès que semblava tenir el procés, van passar molts anys sense que aquest mètode pogués aplicar-se industrialment amb èxit, degut a la fragilitat amb què quedava la capa superficial dura dels acers nitrurats.

En 1905, el francès Hjalmar Braune, va anunciar que en els seus treballs havia descobert l'existència d'un eutectoide format per Fe i Fe_4N en les capes fràgils dels acers nitrurats que era semblant a la perlita. A aquest eutectoide se l'anomenà *braunita* en record dels seu descobridor.

Després de la 1a Guerra Mundial, a l'any 1923, el Dr. Fry, dels laboratoris Krupp de Essen, va donar a conèixer un nou mètode d'enduriment superficial dels acers, que donava una major duresa que el tremp; aquest mètode consistia en l'absorció del nitrogen en la superfície del material ferrós, donant lloc a una dissolució sòlida del compost Fe_4N , que li proporcionava una gran duresa i bona adherència. A més, va descobrir que el problema de la fragilitat de la capa exterior de les peces nitrurades, podria ser resolt per mitjà de l'ús d'una temperatura de nitruració relativament baixa ($\sim 500^\circ C$) i emprant acers aleats amb alumini, crom i molibdè, en lloc d'acers ordinaris al carboni.

Si es realitza el procés a temperatures molt properes a $500^\circ C$, no apareix braunita en la regió superficial, com succeeix quan el tractament es realitza a temperatures altes, com normalment es feia abans de les investigacions del Dr. Fry.

S'observà que les peces nitrurades generalment, estan formades per dues capes exteriors diferents (Fig. 4): una d'interna (capa de difusió), de color fosc i d'alta importància, caracteritzada per la formació d'agulles de nitrurs –nitrurs d'elements especials i γ' (Fe_4N) segons la difusió de penetració del N- de 0,2-1,5 mm i, una altra capa externa (capa de compostos) blanca, molt fràgil, de 5-30 micres, formada per nitrurs ϵ ($Fe_{2...3}N$), γ' (Fe_4N) i possiblement carbonitrurs ($Fe_xC_yN_z$); depenent dels paràmetres de tractament, aquesta capa pot estar absent, presentar una mescla dels dos nitrurs de Fe o només algun d'ells. La part exterior d'aquesta última zona pot ser porosa, una

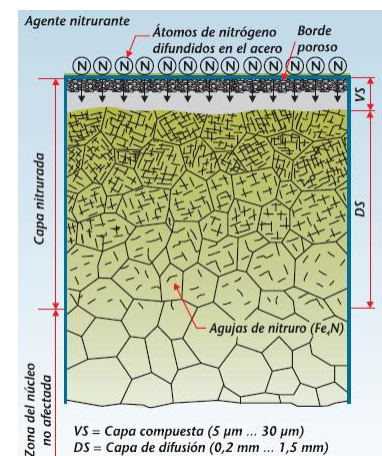


Fig. 4. Estructura d'una capa nitrurada



característica que contribueix a la millora de les propietats de protecció contra la corrosió a causa de l'oxidació posterior.

2.2.1.1 Nitruració iònica

La tècnica de plasma es va començar a utilitzar com a procés metal·lúrgic pel Dr. Wehnheldt, un físic alemany, però va ser incapaç de controlar-lo com un procés de nitruració, a causa de la inestabilitat de la descàrrega luminiscent.

Poc després del seu descobriment, es va reunir amb el Dr. Bernhard Berghaus i, junts, van ser capaços de desenvolupar, controlar i comercialitzar el procés com una alternativa acceptable a la nitruració gasosa que ofereix el control de la zona de compostos. El desenvolupament del plasma es basa en la baixa pressió, el voltatge adequat i la composició del gas.

La tècnica de plasma va arribar als EUA durant els anys 50. Una de les primeres companyies en reconèixer la utilitat del procés va ser l'empresa General Electric. A mitjans dels anys 70, científics de la universitat d'Aachen a Alemanya, van treballar en els millors mètodes de control de la descàrrega luminiscent i altres fenòmens associats, tals com la descàrrega d'arc. El procediment desenvolupat a Aachen va ser el precedent de la tecnologia actual de corrent pulsat. Aquesta tècnica ofereix molts avantatges als enginyers de procés en termes de control [11,12].

2.2.2. Diagrama de fases Fe-N

La figura 5 mostra el diagrama Fe-N on s'assenyalen els principals constituents que poden aparèixer. Se'n poden distingir dues parts: una de contingut baix en nitrogen (<5.7%) i l'altra d'una quantitat superior a aquesta.

El nitrogen es dissol en el Fe(α), formant una solució sòlida Fe-N amb un contingut màxim de N del 0.11% i un contingut mínim quasi nul a temperatura ambient ja que el límit de solubilitat es redueix a 0.001%. Aquesta solució saturada, no visible al microscopi, forma un eutectoide a 590°C amb un 2.35% N (braunita).

El gran interès del diagrama Fe-N, es centra en la presència dels diferents nitrurs de ferro que es poden formar, donant lloc a les següents fases:



- i) Nitrur Fe_4N (γ'): cristal·litza en el sistema cúbic de cara centrada (FCC) i es caracteritza per una estructura fina i acicular, amb un contingut de 5.69% N (estable en un marge estret de composició). Aquest nitrur no és fràgil i es forma per precipitació en refredaments molt lents o revinguts a 300°C , distingint-se metal·logràficament en la zona de difusió amb les clàssiques agulles de nitrurs.
- ii) Nitrur Fe_2N : estable a temperatura ambient, en un ampli límit de composicions entre 9-11.3% N. És de gran fragilitat i el principal constituent de la "capa blanca" que pot formar-se en la nitruració gasosa. Aquest nitrur no està present en la nitruració en sals, degut a què el nitrogen difon a través dels cianats i no arriba als percentatges tan elevats per formar aquesta fase.
- iii) Nitrur $\epsilon\text{-FeN}$: no és fràgil, cristal·litza en el sistema hexagonal compacte, mantenint-se homogeni des de 4.35 a 11% N; apareix en la zona de compostos de les peces nitrurades en bany de sals.

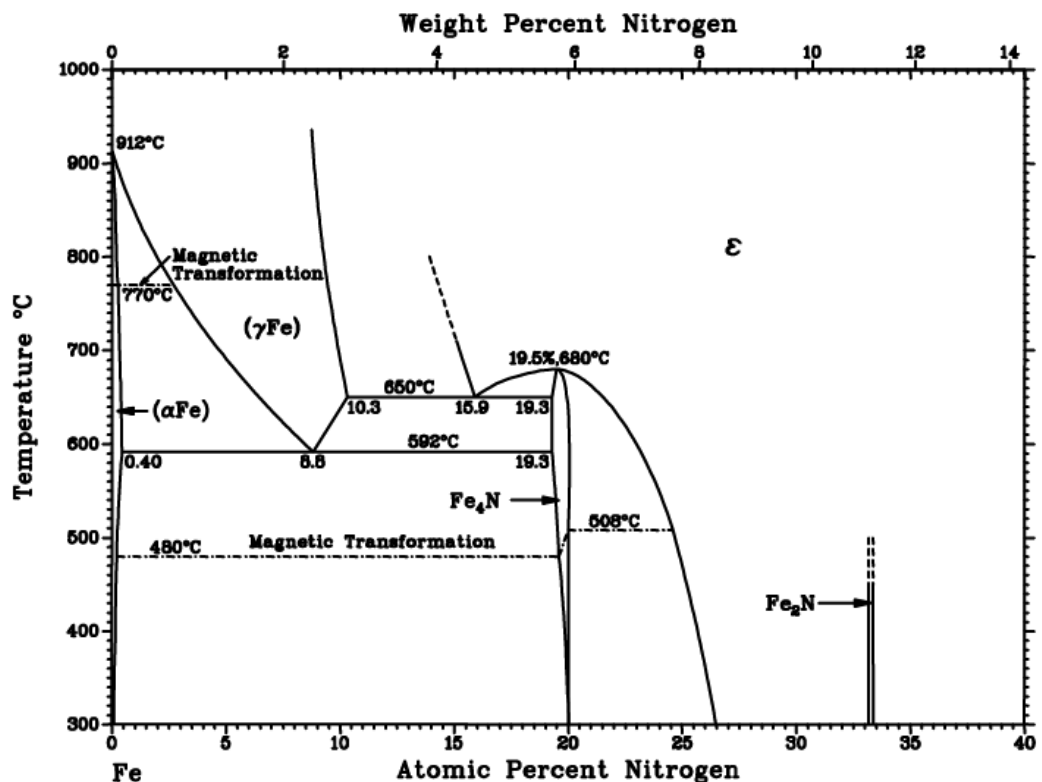


Fig. 5. Diagrama de fases Fe-N [13].



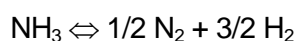
2.2.3. Mecanisme de la nitruració

Així com la cementació consisteix en la difusió de carboni en la peça, la nitruració i la nitrocarbureació donen lloc a l'enriquiment de la capa superficial en N o N i C respectivament.

El compost que conté el N a l'atmosfera nitrurant haurà de dissociar-se per donar lloc a N atòmic de manera que pugui difondre en l'acer.

En la nitruració gasosa, el N prové de l' NH_3 ; en la nitruració el procés és més senzill ja que es parteix d'atmosferes de N_2 i no calen doncs dissociadors. Les reaccions que es donen són les següents [14]:

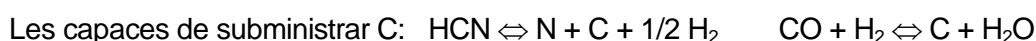
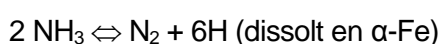
- a) Reaccions de bescanvi gasós: són les que regeixen el procés de nitruració.



En el cas d'introduir molècules que continguin carboni i oxigen, també s'estableix la reacció: $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ i, menys coneguda: $\text{NH}_3 + \text{CO} \Leftrightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$

- b) Reaccions de transferència de massa: són les capaces de subministrar N i C susceptibles de reaccionar amb l'acer.

$\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{N} + 3\text{H}$; una de les que intervé menys donat que el potencial de nitruració del nitrogen molecular es molt baix és: $2\text{N} \Leftrightarrow \text{N}_2$. Aquestes reaccions, en ocasions també s'expressen com:



El N és precisament absorbit mentre està en estat atòmic; això es produeix en un interval molt curt de temps ja que aquesta espècie és molt inestable. El N, a la vegada que difon creant un gradient, forma nitrurs amb el Fe i els altres elements d'aleació.

Com s'ha pogut comentar en l'anterior apartat, el N primer es dissol fins a saturar la solució sòlida $\text{Fe}(\alpha)\text{-N}$; a majors concentracions de nitrogen, es formen successivament les fases γ' i ϵ . Aquests nitrurs no distorsionen notablement la xarxa cristal·lina, permeten la difusió del N i és per això que els acers al C poden tenir capes tan amples, mentre que en els acers aleats, els nitrurs precipiten impedit la difusió del nitrogen.



En el cas de la nitruració en bany de sals, en presència de cianurs es dóna per exemple la següent reacció: $2 \text{NaCN} \rightarrow 2\text{Na} + 2\text{C} + \text{N}_2$; es coneix que a 600°C aquest cianur pot igualment reaccionar amb la pols de ferro $2\text{NaCN} + \text{Fe} \rightarrow 2\text{Na} + \text{N}_2 + \text{FeC}_2$ o bé $2\text{NaCN} + 3\text{Fe} \rightarrow \text{Na}_2\text{CN}_2 + \text{Fe}_3\text{C}$. A la pràctica però, degut a la presència de l'oxigen en l'aire, el cianur passa a cianat: $2 \text{NaCN} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NaCNO}$ i, el cianat torna a oxidar-se $2\text{NaCNO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{N}_2$ o es descomposa per efecte del calor, $4\text{NaCNO} \rightarrow 2\text{NaCN} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{N}_2$. El C format pot cementar la peça $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$.

Totes les sals, activades, solen contenir clorurs de bari o de estronci o mescla d'ambdós, aquests són susceptibles de reaccionar amb el cianur.

En el procés TENIFER, el bany està format per cianat de potassi on, $2\text{KCNO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{KCO} + 2\text{N} + \text{CO}$; el carbonat es torna a convertir en cianat a través de l'addició d'un compost orgànic de C, N i H que manté constant l'activitat del bany proporcionant C i N aptes per ser absorbits i difosos a través de les peces aportant-los una capa d'alta qualitat i d'espessors variables en funció de la temperatura i el temps del tractament.

2.2.4. Tipus de processos de nitruració

A continuació s'exposen alguns detalls dels diferents processos de nitruració i carbonitruració i, a la taula 3 se'n mostren les principals característiques:

- Nitruració gasosa

Es realitza en forns d'atmosfera controlada on s'eleva la temperatura fins a valors d'entre $480\text{-}590^\circ\text{C}$ en presència d'amoníac dissociat. Aquest procés es basa en l'afinitat que tenen els elements d'aleació de l'acer pel N provinent de la dissociació de l' NH_3 (g).

- Nitrocarburació per banys de sals

Tot i que en les diferents referències és difícil trobar un únic rang especificat de temperatura, es pot considerar que el procés es realitza entre $550\text{-}675^\circ\text{C}$ i consisteix en introduir la peça en un bany de sals foses format per cianurs CN^- i cianats CNO^- en estat fos. Durant el tractament, el material absorbeix C i N del bany. Donat les temperatures d'operació, la carburació és molt baixa, facilitant la nitruració. Així es forma una capa de composició química aproximada consistent en un 25% de carburs Fe_xC_y i un 75% de nitrurs de ferro Fe_xN_y .



- Nitruració iònica o per plasma

És un tipus de nitruració gasosa dirigida a augmentar la velocitat de difusió del N i reduir el temps de tractament. Es realitza dins d'un reactor on s'ha realitzat el buit abans d'introduir els gasos de nitruració. S'estableix un circuit elèctric on la peça a nitrurar és el càtode i, per efecte del calor, el nitrogen molecular es descomposa i ionitza. Altres gasos que poden actuar com a suport són l'Ar, H₂, etc. En aquest procés doncs, els ions de nitrogen es combinen amb els àtoms de Fe de la superfície de l'acer per formar el nitrur de ferro.

Taula 3. Resum dels principals processos de nitruració i carbonitruració.

Procés	Temperatura del procés (°C)	Gruixos típics de capa	Duresa (HRC)	Característiques del procés
Nitruració gasosa	480-590	125µm-0.75mm	50 – 70	Màxima duresa dels acers nitrurats, sense necessitat de trempar, baixa distorsió, procés discontinu.
Nitruració bany de sals	550-675	2.5µm-0.75mm	50 – 70	Més emprat per enduriments a profunditats inferiors a les 25µm i sense capa blanca.
Nitruració iònica	340-565	75µm-0.75mm	50 – 70	Més ràpid que la nitruració gasosa, sense capa blanca, alt cost.
Carbonitruració gasosa	760-870	75µm-0.75mm	50 – 65	Temperatura menor que en la cementació (menys distorsió), lleugerament més dur que la cementació i control crític del gas.
Carbonitruració líquida	760-870	2.5µm-125µm	50 - 65	Aptes en capes primes per parts que no siguin crítiques, procés discontinu i problemes de disposició de sals.

2.2.4.1 Característiques de la nitruració TENIFER

El bany TENIFER treballa en sistema sòdic-potàssic-cianat-carbonat en un rang de 36-38% CNO i l'ajust d'una determinada relació de Na-K. Durant el funcionament, disminueix el



contingut de cianat del bany, en petita dependència de la càrrega, el carbonat passa altrep a cianat a través del regenerador. La difusió simultània del N i del C en l'acer, dóna origen a les dues capes: zona de compostos i zona de difusió.

Descripció del procés [10]:

- a) *Preparació:* Les peces abans de ser incorporades al bany han d'estar sense greix i ben seques ja que, en cas d'acumular-se capes d'oli o greix, hi hauria el perill de que encenalls de ferro quedessin adherits i s'incorporessin al bany, formant fangs.
- b) *Preescalfament.* Les càrregues han de ser preescalfades a temperatures d'aproximadament 350-450°C. El temps de permanència de les peces en preescalfament ha de garantir una temperatura uniforme de la càrrega.
- c) *Tractament en el bany:* Després doncs del preescalfament a 400°C, les peces s'introdueixen al bany de sals que es troba a una temperatura d'uns 630°C on romanen un cert temps, per situar-la posteriorment a la temperatura normal de treball, 580°C. La durada necessària del procés depèn de diferents factors com el material, el seu processat previ i, sobre tot, el propòsit del tractament.
- d) *Refredament.* Després de romandre un temps determinat dins del forn, es treu d'aquest, es refreda isotèrmicament en un bany de sals oxidants a uns 350°C durant 10 min i, finalment, es refreda en aigua, oli o aire. Aquest pas entremig de refredament a 350°C aporta una sèrie d'avantatges: mantenir l'estabilitat dimensional de les peces, millora de les propietats antidesgast de les capes superficials i, potencia la resistència a l'oxidació amb un enriquiment addicional d'un 6% d'oxigen a la capa de compostos.

D'acord amb les anteriors indicacions, en quant a instal·lacions, l'equip TENIFER es compon de les següents etapes (Fig. 6).

- i. Forn de preescalfament amb circulació d'aire pel preescalfament a temperatures de 330-450°C.
- ii. Forn de nitruració calentat per electricitat amb cresols de titani massís, degut a la seva rendibilitat per la seva llarga durada i dispositius d'aïrament.
- iii. Recipient de refredament en aigua amb calefacció i, amb dispositiu d'aspiració i en oli a temperatura ambient.



- iv. Rentadora d'aigua calenta per a l'eliminació de l'aigua salina arrastrada i calentament de les peces fins a aproximadament 80°C per a què sequessin immediatament, després de ser tretes de la instal·lació.

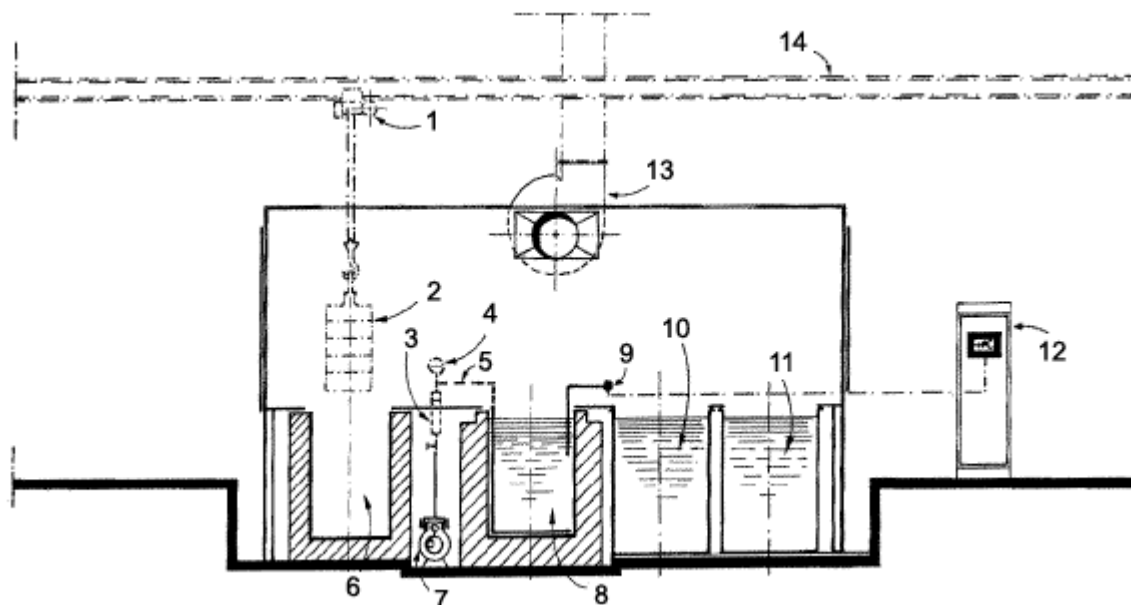


Fig. 6. Esquema d'una instal·lació automàtica TENIFER: (1) ganxo, (2) peça de tractament, (3) cabalímetre, (4) manòmetre, (5) canya d'aireació, (6) forn de preescalfament, (7) compressora, (8) forn de nitruració, (9) termopar, (10) bany de refredament, (11) esbandida, (12) control automàtic de temperatura, (13) extractor de gasos i (14) carril pel ganxo.

Aquest procés, així com altres tals com el NITROTEC, SURSULFOXYNIT i NIOX NITROTEC, combinen el tractament de nitruració i oxidació permetent millorar el servei industrial de la peça en condicions tant de corrosió com de desgast [15].

El tractament de post-oxidació aplicat a les parts nitrocarbures en bany de sals, donen lloc a una capa única de $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{N}, \text{C})$, així com una capa externa de Fe_3O_4 , que és la responsable del bon comportament al desgast i la corrosió. No obstant, l'ús de cianurs en el bany dóna lloc a greus problemes ambientals degut a la seva toxicitat [16, 17, 18].



2.2.4.2 Característiques de la nitruració iònica

El procés requereix un buit en el què la peça es converteix en el càtode en un circuit de CC. la paret del tanc esdevé l'ànode. En la nitruració iònica el gas actua de conductor elèctric; els àtoms de gas són excitats i xoquen els uns amb els altres. Els ions carregats positivament impacten contra la superfície de la peça i s'emeten electrons cap a l'ànode, produint una descàrrega luminescent al voltant de la peça [15].

La duresa, el gruix i la composició de les peces depèn del material que es nitrura i les variables següents: temps, temperatura, pressió, composició del gas, voltatge i corrent. Les variables més importants són la pressió i el voltatge. A la figura 7 es mostra l'esquema de l'equip i, a la figura 8 es mostren les diferents zones depenent de les dues variables anteriors i de les característiques de la descàrrega lumínica.

La pressió ideal pel procés és aquella en la que el camí que recorren els ions és suficient llarg i la velocitat d'aquests suficient alta per alliberar la quantitat d'energia adequada en els xocs; la densitat dels àtoms de gas ha de ser també suficientment alta per garantir suficients xocs per escalfar la peça fins a una temperatura adequada pel procés.

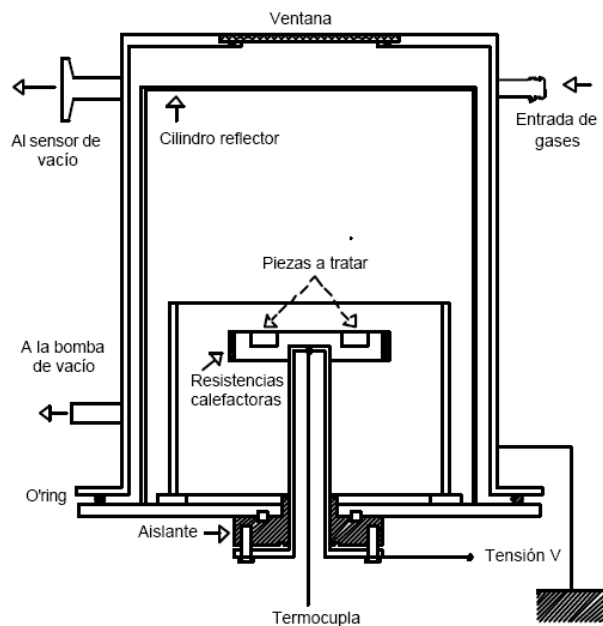


Fig. 7. Esquema d'un reactor de nitruració iònica.



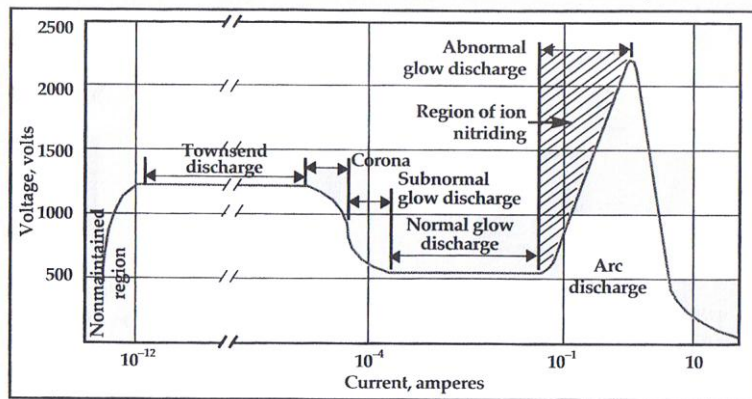


Fig. 8. Relació entre el voltatge i la corrent i vèries característiques de descàrrega luminiscent [11].

La composició del gas també pot ser important ja que determina la composició de nitrurs que es formaran superficialment. A continuació s'observa, segons la composició del gas, els tipus de capes obtingudes [19]:

- 5% N_2 , Ar Només zona de difusió.
- 15-30% N_2 , Ar γ' (temps curts) i $\gamma'+\epsilon$ (temps llargs)
- 60-70% N_2 , 1-3% CH_4 , Ar ϵ + zona de difusió

Descripció del procés:

Els avenços més significatius en aquesta tècnica són:

- i. Les atmosferes reactives ($N_2 - H_2$) ($N_2 - H_2 - CH_4$) que permeten la obtenció de capes γ' , ϵ o de difusió estan perfectament tabulades.
- ii. Hi ha treballs que han permès demostrar que és possible obtenir capes de difusió dures i que no alteren la resistència a la corrosió dels acers inoxidable austenítics quan es ionitren per sota dels $400^\circ C$.
- iii. Els reactors han evolucionat des dels de paret freda als de paret calenta, amb equip auxiliar de calefacció i refredament.
- iv. La posada en servei a nivell industrial dels nous generadors elèctrics que permeten obtenir plasmes polsats facilita la inhibició en la formació d'arcs elèctrics i augmenta la possibilitat de tractar forats de diàmetres reduïts o de difícil accés.

Respecte als altres processos de nitruració [12, 19]:



- i. Aporta un major control sobre les propietats i millors propietats. En un procés de nitruració convencional, el forn es fixa a 524°C i l'operador controla el temps en que la peça estarà en el forn. També es pot ajustar el ritme de dissociació per controlar la capa blanca modificant el flux del gas o usant un dissociat extern. La capa de compost formada amb freqüència conté una barreja de cristalls γ' i ϵ . Al poder doncs també crear una zona de difusió, a diferència d'altres processos, s'aconsegueix més tenacitat superficial.
- ii. Superfícies endurides més uniformes. La descàrrega luminiscent envolta la peça, formant una estructura endurida més uniforme i fent el procés ideal per peces complexes com engranatges o eixos acanalades.
- iii. Xoc tèrmic i distorsió insignificants. Les peces són escalfades fins a la temperatura desitjada a un ritme predeterminat, evitant d'aquesta manera el xoc tèrmic i la distorsió existents en un procés de bany de sals. Atès que les peces amb nitruració iònica no requereixen d'un procés de tremp com en la carburació, s'elimina una altra font de distorsió, així com els residus associats amb l'operació de tremp.
- iv. Major rang de tractament. El rang de tractament és de 371 a 649°C, tot i que és més usual el rang de temperatura baixa. La peça és escalfada fins a la temperatura desitjada utilitzant la descàrrega luminiscent i, en alguns casos, elements d'escalfament elèctric auxiliars. Temperatures menors ajuden a mantenir les dimensions de la peça durant el tractament tèrmic. El mantenir la temperatura 24°C o més per sota de la temperatura de revenir l'acer manté la duresa del nucli de les peces i elimina la necessitat de qualsevol tractament tèrmic final.
- v. Cicles menors. Els cicles de tractament tèrmic poden ser 20 a 50% més curts, fet que afavoreix la productivitat.
- vi. Menor consum d'energia. Les menors temperatures i els cicles més ràpids redueixen el consum d'energia.
- vii. Major seguretat. S'eliminen els problemes de seguretat associats amb sals o gasos tòxics, inflamables o explosius usats en processos convencionals.

Abans s'ha comentat que en la nitruració en bany de sals pel mètode TENIFER, s'obté una capa de ϵ -Fe₂₋₃(N, C); en canvi, en la nitruració per plasma s'obté una capa mixta de γ' -Fe₄ i ϵ -Fe₂₋₃(N, C), fet que redueix la resistència al desgast. Per tal de fer front a aquest problema, s'han realitzat estudis per optimitzar el procés de nitruració per plasma cap a la producció



d'una sola fase en les capes d'acer. En aquest cas, també s'ha intentat fer tractaments de post-oxidació per millorar-ne les propietats, de manera que, la part més interna de la zona de compostos està formada per γ' -Fe₄, ϵ -Fe₂₋₃ (N, C) o una mescla de les dues fases, mentre que la part externa està formada per Fe₃O₄, Fe₂O₃ o FeO, o una combinació d'aquests òxids [20].

2.2.5. Influència dels elements d'aleació en el procés de nitruració

En la fabricació de peces per nitrurar s'utilitzen acers amb %C entre 0.20-0.60% aleats amb elements d'aleació formadors de nitrurs; els més emprats són: l'Al, Cr, V i Mo. No han de ser-hi presents els quatre elements però sí que els que hi siguin han de trobar-se en quantitats suficients o, que hi siguin presents d'altres elements també amb afinitat pel N. Un resultat òptim sol aconseguir-se amb quantitats totals d'entre el 2 i el 3,5%. Dels elements anomenats anteriorment, aquests en són els efectes més destacats:

- **Al:** S'empra com a desoxidant i afinador de gra en el procés de fabricació. Redueix la zona d'estabilitat de la fase γ , per la qual cosa, els acers amb %Al > 1.0 són ferrítics si el contingut de C és baix. Incrementa la resistència a la corrosió i la inestabilitat a l'envelliment. És el que proporciona les majors dureses de capa, però pot suposar un augment en la fragilitat, per la qual cosa no és convenient que sigui l'únic element formador de nitrurs.
- **Cr:** És un intens formador de carburs i redueix també la regió γ . Quan s'afegeix per augmentar la resistència a la corrosió ha de dissoldre's totalment en la matriu sense formar capa carbur. Dóna lloc a una duresa inferior a l'Al però augmenta la profunditat de capa i intensifica els efectes de l'Al i el Mo; també augmenta la resistència a tracció, el límit elàstic, la resistència mecànica en calent, la templabilitat, la resistència a la fatiga, al desgast, la tenacitat i la resistència al calor.
- **Mo:** dóna una bona tenacitat al nucli i elimina el perill de fragilitat que solen presentar els acers al mantenir-los durant molt de temps a temperatures de l'ordre dels 500°C.
- **V:** proporciona una gran duresa lleugerament inferior a la de l'Al però, a diferència d'aquest, aconseguix una gran profunditat de nitruració.

Les capes més dures, juntament amb una bona profunditat, s'aconsegueixen amb els acers de nitruració amb Al i Cr-Al-Mo, arribant així a les 1050-1100 unitats Vickers, seguits pels Cr-Mo-V i Cr-Mo amb 750-900 unitats Vickers.



Tenint en compte tot això, segons la composició dels acers, aquests seran més o menys aptes per endurir-se per nitruració:

- Acers d'alta aleació, amb Cr i Mo, poden també endurir-se per nitruració. Els acers de menor aleació donen dureses més baixes però major profunditat de capa. Alguns acers de baixa aleació comercials, no preparats per nitrurar, però amb certes quantitats d'elements formadors de nitrurs, poden arribar a capes profundes amb dureses d'entre 600-700 HV.
- Els acers ràpids d'eines sense angles molt aguts també poden nitrurar-se però abans de la nitruració cal fer un tremp, revenir i rectificat.
- Els acers inoxidable, al tenir Cr i sovint Cr o Ti i W, poden també endurir-se, no obstant és essencial eliminar totalment l'òxid superficial abans del tractament. Això es pot fer en el mateix forn de nitrurar, mantenint durant 3 ó 4h una atmosfera de NH_3 dissociada entre 427-455°C, amb un lleuger granallat amb sorra o bé a través de tractaments químics o electrolítics. La nitruració d'aquests acers ha de fer-se intentant eliminar l'efecte de la temperatura de nitruració sobre la precipitació de carburs ja que aquesta es troba dins del marge en què es produeix el procés.

Cal dir també que les capes més dures i tenaces s'aconsegueixen amb acers martensítics revinguts; per aquest motiu, els acers solen nitrurar-se després d'un tremp + revingut. La decarburació és crítica ja que zones de ferrita lliure donen fragilitat i són susceptibles de saltar.

No obstant però, industrialment no s'usen els típics acers de nitruració perquè augmenta molt el cost, per això s'intenta jugar amb les variables del propi procés per intentar aconseguir les millors propietats amb acers corrents.

2.2.6. Propietats de les peces nitrurades

- Duresa

El procés de nitruració es coneix principalment per la duresa que confereix a la capa exterior de la peça tractada, sense necessitat de que posteriorment es realitzi cap tractament tèrmic, arribant a dureses entre 650-1100 HV. La duresa que presenten les capes nitrurades és superior a la de qualsevol capa obtinguda per cap altre mètode d'enduriment superficial d'acers, tot i què depèn en gran mesura dels elements d'aleació que acompanyen al ferro. Així doncs, un acer idoni per nitrurar pot arribar a valors superiors als 1000 HV.



Tot i els nitrurs doncs estudiats en el diagrama Fe-N, no són precisament aquests els responsables d'aquests valors elevats de duresa, sinó que són els elements d'aleació que tenen afinitat pel N, els principals formadors de nitrurs capaços d'endurir el material. És per aquest motiu que un acer al carboni ordinari no pot endurir-se per nitruració. Els elements d'aleació més importants són els següents: Al, V, Ti, Cr, Mo, W i Mn.

Els factors que influeixen en la duresa de les peces nitrurades són: la temperatura de nitruració ($\uparrow T$ entre 500 i 540°C \Rightarrow \uparrow duresa), la quantitat i la naturalesa dels elements formadors de nitrurs (Al>Cr>Mo,V), l'estructura de l'acer abans de nitrurar i, per últim, la profunditat de la capa.

El Ni no forma nitrurs, per la qual cosa no contribueix a l'enduriment sinó que perjudica a la capa nitrurada al fer disminuir la quantitat de nitrogen absorbit pels acers. Així mateix, al augmentar el contingut en carboni, com que aquest element no forma tampoc cap compost amb el N, tendeix a fer incrementar la concentració de N en la superfície.

- Resistència al desgast

Aquesta és deguda no tan sols a l'elevada duresa de la capa nitrurada, sinó a la propietat de retenir-la a temperatures relativament altes. La nitruració doncs, s'aplica en zones de mala lubricació. Les superfícies nitrurades presenten també unes bones característiques de fricció.

- Resistència a la fatiga

Els acers nitrurats resisteixen a una flexió alternativa degut a la formació de la capa de difusió, més resistent i més dura que la zona de compostos i amb espessor variant segons el tipus d'acer.

- Resistència a la corrosió

La nitruració proporciona una major resistència a l'acció corrosiva de l'aigua dolça, aigua salada, vapor o atmosfera humida. Quan interessa la màxima resistència a la corrosió no és convenient rectificar les peces nitrurades.

En el cas dels acers inoxidable, la nitruració perjudica la resistència a la corrosió, tot i que aquesta sempre resulti superior a la d'altres acers nitrurats.



3. Mètode experimental

3.1. Caracterització estructural de les peces nitrurades

3.1.1. Preparació metal·logràfica

Es realitza el tall de la mostra amb una talladora Struers Labotom proveïda d'un disc de SiC sinteritzat capaç de girar a 4000 rpm. Un cop neta i seca, la mostra s'emboteix amb resina fenòlica conductora KONDUCTOMET I, amb la qual es forma una pastilla a 180°C i 20 KN de pressió durant 5 minuts d'escalfament i 3 minuts de refredament. Un cop refredada, la pastilla té forma de disc, amb la secció transversal de la mostra fixada en una de les seves cares planes. La pastilla s'identifica amb un número i es desbasta amb papers de SiC de granulometries decreixents per aconseguir una superfície plana de manera que cada vegada s'aconsegueixi eliminar les marques del paper de desbast anterior. Un cop desbastada, es poleix amb pasta de diamant de 6 i 1 micra a fi d'obtenir una superfície especular. L'atac químic s'ha dut a terme a través d'atac electrolític en àcid oxàlic 1N [21].

3.1.2. Observació microscòpica

L'estudi per microscopia òptica s'ha dut a terme emprant un microscopi òptic invertit Leica CMI5000M, mentre que per microscopia electrònica s'ha emprat un microscopi electrònic d'escombrat (SEM) JEOL 5510 que permet obtenir imatges d'electrons secundaris i retrodifosos gràcies a un detector JEOL d'electrons secundaris i un detector ROBINSON d'electrons retrodifosos respectivament. Aquest últim detector té una resolució de 0.003 en nombre atòmic promig i una resolució horitzontal de 2.5 nm.

L'equip permet treballar amb una resolució horitzontal de 4 nm. Per a l'obtenció de la majoria d'imatges, s'ha treballat a un voltatge de 20 kV. La captura de les imatges es realitza digitalment amb el programa anomenat SEMAFORE.

Microanàlisis de raigs X per separació d'energies (EDS) : El microscopi electrònic té acoblat un detector RÖNTEC per a elements de nombre atòmic major a 5 (Bor) i amb una resolució de 109 eV pel que fa a la línia Ca del Mn. Es poden fer anàlisis qualitius i semiquantitius, perfils de concentració i mapes de distribució d'elements. La distància de treball òptima és de 20 mm.



3.1.3 Difracció de raigs X (DRX)

S'ha utilitzat aquesta tècnica per a l'anàlisi de les fases presents en les capes nitrurades. L'equip utilitzat és un SIEMENS D500 tipus Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ que utilitza una radiació $K\alpha$ del Cu, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, seleccionada a través d'un monocromador secundari de grafit. Els angles d'inici i final han estat 10 i 100° respectivament. Els resultats s'analitzen mitjançant un programari que permet identificar les fases presents per comparança amb una base de dades JCPDS que té acoblada.

3.2. Caracterització de les propietats de les peces nitrurades

3.2.1 Rugositat superficial (Ra)

La rugositat s'avalua emprant un perfilòmetre MITUTOYO SURFTEST 301. El paràmetre usat en les mesures és el Ra que es defineix com la mitja aritmètica de les desviacions del perfil de rugositat respecte a la línia mitja. S'obtenen 20 valors variant de zona i direcció sobre la superfície lliure dels recobriments.

3.2.2 Duresa (HVN)

S'ha determinat la microduresa Vickers seguint la norma ASTM E384-99 [22]. Es basa en estudiar la resistència que oposa un cos a ser penetrat per un indentador de diamant en forma de piràmide de base quadrada. La duresa es troba dividint la càrrega per la superfície de l'empremta.

$$HV = \frac{1.854P}{d^2}, \text{ on } d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

S'utilitza un microduròmetre MATSUZAWA MXT- α amb una càrrega de 50 a 300 grams. Després de mantenir la càrrega durant un cert temps, permet veure l'empremta a X100 i X400 i, mesurar la longitud de les diagonals a través d'un micròmetre amb una precisió de ± 0.25 micres. S'han realitzat 20 mesures aleatòries en tot el recobriment sempre però vigilant que quedin centrades per dalt i per baix a fi de què els valors no es vegin afectats ni pel propi substrat ni per la resina d'embotició. Així mateix, també s'ha de deixar suficient distància entre indentacions consecutives a fi de què l'efecte d'enduriment en la zona del voltant degut a la deformació plàstica, no alteri el valor de duresa de la següent indentació.



Per la nanoduresa, s'ha emprat un nanoindentador Nano Indenter® XP system amb indentador tipus Berkovich; les característiques de l'equip són: 50g de càrrega màxima, 50nN de resolució de càrrega, 0.02 nm de resolució de desplaçament i 0.5 μm de precisió d'indentació en el pla XY.

3.2.3 Propietats tribològiques

3.2.3.1. Resistència al desgast per lliscament. Assaig Ball-on-Disk

L'avaluació del desgast a fricció mitjançant l'assaig Ball-on-disk (norma ASTM G99-03 [23]) consisteix en la fricció d'una bola d'un cert material, amb un disc sota unes determinades condicions atmosfèriques, de desplaçaments i càrregues controlades. Tal i com indica la figura 9, l'assaig inclou una bola subjecta a un braç que posseeix una cèl·lula de càrrega capaç de controlar la càrrega tangencial. La bola es posa en contacte amb la mostra a assajar i es sobrecarrega amb un pes determinat. La mostra es fa girar a una velocitat donada durant un nombre de voltes determinat de manera que la bola traci un solc en el material.

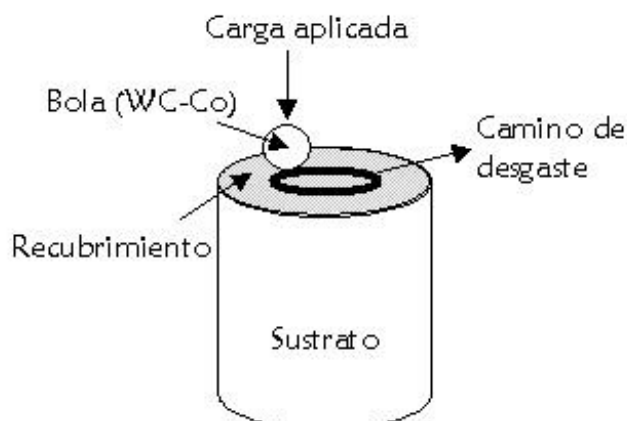


Fig. 9. Esquema de l'assaig de Ball-on-disk.

Com a resultat s'obté el coeficient de fricció entre el parell friccionant. Els assaigs es realitzen en una cambra tancada a temperatura i humitat controlades ($T = 25^{\circ}\text{C}$ i HR 20%). La bola utilitzada com parell friccionant ha estat un cermet de WC-6Co, la càrrega del braç és de 5N i el diàmetre de recorregut de la bola és de 16 mm, amb velocitat de gir de 131 rpm (velocitat lineal de 0.11 m/s). La distància recorreguda durant l'assaig es fixa en 1000 m.



3.2.3.2 Resistència al desgast abrasiu . Assaig Rubber Wheel.

Mitjançant l'assaig Rubber Wheel (norma ASTM G65-00 [24]) es calcula la resistència al desgast abrasiu dels recobriments a través de la mesura de la pèrdua de pes. L'assaig (figura 10) consisteix a fer girar una roda de cautxú de clorobutil a una velocitat constant de 139 rpm sobre un recobriment. A la roda se li aplica una força normal de 50 N sobre el recobriment i s'introdueix per gravetat un agent abrasiu ($295 \pm 2 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ de SiO_2 de granulometria entre 0,4 i 0,8 mm) entre les dues superfícies. La sorra es recull per al seu emmagatzematge i posterior desfet després de l'assaig.

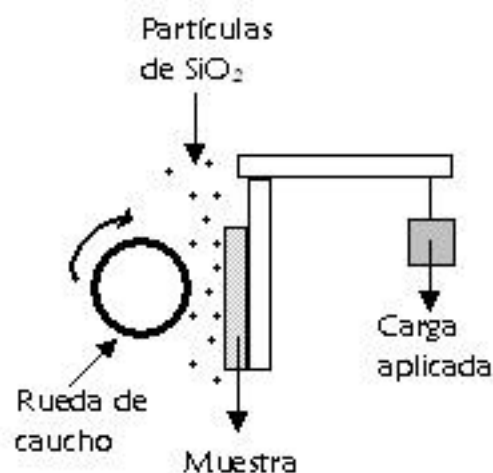


Fig. 10. Esquema de l'assaig de Rubber Wheel.

Es mesura la pèrdua de pes de la proveta cada minut durant els primers cinc minuts i posteriorment se mesura cada cinc minuts fins arribar als 30 minuts d'assaig. S'avalua la resistència a l'abrasió dels materials en funció de la quantitat de massa perduda durant l'assaig i la pèrdua de volum respecte a la longitud recorreguda per la roda sobre la superfície d'aquest i a la càrrega aplicada.

3.2.4 Resistència a la corrosió

3.2.4.1. Corrosió electroquímica

La resistència a corrosió s'ha mesurat electroquímicament seguint la norma ASTM D-1411 [25]. S'ha mesurat el potencial de circuit obert definit com aquell potencial al qual s'estabilitza la mostra enfront l'acció d'un electròlit en funció del temps. Els valors de E_{oc} canvien amb el



temps; quan el valor de E augmenta, es considera que el material actua de forma protectora, mentre que si el valor de E disminueix, té lloc un procés de degradació del material.

La resistència a la polarització de les mostres s'ha determinat mitjançant la representació de les corbes de Tafel, les quals estan representades per dues branques, una anòdica i una altra catòdica, que corresponen a les reaccions anòdica i catòdica que tenen lloc en el material. Les corbes de Tafel representen el logaritme de la densitat de corrent en absisses en front l'increment de potencial en ordenades.

L'equip utilitzat per les mesures electroquímiques de E_{oc} i C_p està format per un potenciostat / galvanostat EG&G PRINCENTON RESEARCH 263 connectat a una cel·la electroquímica. L'àrea de treball és circular amb una superfície d'1 cm². A més de l'elèctrode de treball, la cel·la disposa d'un elèctrode de referència de Ag/AgCl, KCl_{saturat} i una elèctrode auxiliar de platí. Como electròlit s'ha utilitzat 80 mL d'una dissolució aquosa de NaCl al 3,4 %, airejada i sense agitar. La mesura de las corbes de polarització (C_p) es va realitzar partint del valor del E_{oc} fins a un potencial de -100 mV respecte al E_{oc} (branca catòdica) i de E_{oc} fins a un potencial de +350 mV respecte al E_{oc} (branca anòdica) a una velocitat de 0,166 mV·s⁻¹ en ambdós casos.

3.2.4.2. Assaig de boira salina

Pels assajos de boira salina (amb una solució de NaCl al 5% en pes, segons norma ASTM B-117 [26]) s'ha utilitzat un equip DYCOMETAL SSC-400. Es recobreixen les mostres amb cera de tal manera que només quedi exposada la superfície del material a l'acció de la boira salina. Les mostres s'introdueixen a la cambra de manera que formen un angle de 60 graus respecte l'horitzontal, impedint així l'acumulació de NaCl condensat en la superfície de la mostra. La boira salina se genera al polvoritzar una solució salina de NaCl al 5% con un pH neutre (6,5-7,2). Les mostres s'inspeccionen cada 24 hores per determinar el temps que les mostres han resistit l'acció del medi agressiu.





4. Resultats experimentals

4.1. Caracterització estructural de les peces nitrurades

4.1.1 Microscopia òptica

4.1.1.1 Substrat

La figura 11 a mostra la micrografia del tall transversal d'una vàlvula subministrada per l'empresa; d'acord amb la preparació metal·logràfica presentada en la secció 4.1.1, aquí es revela una estructura de moldeig austenítica formada per dendrites amb segregacions als límits de gra; aquesta estructura dendrítica és produïda pel gradient tèrmic i composicional al solidificar. En canvi, la micrografia 11 b, corresponent al substrat d'inoxidable de les peces estudiades, mostra una estructura de grans austenítics, tot i que no se'n revelen tots els límits de gra, juntament també amb els límits de macles. Com ja és sabut, la presència del Ni en acers inoxidable austenítics és responsable de què l'acer retengui l'estructura FCC a temperatura ambient.

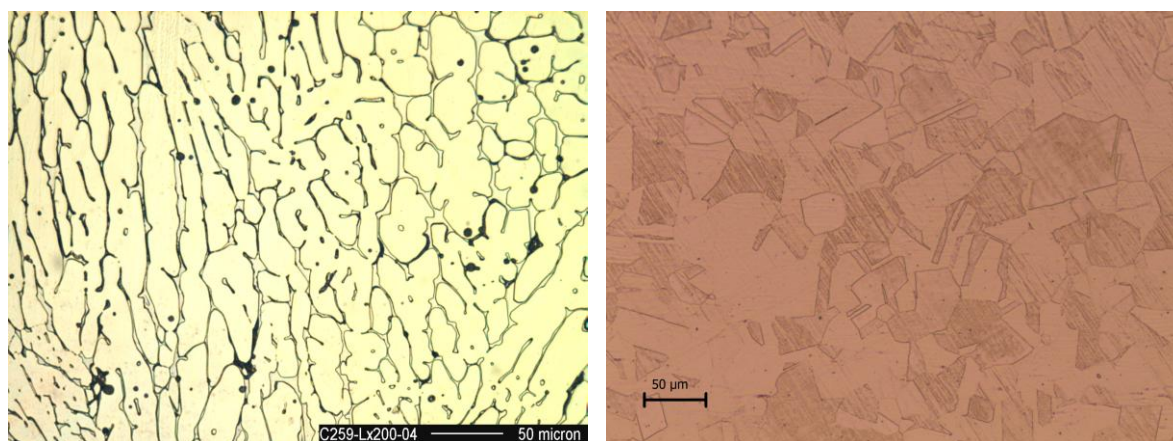


Fig. 11. Micrografies del material: (a) vàlvula d'acer inoxidable 316-L, (b) peça laminada també d'acer inoxidable 316-L utilitzada per les peces nitrurades en el present estudi.

4.1.1.2 Tractament de nitruració

La figura 12 mostra les seccions transversals obtingudes per microscòpia òptica de les capes nitrurades per TENIFER i per forn convencional. S'aprecia una gran diferència entre les dues



primeres i les dues últimes. En les dues mostres nitrurades mitjançant el procediment TENIFER es distingeix una zona més superficial de tonalitat fosca i per sota d'aquesta, es distingeix una zona més clara especialment visible en la mostra HT-65. En ambdues mostres, aquesta zona més fosca és d'aproximadament uns 25 micròmetres, mentre que la zona inferior és d'unes 30 micròmetres en HT-65 i 2-3 micròmetres en EHT-65.

Tant en la mostra CR-66 com a la mostra ECR-66 (c-330-4), s'aprecia una capa d'escàs gruix. En aquestes, la tonalitat fosca és difícilment apreciable, no es formen òxids però sí nitrurs. Es pot observar una capa d'uns 10 micròmetres, amb alguns precipitats foscos aparentment situats al límit de gra.

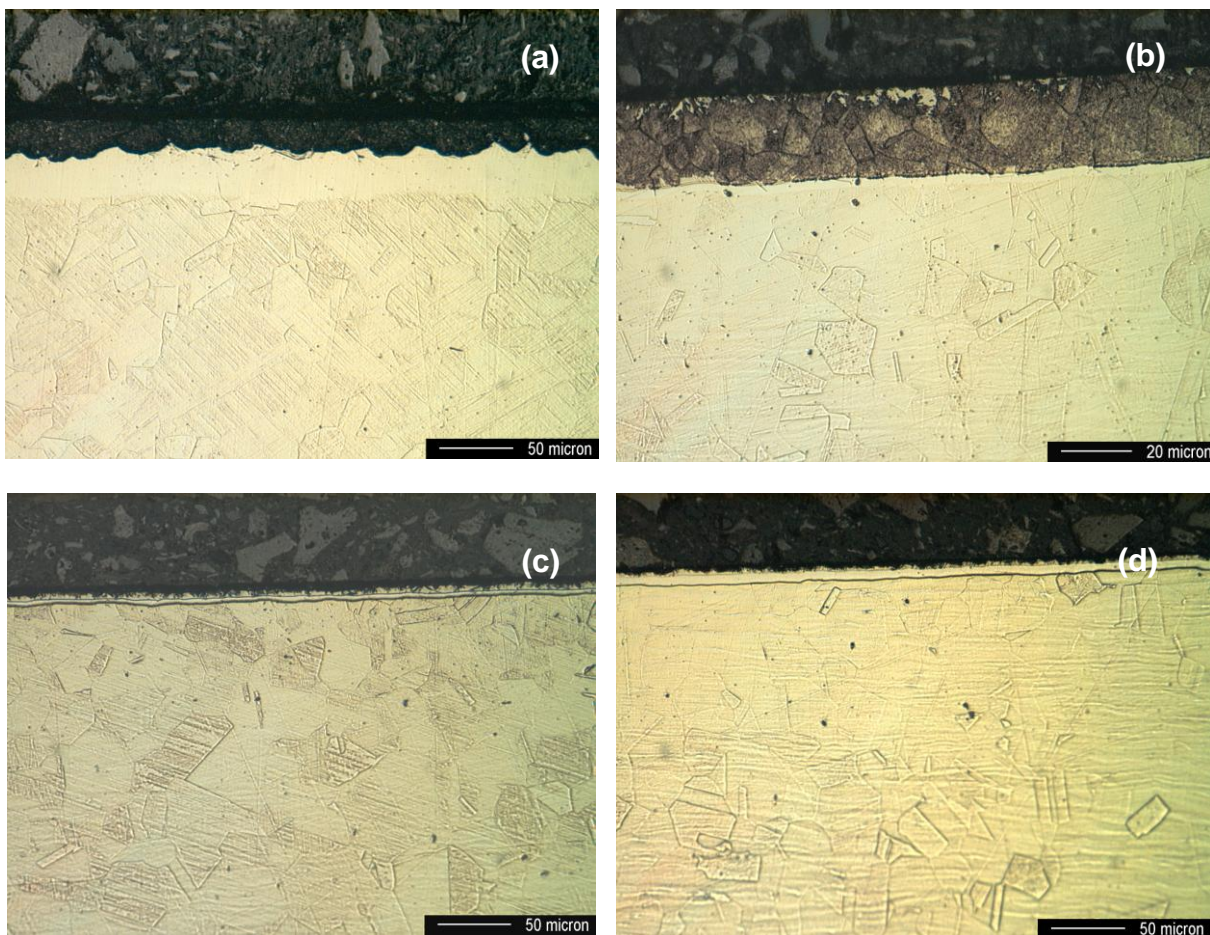


Fig. 12. Microscopia òptica de les seccions transversals de les mostres tractades mitjançant: (a) i (b) el procediment TENIFER convencional i TENIFER modificat, (c) i (d) nitruració iònica amb el nou forn - CR-66 i ECR-66 (c-330-4)-.



Les capes de les mostres c-330-5, 6 i 7 (Fig. 13) són molt similars a les estudiades en les mostres CR-66 i ECR-66. En aquest cas, modificant algun dels paràmetres de nitruració, es pretenia variar el gruix de la capa amb la finalitat de poder estudiar amb més facilitat la duresa transversal, però tal com s'observa, la variació d'aquests paràmetres no produeix diferències apreciables en els gruixos; simplement es podria dir que la capa obtinguda amb polarització elevada és la que, de mitjana, presenta un menor gruix.

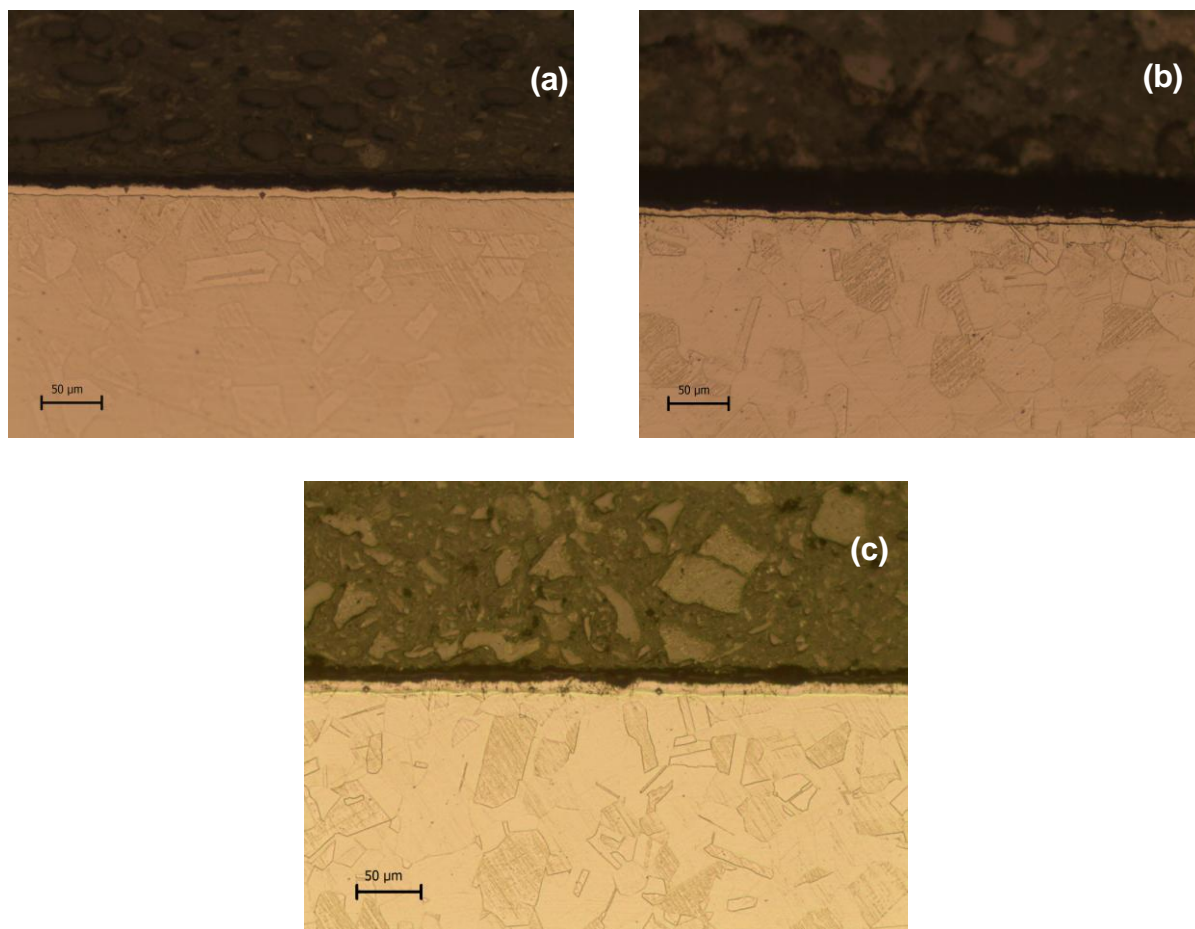


Fig. 13. Microscopia òptica de les seccions transversals de les mostres tractades mitjançant el nou forn:
(a) c-330-5, (b) c-330-6 i, (c) c-330-7.



4.1.2 Microscopia electrònica d'escombrat

4.1.2.1 Tractament de nitruració

Les figures 14, 15, 16, 17 i 18 mostren la morfologia de les superfícies de les mostres. Veient aquestes micrografies, s'aprecia una diferencia entre la mostra c-330-1B (HT-65 sense polir) i la resta de peces sense polir, fet que explica la diferencia de rugositats abans observades.

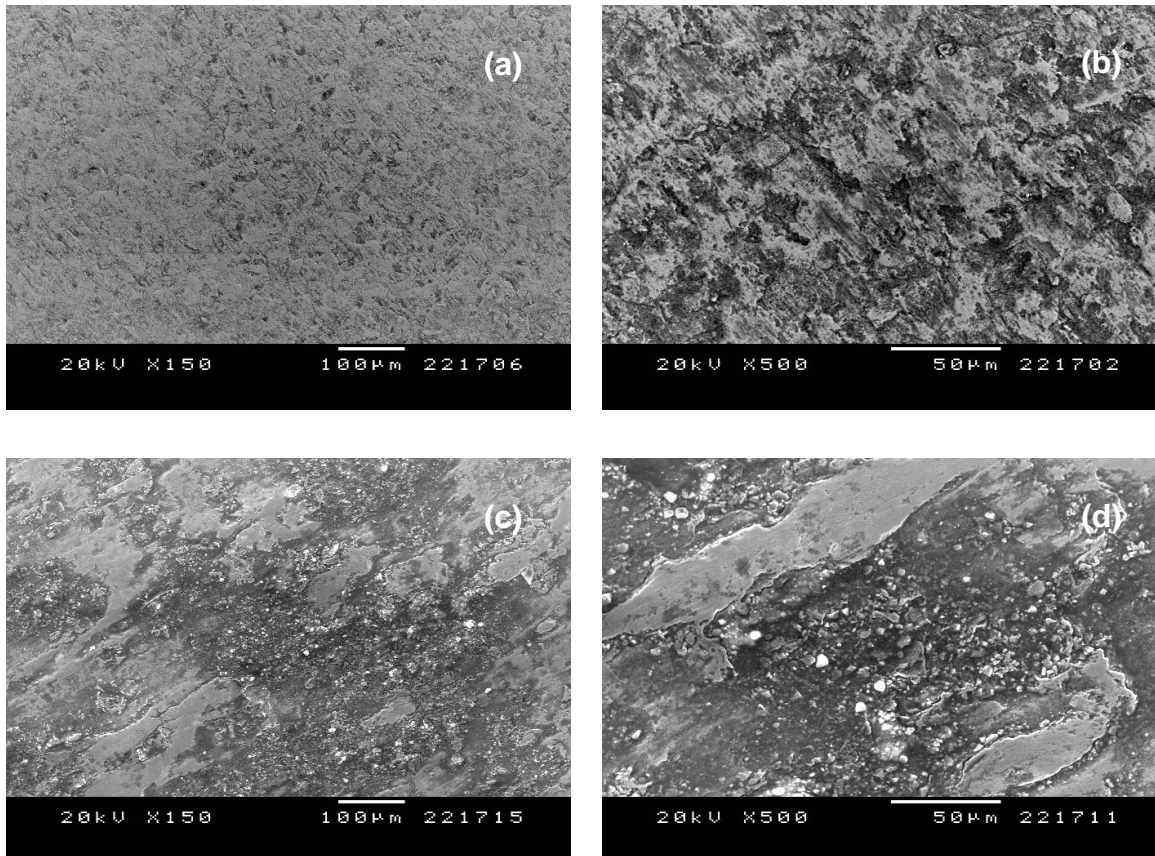


Figura 14. Vistes en superfície lliure de la mostra HT-65(c-330-1): (a) i (b) polida i, (c) i (d) sense polir.



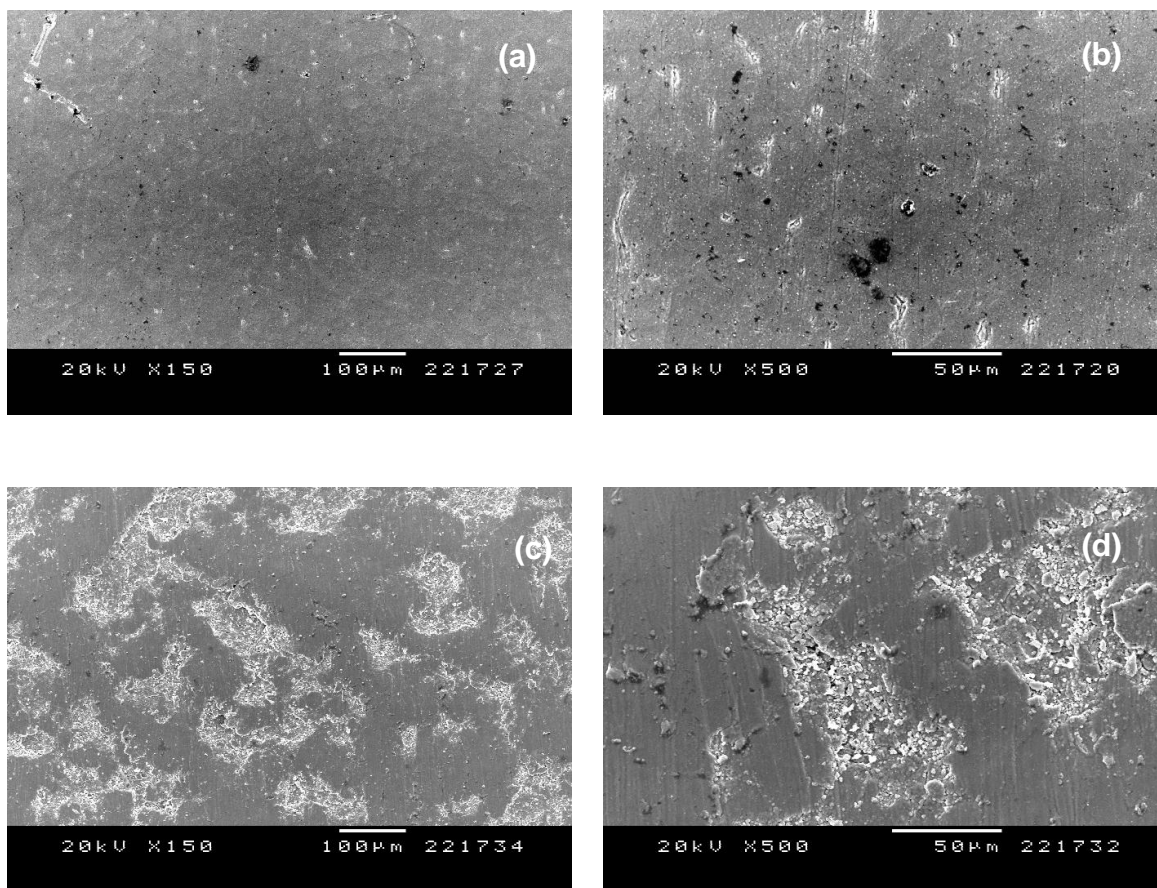
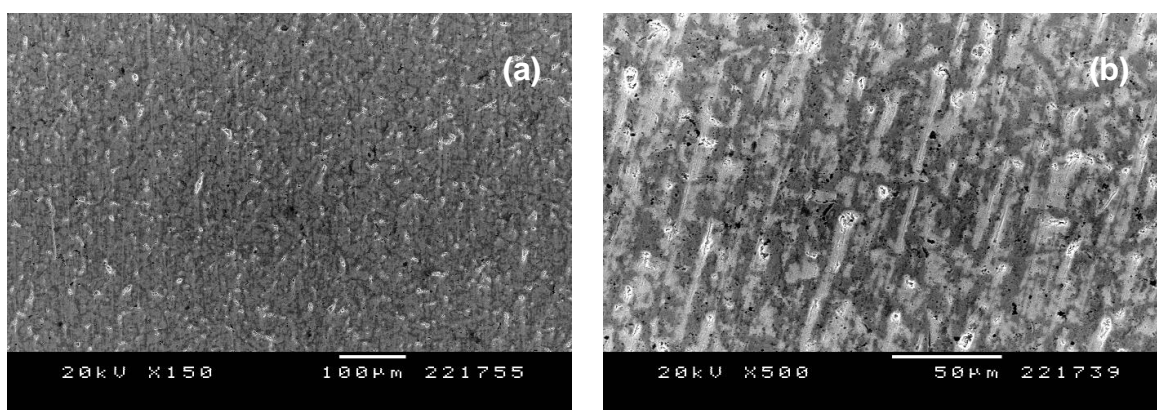


Figura 15. Vistes en superfície lliure de la mostra EHT-65 (c-330-2): (a) i (b) polida i, (c) i (d) sense polir.



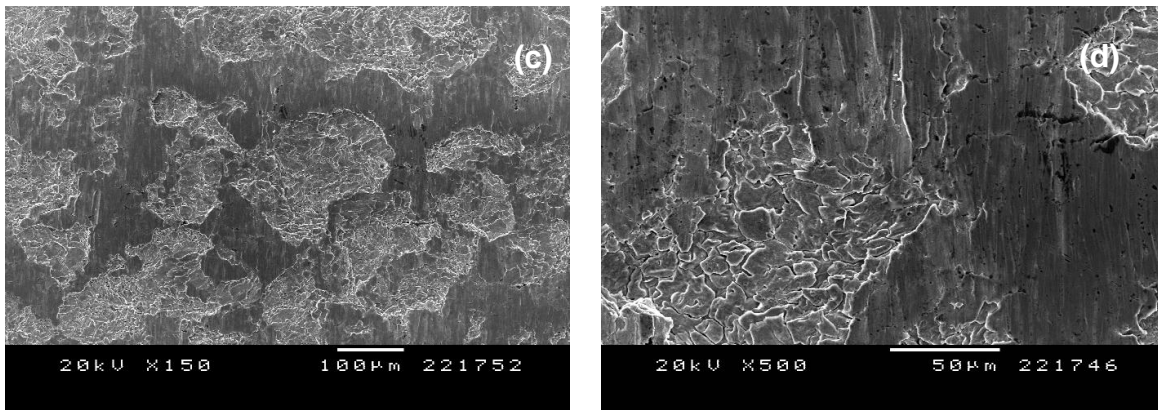


Figura 16. Vistes en superfície lliure de la mostra CR-66 (c-330-3): (a) i (b) polida i, (c) i (d) sense polir.

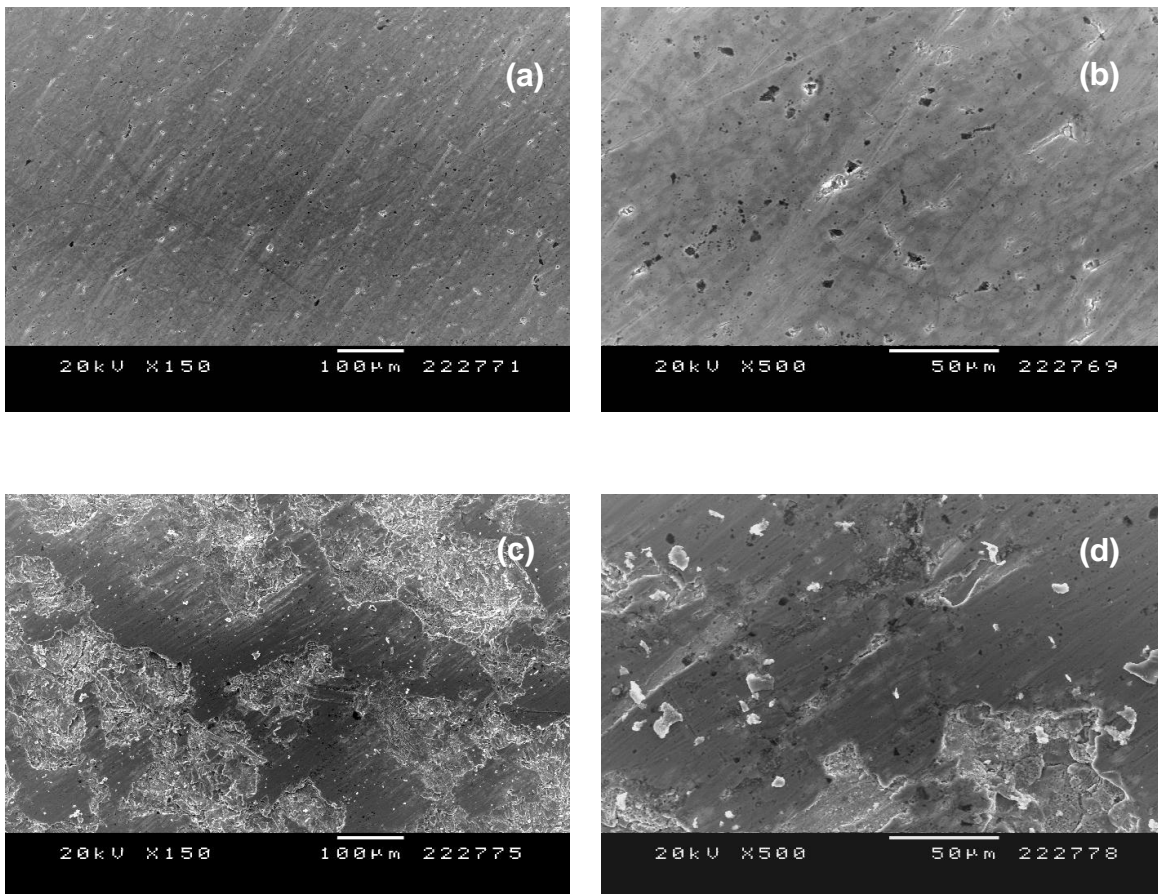


Figura 17. Vistes en superfície lliure de la mostra ECR-66 (c-330-4): (a) i (b) polida i, (c) i (d) sense polir.



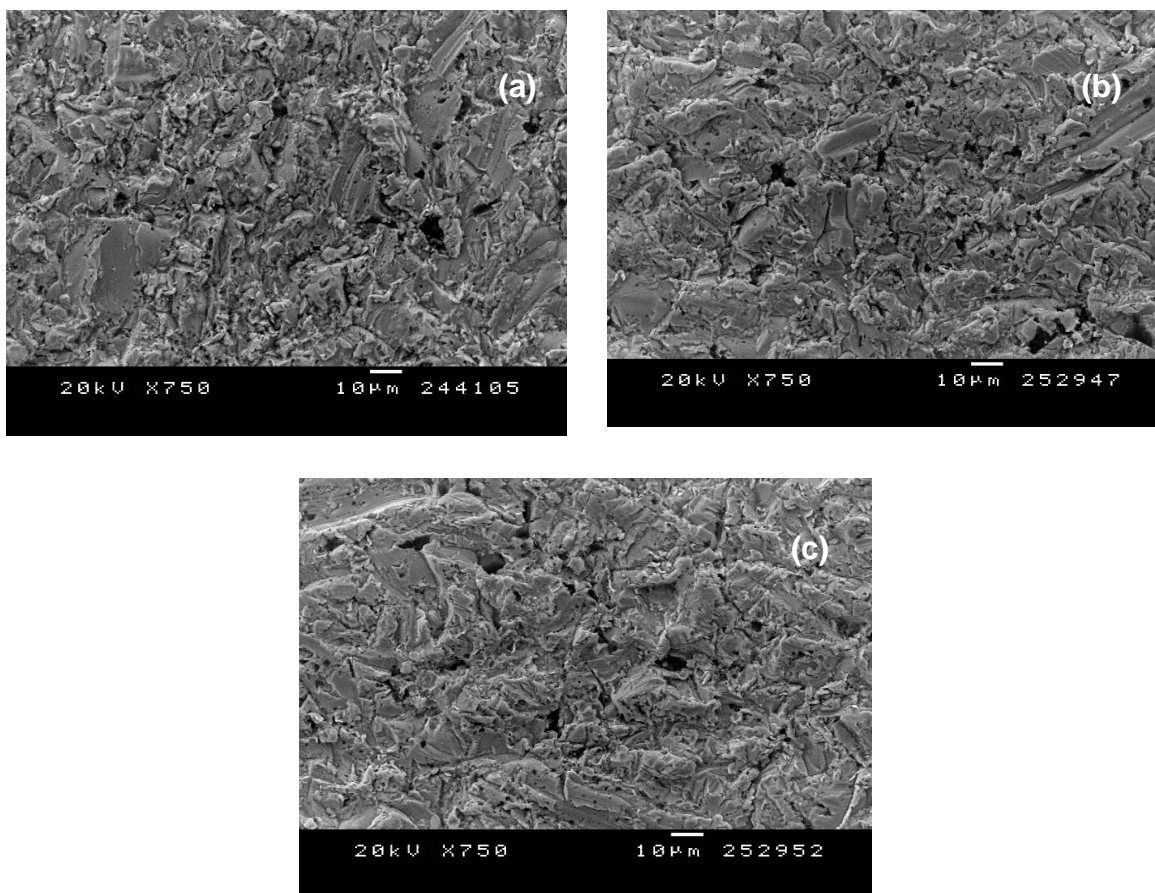


Figura 18. Vistes en superfície lliure de les mostres: (a) c-330-5, (b) c-330-6 i (c) c-330-7 polides.

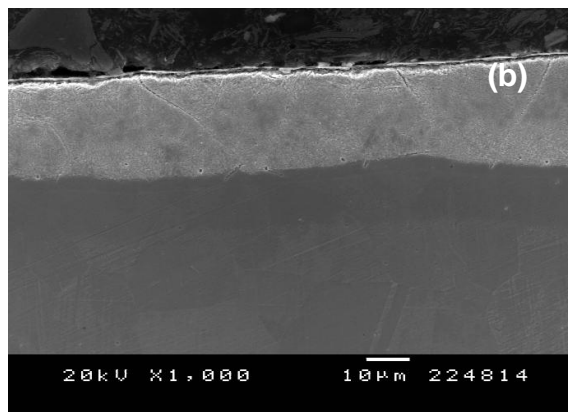
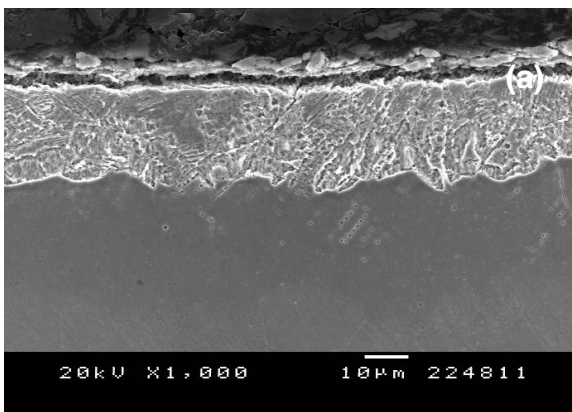
La taula 4 presenta la rugositat de les diferents mostres; aquelles obtingudes utilitzant diferents tractaments de nitruració van ser proporcionades sense polit i amb polit, podent veure la gran diferència de rugositat superficial.

Les figures 19 i 20 mostren les seccions transversals de les mostres rebudes observades per microscòpia electrònica d'escombratge (SEM). A la CR-66, s'aprecien dues capes, una superficial i una altra subsuperficial.



Taula 4. Rugositats de les mostres analitzades

Mostra		Rugositat
HT-65 (c-330-1)	1-A (polida)	0.40 ± 0.13
	1-B (sense polir)	2.53 ± 0.39
EHT-65 (c-330-2)	2-A (polida)	0.48 ± 0.12
	2-B (sense polir)	4.07 ± 0.67
CR-66 (c-330-3)	3-A (polida)	0.26 ± 0.12
	3-B (sense polir)	4.04 ± 0.56
ECR-66 (c-330-4)	4-A (polida)	0.19 ± 0.07
	4-B (sense polir)	3.51 ± 0.29
c-330-5	Polida	$0,81 \pm 0.05$
c-330-6	Polida	0.85 ± 0.07
c-330-7	Polida	0.95 ± 0.12



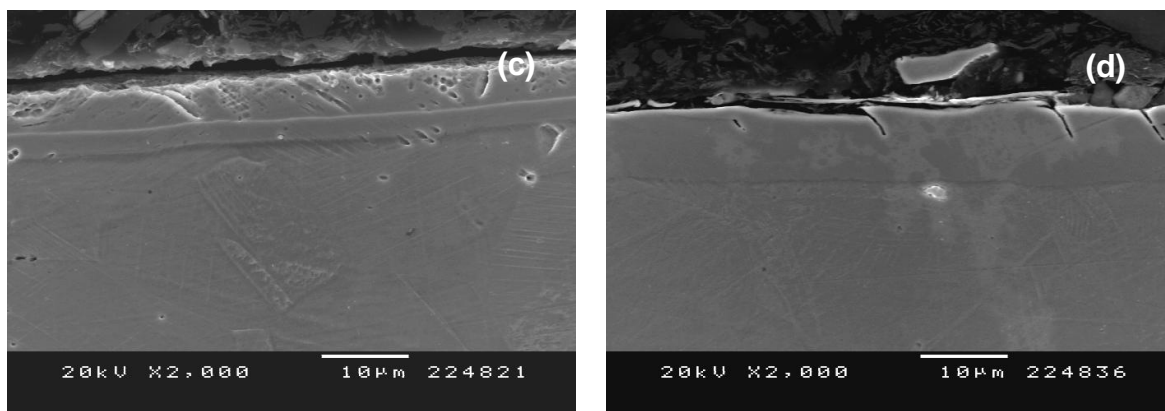


Figura 19. Microscopia electrònica de les seccions transversals de les mostres amb tractament TENIFER: (a) convencional i (b) modificat i, amb plasma: (c) amb forn actual i (d) amb el nou forn.

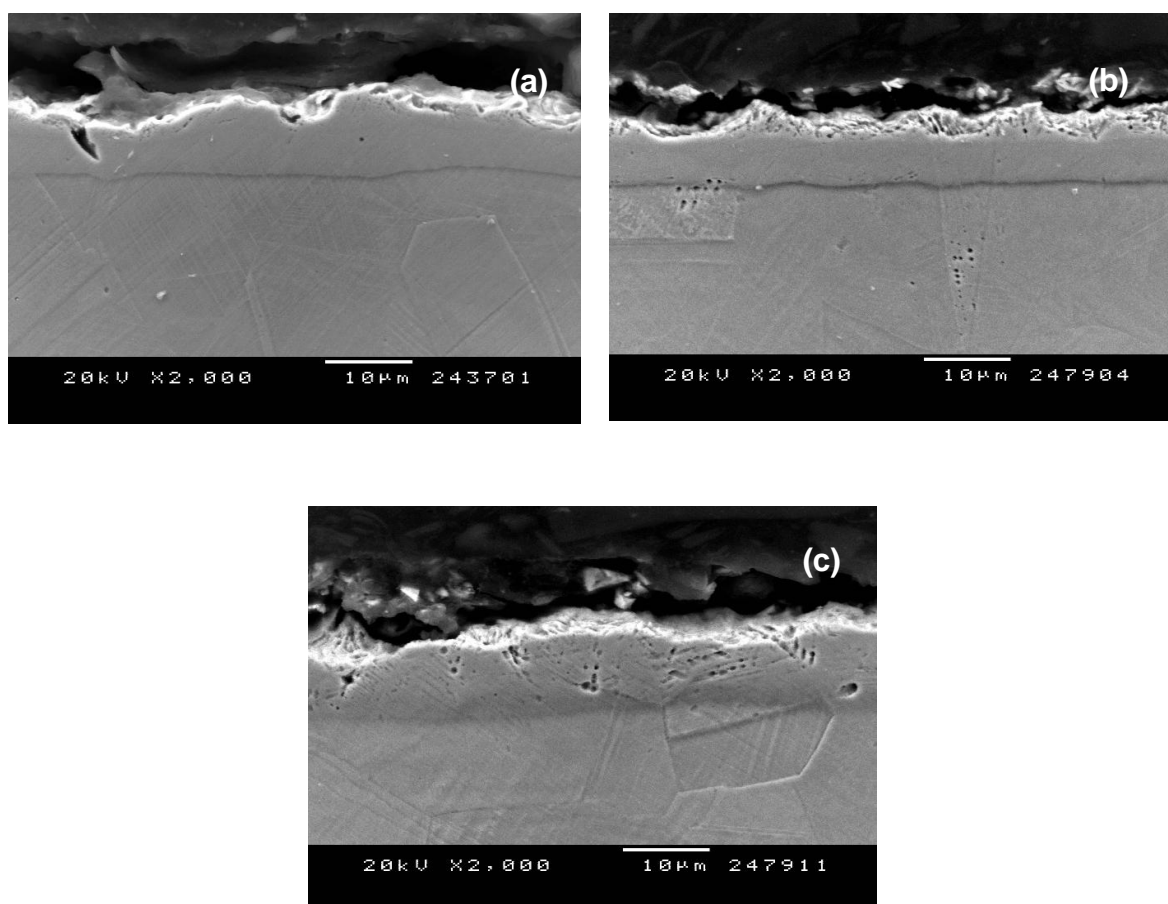


Figura 20. Microscopia electrònica de les seccions transversals de les mostres (a) c-330-5, (b) c-330-6 i (c) c-330-7.



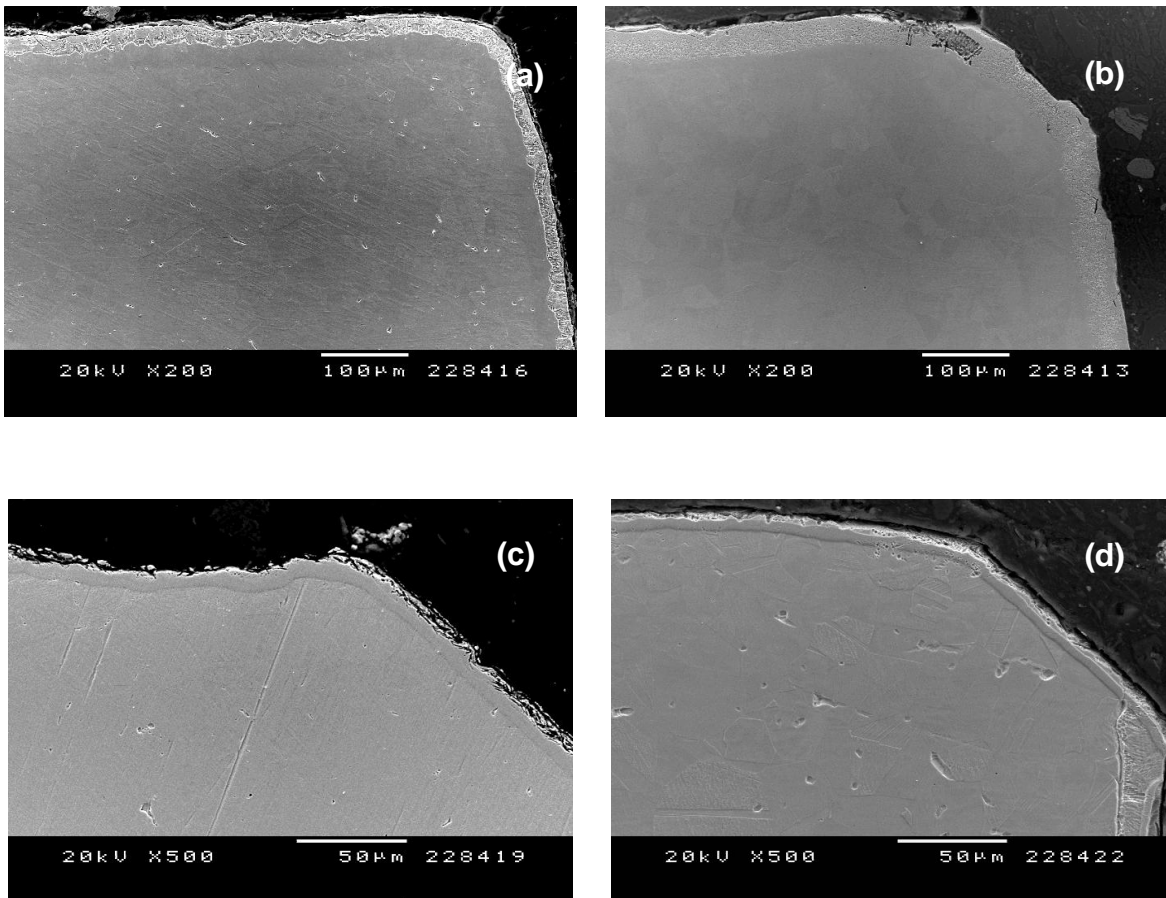


Figura 21. Microscopia electrònica on es mostren les cantonades de les mostres tractades mitjançant el procediment TENIFER (a i b) i, la nitruració iònica (c i d).

Així mateix, la figura 21 mostra la continuïtat en les vores indicant que el tractament s'ha produït d'igual manera en aquestes zones, conservant el gruix de les capes.

La taula 5 mostra els valors de la profunditat de capa en cada mostra en base a les imatges anteriors. La profunditat mitjana presa per les mostres tractades pel procediment TENIFER només fa referència a la capa fosca.



Taula 5. Gruix de las capes nitrurades.

Mostra		Gruix (micres)
HT-65 (c-330-1)	1-A (polida)	23.56 ± 1.84
	1-B (sense polir)	23.92 ± 1.23
EHT-65 (c-330-2)	2-A (polida)	26.28 ± 0.88
	2-B (sense polir)	31.10 ± 2.40
CR-66 (c-330-3)	3-A (polida)	8.65 ± 0.79
	3-B (sense polir)	10.30 ± 0.62
ECR-66 (c-330-4)	4-A (polida)	9.84 ± 0.39
	4-B (sense polir)	10.56 ± 0.85
c-330-5	Polida	8,89 ± 0.8
c-330-6	Polida	7,75 ± 0.7
c-330-7	Polida	9,60 ± 0.9

4.1.3 Microanàlisi per EDS

4.1.3.1 Substrat

Els microanàlisi EDS de raigs X de la micrografia de la figura 8, confirma que es tracta d'un acer inoxidable austenític amb valors propers als típics 18-8 de Cr i Ni respectivament (Fig. 22); és important ressaltar la presència d'altres elements com el Mo, els quals seran responsables de la formació de nitrurs durs en el tractament de nitruració.

Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	C
66.27 %	16.95 %	10.22 %	2.51 %	0.74 %	1.12 %	2.19 %



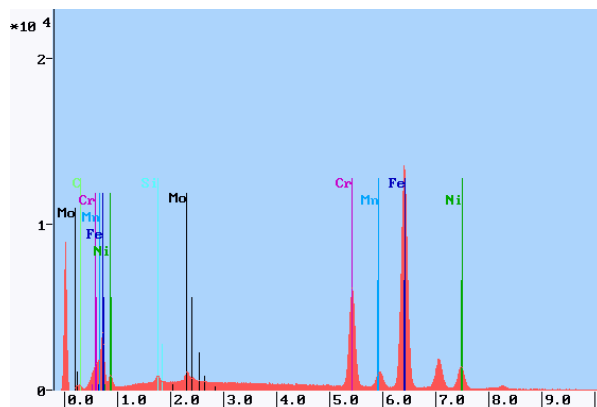
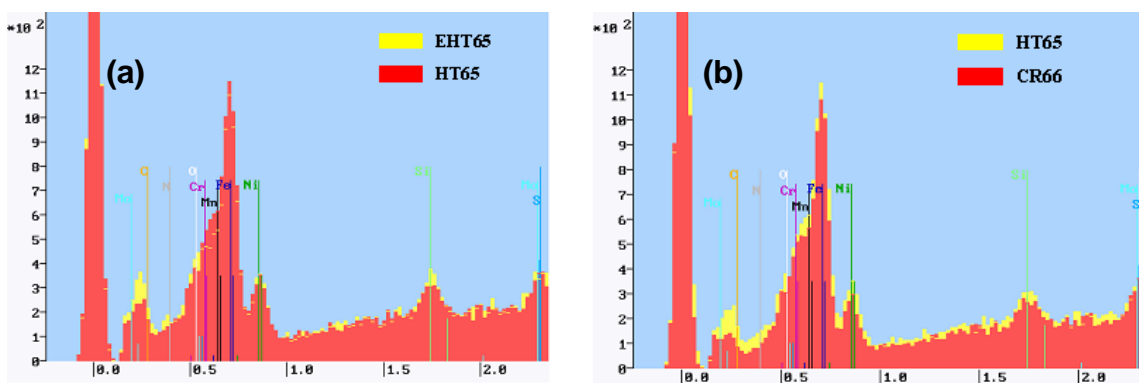


Fig. 22. Microanàlisi de l'acer substrat. (*cal tenir present però, que en aquests anàlisis, el contingut en C, pel seu caràcter com a element lleuger, no és molt fiable quantitativament)

4.1.3.2 Tractament de nitruració

El contingut qualitatiu de nitrogen a cada zona de la capa s'ha analitzat mitjançant microanàlisi per EDS; a continuació es mostren espectres comparatius entre les diferents mostres (Fig. 23). Les mostres c-330-5, 6 i 7 presentaven resultats anàlegs a la figura 23 d.

Les anàlisis es van realitzar sota les mateixes condicions i es va observar que la mostra que conté més nitrogen és EHT65 (mostra nitrurada pel procediment TENIFER).



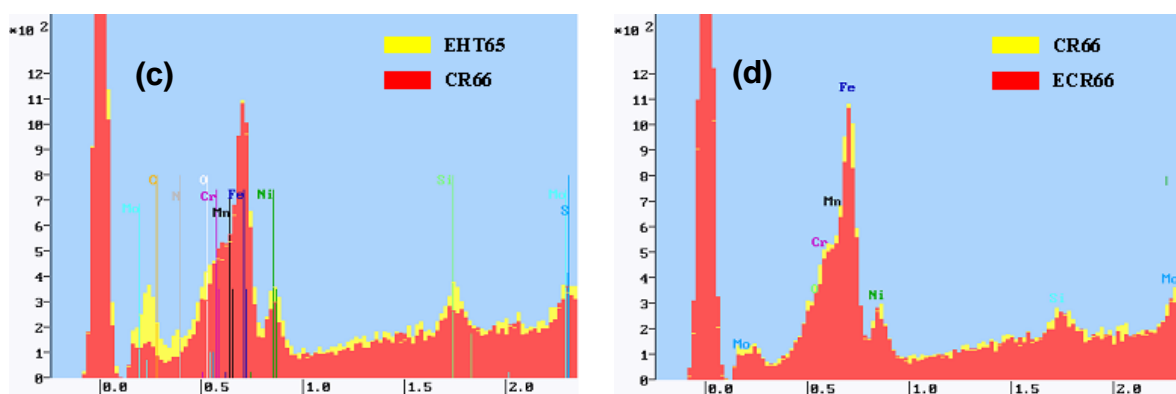


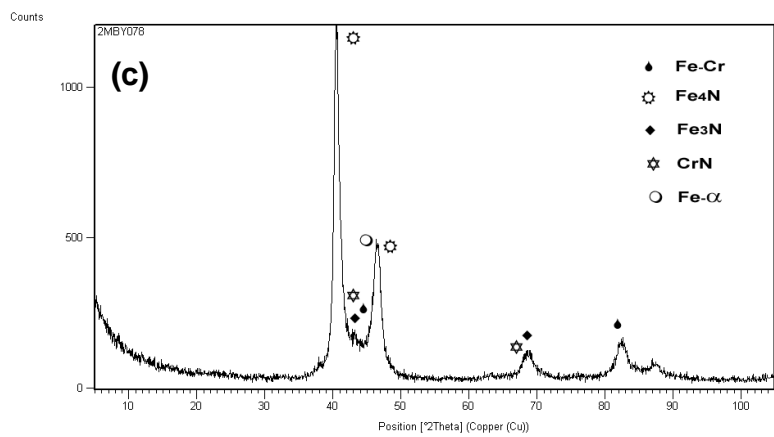
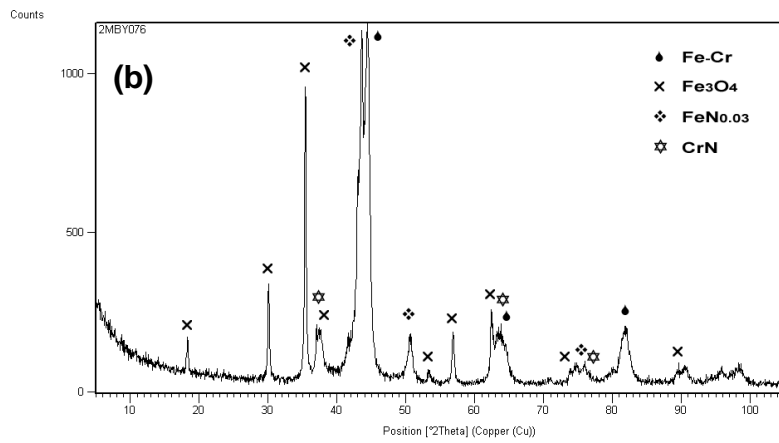
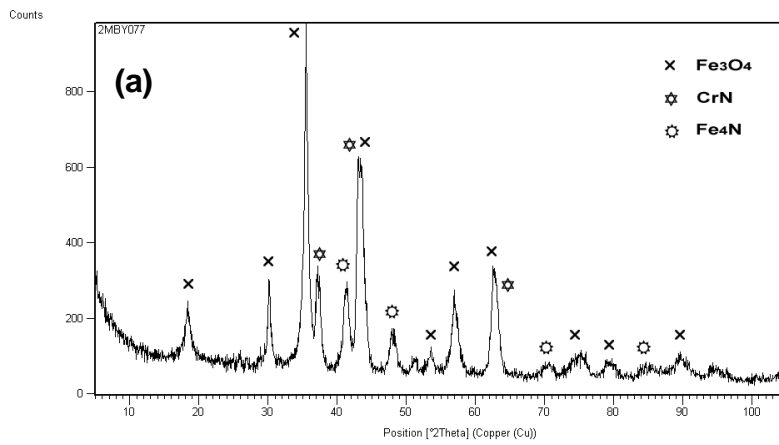
Figura 23. Resultats comparatius de microanàlisi de les diferents mostres.

4.1.4 Difracció de raigs X

La figura 24 mostra els difractograms de les quatre mostres: tant HT-65 com EHT-65 presenten Fe_3O_4 , fet que confirma el que s'havia vist en les imatges de microscòpia òptica. A més, en la HT-65 apareix γ' - Fe_4N , mentre que EHT-65 sembla presentar un nitrur amb molt menys contingut en N. Com que en principi aquests nitrurs de ferro es trobarien a la capa blanca, per sota de la part fosca més externa observada en les figures 12 a i b respectivament, es pot dir que els raigs X han demostrat tenir una penetració suficient per poder-ne detectar aquestes fases.

Per contra, les mostres CR-66 i ECR-66 (Fig. 24 c i d), no presenten òxids de ferro i els pics dels compostos de nitruració s'encavalquen fent difícil la seva identificació, però sembla observar-se la presència en CR-66 de nitrurs de crom. Respecte als nitrurs de ferro, aquí apareixen els dos típics γ' - Fe_4N i ϵ - Fe_3N . També és important fer esment de la presència de Fe- α en la mostra CR-66 i Fe- γ en la mostra ECR-66 (c-330-4).





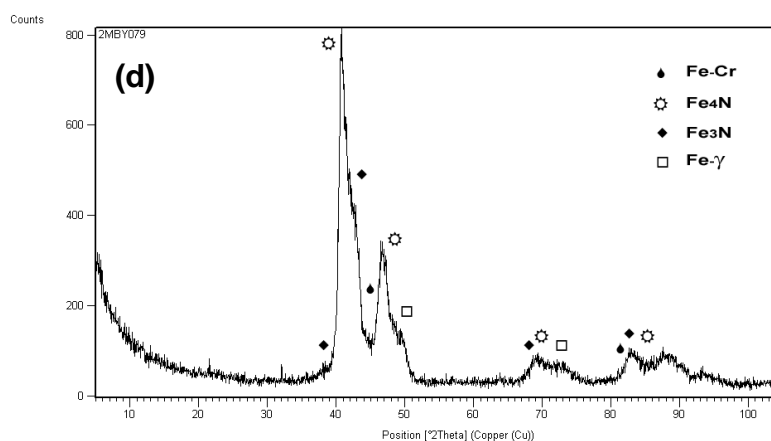
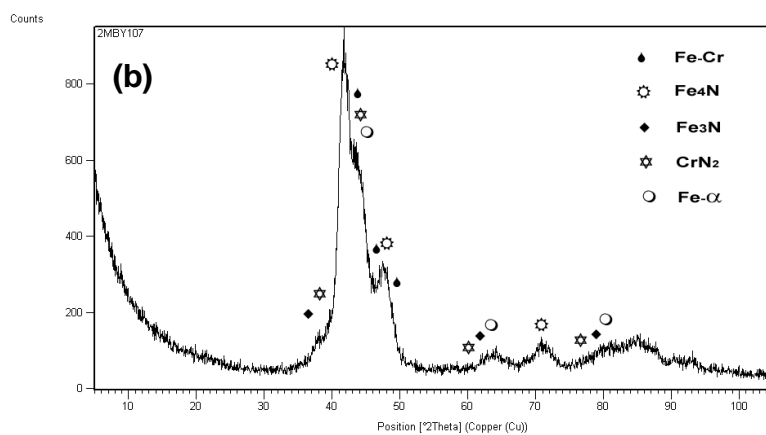
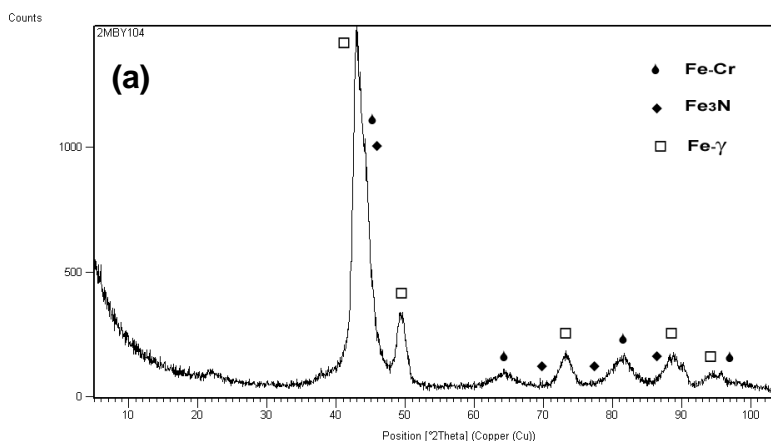


Figura 24. Difractogrames de les mostres carbonitrurades mitjançant el procés TENIFER (a) HT-65 i (b) EHT-65 i, mostres nitrurades per plasma (c) CR-66 i (d) ECR-66.



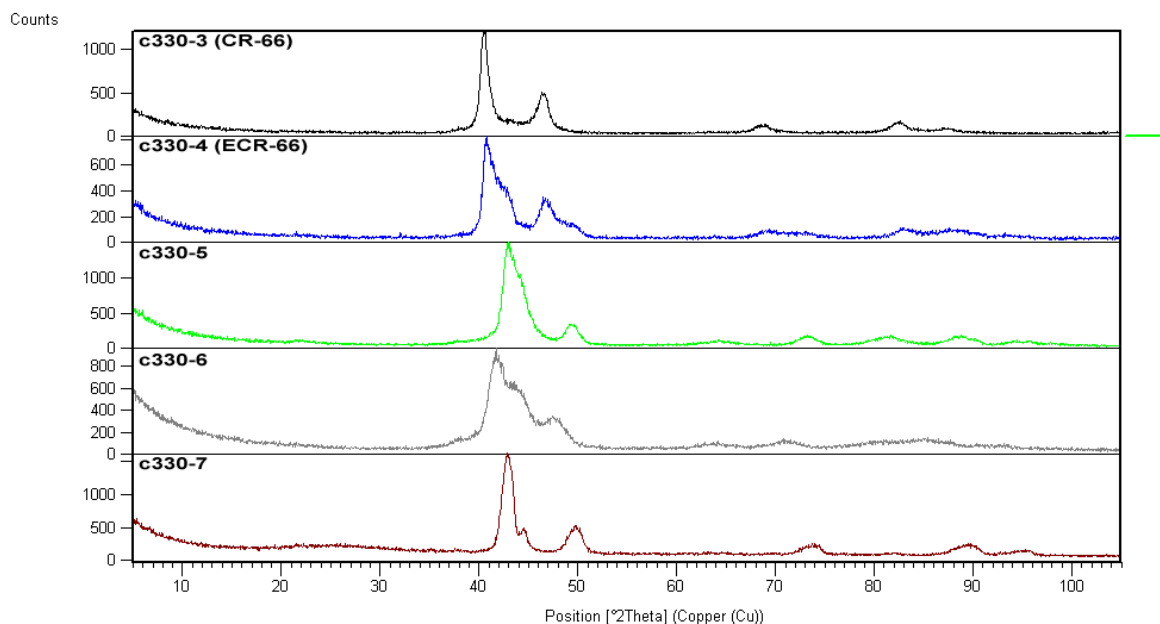
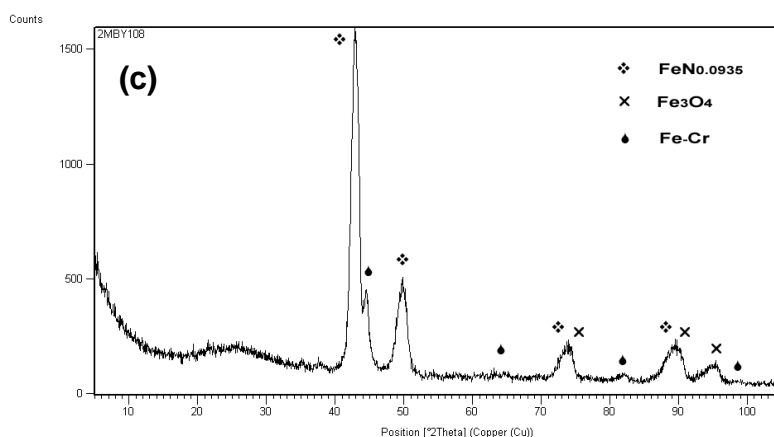


Figura 25. Difractogrames de les mostres nitrurades per plasma modificant els paràmetres (a) C-330-5, (b) c-330-6, (c) c-330-7 i (d) comparació de totes les mostres nitrurades iònicament.

A temps de nitruració més llargs i temperatura més baixa (mostra c-330-5, Fig. 25 a), no s'aprecien diferències significatives respecte c-330-4 però sí un lleuger augment del contingut en Fe- γ . A major polarització (mostra c-330-6, Fig. 25 b) és més notable la presència de nitrur de crom i, sembla que enlloc de Fe- γ , torna a aparèixer Fe- α , a igual que en la mostra CR-66. Finalment, a temps menors i temperatura més alta (mostra c-



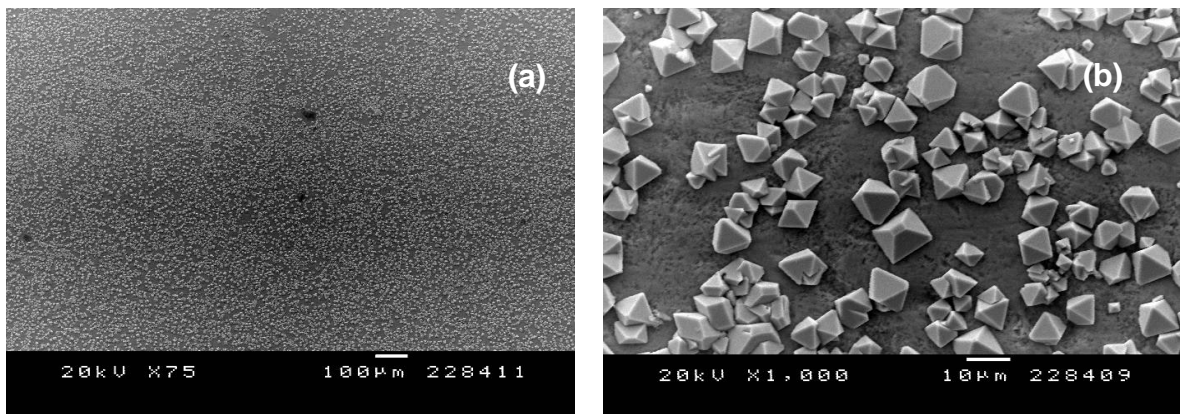
330-7, Fig. 25 c), apareix òxid de ferro i un nitrur de ferro amb un contingut en N molt baix.

4.2. Propietats mecàniques

4.2.1 Control de la qualitat de la capa.

A més de la inspecció visual, un bon mètode per al control de les peces després de la nitruració és la immersió en una solució de sulfat de coure; si estan correctament nitrurades, aquestes no han de ser recobertes de coure.

Per a les mostres no tractades amb el procediment TENIFER no es va observar cap canvi significatiu, però, les mostres que si van ser tractades amb aquest mètode es va observar: una coloració blavosa en HT-65 i, la deposició de coure en EHT-65, en la qual s'aprecia visiblement, adquirint així ràpidament tota la superfície el color típic del coure, donant doncs lloc a una baixa adherència de la capa. La figura 26 mostra per microscòpia electrònica les morfologies en superfície per a aquestes dues mostres comentades.



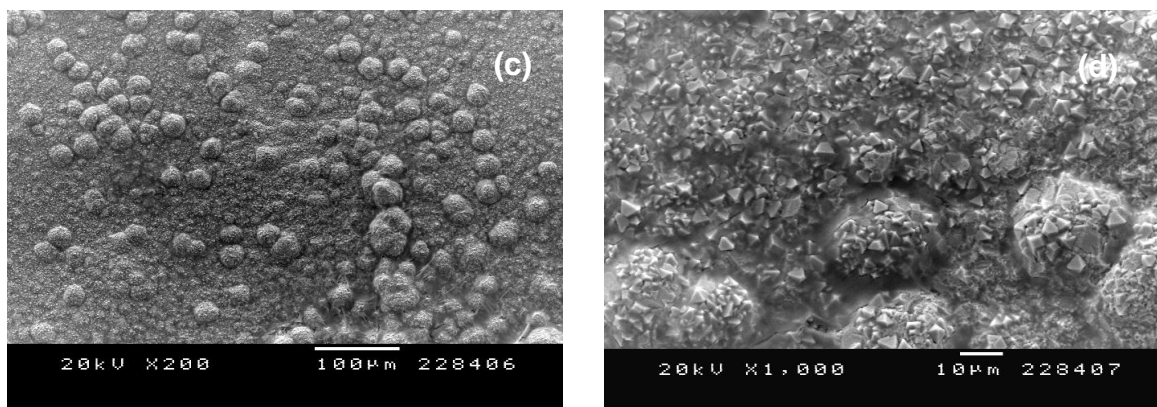


Figura 26. Mostres tractades amb sulfat de coure: (a) HT-65 vista general i (b) en detall i, (c) EHT-65 vista general i (d) en detall.

4.2.2 Duresa

Per avaluar la duresa en superfície, aquesta s'ha realitzat a diferents escales: macro, micro i nanoduresa. Cal tenir en compte que per obtenir unes dades fiables, la profunditat de la indentació ha de ser 1 / 10 del gruix de la capa.

Pel que fa als valors de duresa superficial (taula 6), s'observa que en tots els casos, el tractament TENIFER de la mostra EHT-65 presenta més duresa respecte al HT-65. Entre les dues capes polides de CR-66 i ECR-66, no s'aprecien diferències superficialment; cal dir que, donat que aquestes són les capes de menor espessor, pot ser que la profunditat de la indentació sigui major del que seria ideal perquè l'acer base no influís; en els valors de duresa Rockwell per exemple, aquest efecte és evident. Aquestes mesures no s'han realitzat per a les mostres c-330-5, 6 i 7 a causa de la gran rugositat d'aquestes.

Pel que fa als valors de les seccions transversals (taula 7), tant la micro com la nanoduresa presenten una tendència similar que en superfície: $EHT-65 > HT-65 \approx ECR-66 (c-330-4) \approx CR-66 > ECR-66 (c-330-5) > ECR-66 (c-330-6) > ECR-66 (c-330-7)$, només en el cas de CR-66, li correspon un valor de nanoduresa més elevat que ECR-66 (c-330-4).



Taula 6. Valors de duresa superficial i mòdul de Young.

	Macroduresa		Microduresa		Nanoduresa	
	HRB	Equivalència HV	HV ₃₀₀	HV ₁₀₀	20gf (GPa)	Equivalència aprox. HV
c-330-1 HT-65	79.5-80.5	146	961 ± 83	733 ± 43	11,0 ± 2,7	1100
c-330-2 EHT-65	80-80.7	146-149	1174 ± 103	1103 ± 101	13,0 ± 2,8	1300
c-330-3 CR-66	79-79.7	143-146	581 ± 89	822 ± 43	15,8 ± 0,9	1580
c-330-4 ECR-66	78.5-79	140-143	464 ± 47	823 ± 59	16,6 ± 0,7	1660

La figura 27 mostra es empremtes d'indentació per les capes més gruixudes, les tractades amb TENIFER i, la figura 28 mostra un perfil dels valors de duresa a diferents punts de profunditat respecte la superfície de la capa.

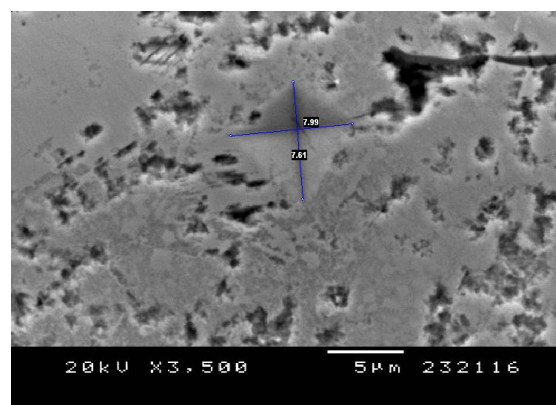
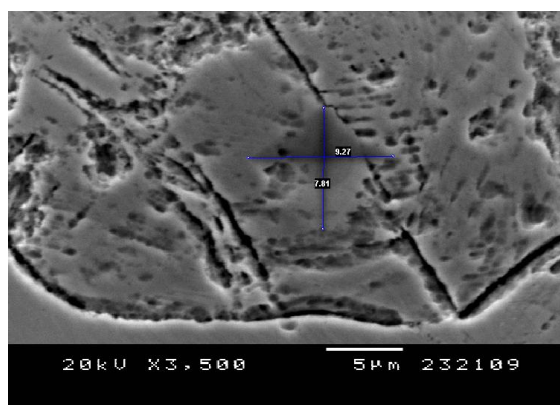


Figura 27. Empremites d'indentació Vickers per les mostres tractades amb TENIFER:

Comparant simplement les mostres tractades per nitruració iònica s'observa que les mostres amb referència CR-66 (c-330-3), ECR-66 (c-330-4) i c-330-5 presenten valors de microduresa molt similars, mentre que l'augment de la polarització (c-330-6) i l'augment de la temperatura (c-330-7), no aporten un augment de la duresa, sinó que més aviat aquesta disminueix.



Taula 7. Valors de duresa transversal

	Microduresa		Nanoduresa	
	HV ₅₀	1gf (GPa)	5gf (GPa)	
c-330-1 (HT-65)	1162 ± 104	-	12.5 ± 1.7	
c-330-2 (EHT-66)	1262 ± 74	-	14.4 ± 2.5	
c-330-3 (CR-66)	1135 ± 97	13.1 ± 0.9	-	
c-330-4 (ECR-66)	1166 ± 130	9.8 ± 1.1	-	
c-330-5 (ECR-66)	1084 ± 185	10.6 ± 0.4	-	
c-330-6 (ECR-66)	714 ± 120	7.2 ± 3.1	-	
c-330-7 (ECR-66)	535 ± 35	4.6 ± 0.3	-	

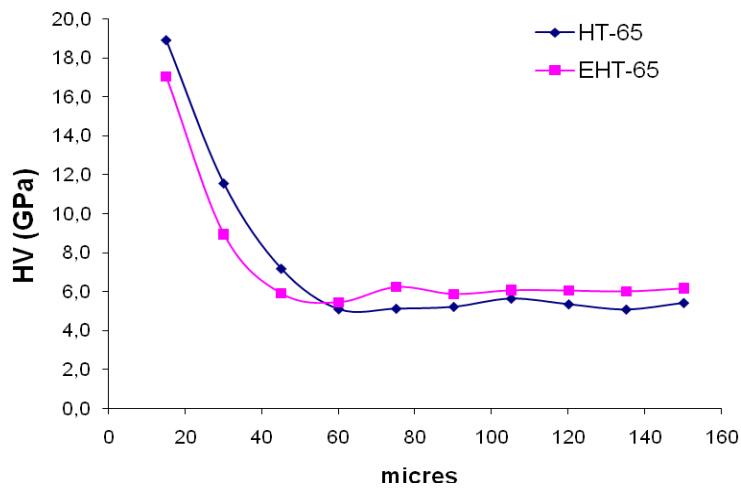


Figura 28. Perfil de dureses de les mostres tractades amb TENIFER.



4.2.3 Resistència al desgast

4.2.3.1 Desgast per lliscament

La figura 29 mostra els valors de coeficient de fricció presos com a mitjana dels darrers 200 m, tal com indica la norma corresponent. Els majors coeficients indiquen que durant l'assaig, el mecanisme de desgast predominant ha estat adhesiu.

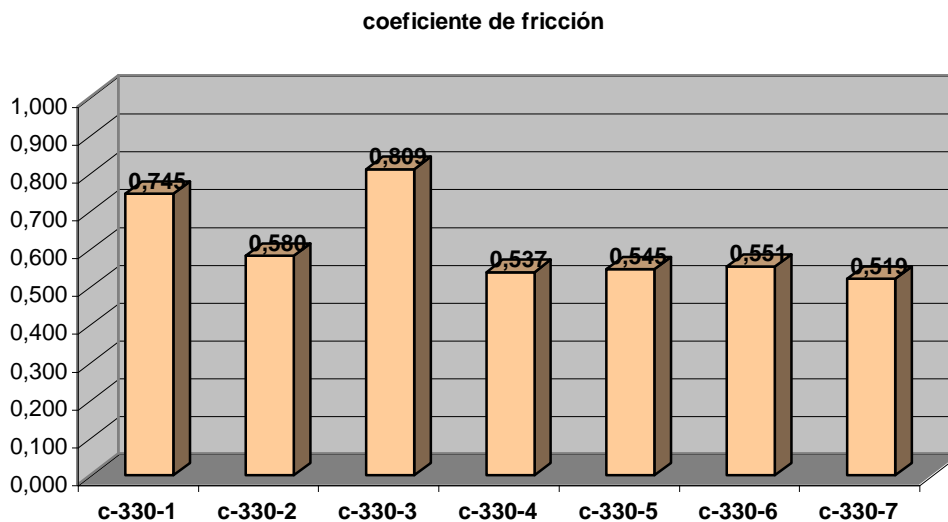


Fig. 29. Valors dels coeficients de fricció en base al valor mig dels últims 200 m.

Modificant els paràmetres de nitruració iònica, no s'observen canvis apreciables en el valor del coeficient de fricció; així doncs, s'ha aconseguit mantenir valors de coeficient de fricció de l'ordre dels obtinguts per la mostra ECR-66 (c-330-4), fet que indica que a la contraproveta li costa menys lliscar per la superfície de la mostra, per la qual cosa el desgast no és tan sever. Aquest fet es pensa que està associat a la formació d'òxids ja que l'observació dels camins de desgast per microscopia electrònica de rastreig i la seva anàlisi per interferometria no va indicar la presència de solc apreciable.

Les figures 30 i 31 mostren els camins de desgast produïts segons els diferents mètodes. D'entre els tractaments produïts variant els paràmetres de nitruració, no es van apreciar diferències significatives.



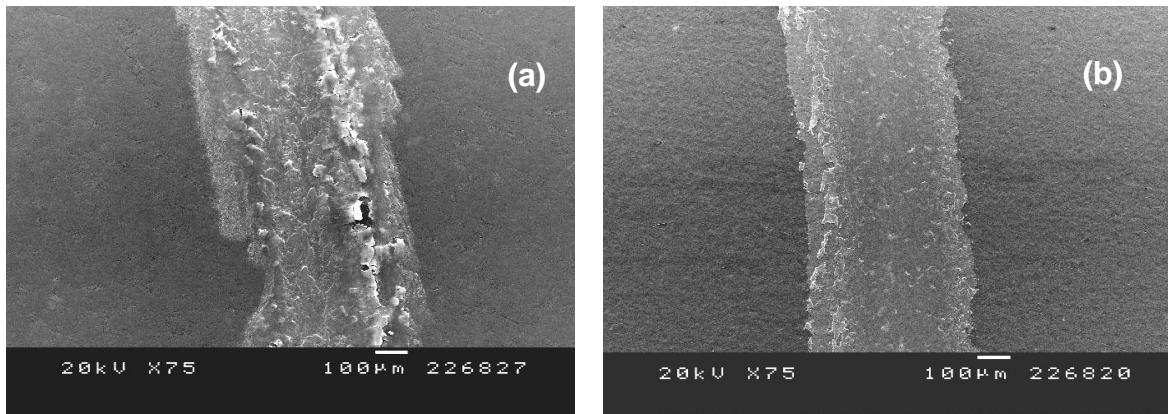


Fig. 30. Imatges dels camins de desgast de les mostres tractades mitjançant el procediment (a) TENIFER (HT-65) i (b) TENIFER modificat (EHT-65).

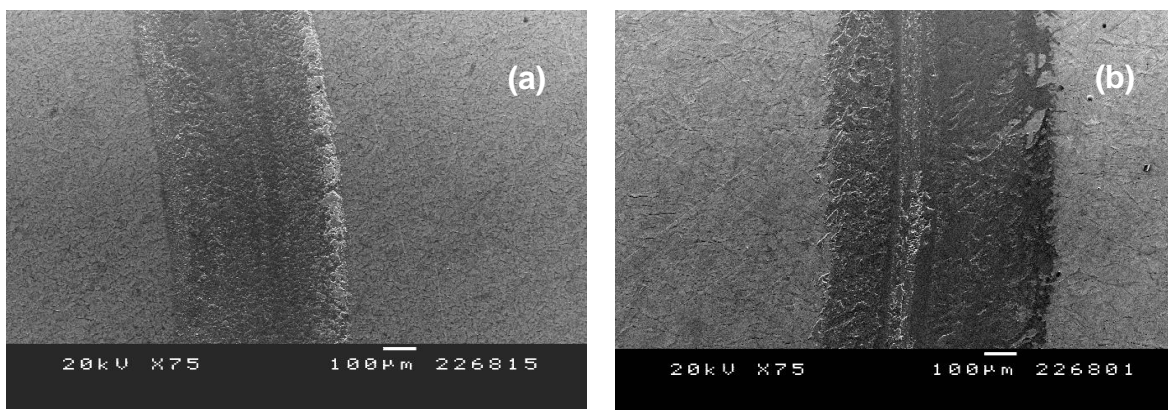


Fig. 31. Imatges dels camins de desgast de les mostres tractades mitjançant el nou forn (a) CR-66 i (b) ECR-66.

4.2.3.2 Desgast abrasiu

Atès que, seguint les condicions sota norma (50N), es produïa un desgast total de la capa tot just després de 10 minuts d'assaig, es van realitzar les mesures a 10N per poder tenir un control de la velocitat de desgast simplement de la capa. La taula 8 mostra les velocitats de desgast abrasiu: la mostra ECR-66 (c-330-4) és la que presenta menor desgast, fet que concorda amb el que sigui una de les més dures. Encara que els valors de duresa entre



EHT-65 i CR-66 semblaven ser prou diferents, en quant a desgast abrasiu no s'il·lustra notablement tal diferència.

De la mateixa manera que en el desgast per lliscament, s'observa que les mostres c-330-5, 6 i 7 presenten velocitats de desgast del mateix ordre.

Taula 8. Velocitats de desgast abrasiu.

mostra	Vel desgast, mm ³ /Nm (10N)
c-330-1 (HT-65)	4.685 10 ⁻⁵
c-330-2 (EHT-66)	3.372 10 ⁻⁵
c-330-3 (CR-66)	3.355 10 ⁻⁵
c-330-4 (ECR-66)	2.410 10 ⁻⁵
c-330-5 (ECR-66)	3,758 10 ⁻⁵
c-330-6 (ECR-66)	3,418 10 ⁻⁵
c-330-7 (ECR-66)	3,348 10 ⁻⁵

4.3. Resistència a la corrosió

4.3.1 Corrosió per boira salina

Les figures 32, 33, 34, 35 i 36 presenten les mostres quan es van treure de l'assaig en boira salina, és a dir, quan es va observar una corrosió apreciable. Dels resultats obtinguts, es pot apreciar que les mostres rugoses són les que van presentar una corrosió prematura, arribant a durar simplement 6h, mentre que les mostres polides resistiren considerablement més temps, excepte en el cas de EHT-65 on, tant la mostra polida com la mostra sense polir van quedar atacades després de 6h d'assaig mostrant picades en la seva superfície. També fer menció de que la mostra HT-65 polida es va treure de la boira salina quan es va observar que la corrosió iniciada a les vores començava a estendre's cap a l'interior, però és important



destacar que, si la corrosió en les vores no hagués estat tan significativa (pot haver estat causa de problemes d'aireig diferencial, etc.), aquesta mostra segurament hagués arribat a resistir molt més ja que en la superfície en si, no es presentaven picades.

En el cas de les mostres CR-66 (c-330-3) i ECR-66 (c-330-4) només s'ha observat un atac prematur en les mostres rugoses, mentre que les polides han arribat fins i tot a resistir més de 1000h; de fet, l'assaig es va considerar per finalitzat en assolir les 1500h.

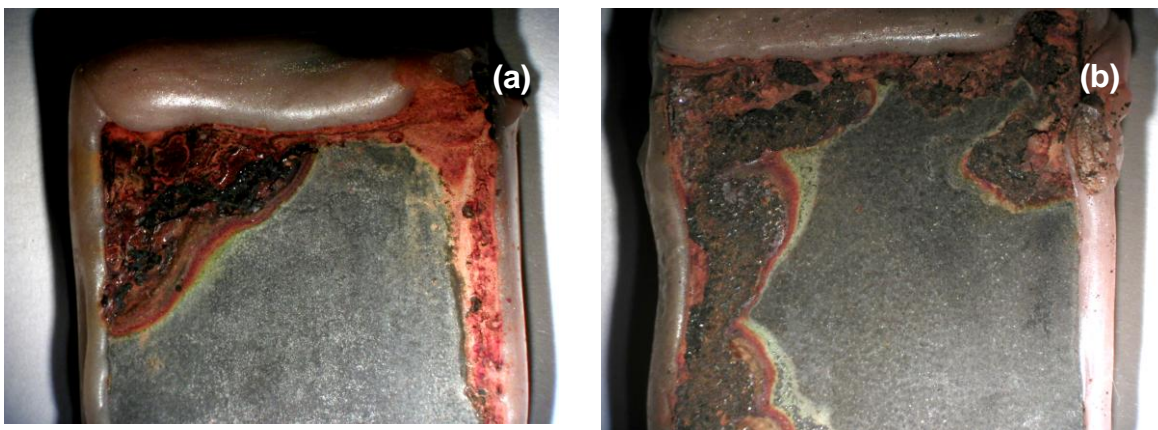


Fig. 32. Imatges de les mostres tractades mitjançant el procediment TENIFER (HT-65) després de ser sotmeses a l'assaig de boira salina: (a) polida – 829.4 h – i, (b) sense polir – 447.3 h –.

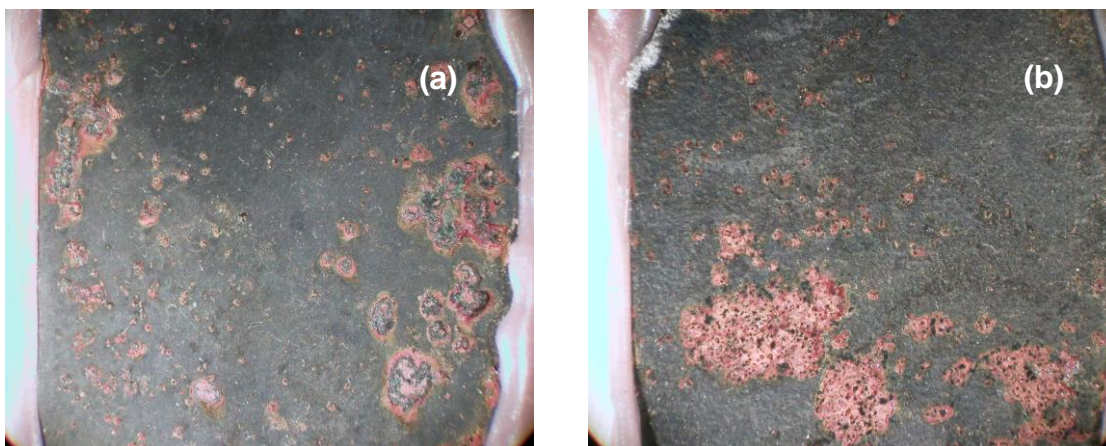


Fig. 33. Imatges de les mostres tractades mitjançant el procediment TENIFER (EHT-65) després de ser sotmeses a l'assaig de boira salina: (a) polida – 6 h – i, (b) sense polir – 6 h –.



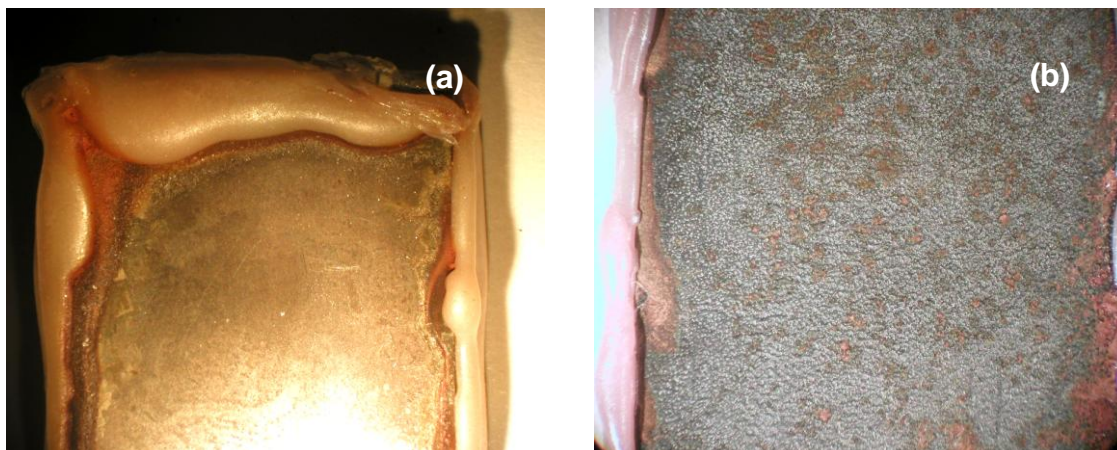


Fig. 34. Imatges de les mostres tractades mitjançant nitruració iònica en el forn convencional (CR-66) després de ser sotmeses a l'assaig de boira salina: (a) polida -1500 h- i, (b) sense polir -6 h-.

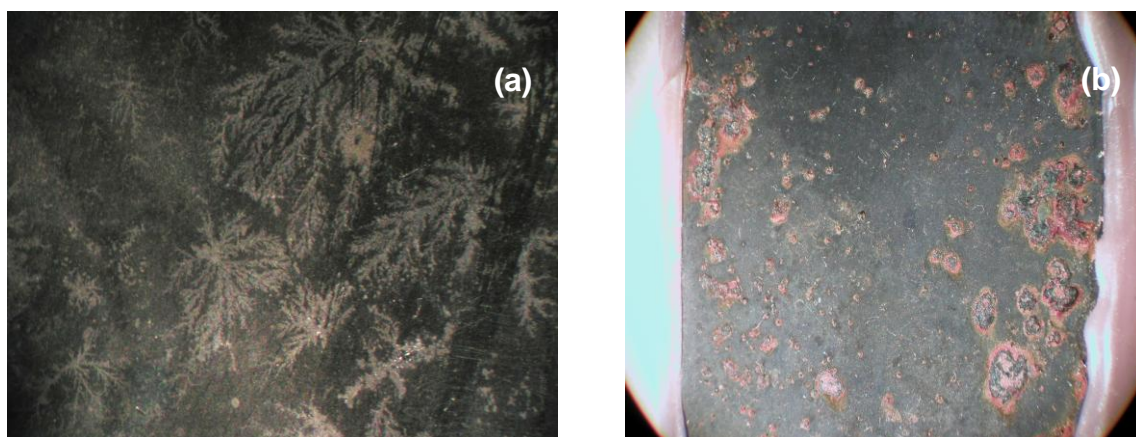


Fig. 35. Imatges de les mostres tractades mitjançant nitruració iònica en el nou forn (ECR-66 c-330-4) després de ser sotmeses a l'assaig de boira salina: (a) polida -1141.5h- i, (b) sense polir -6h-.



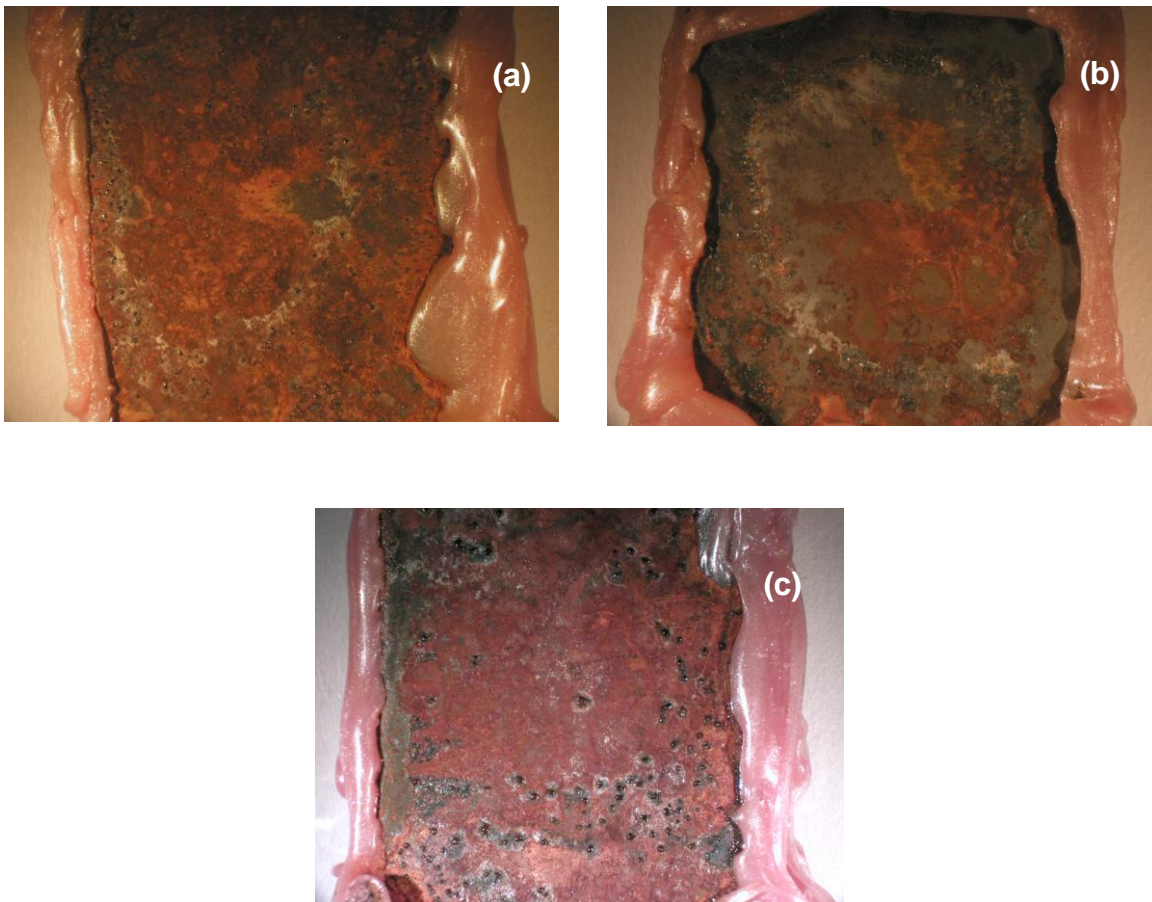


Fig. 36. Imatges de les mostres tractades mitjançant nitruració iònica en el nou forn modificant els paràmetres de temps i temperatura (a) c-330-5, (b) c-330-6 i (c) c-330-7.

En el cas de les mostres obtingudes amb variacions en els paràmetres de nitruració iònica, també van presentar una molt baixa resistència a la corrosió en medi salí; s'observa que després de 16.5h la corrosió ja està molt estesa (Fig. 36), així que fins i tot es podria pensar en un comportament similar al conjunt de primeres mostres sense polir.

4.3.2 Corrosió electroquímica

La resistència a la corrosió també s'ha avaluat electroquímicament (Figs. 37 i 38); pel que fa a les mostres on es compara el procés de nitruració, es van obtenir uns potencials



d'estabilització menors per a les mostres HT-65 i ECR-66 (C-330-4) polides. La resta presentaven potencials molt més negatius, arribant fins i tot a valors de -600mV per ECR-66 (c-330-4) sense polir, fet que indicaria que la capa és poc protectora. Segons aquest assaig, es va concloure en el seu moment que no era molt notable la distinció entre les mostres polides i les no polides, a diferència del que indicava l'assaig de boira salina.

Les mostres c-330-5, c-330-6 i c-330-7 presenten, d'acord amb la figura 38, potencials bastant baixos, indicant així el seu baix poder protector. Part important d'aquest efecte es creu que pot venir associat a la rugositat superficial. Tot considerant aquests potencials com bastant negatius, d'entre ells, s'ha observat que el que presenta major potencial de circuit obert és la mostra nitrurada amb baixa polarització, baixa temperatura i temps llargs (c-330-5).

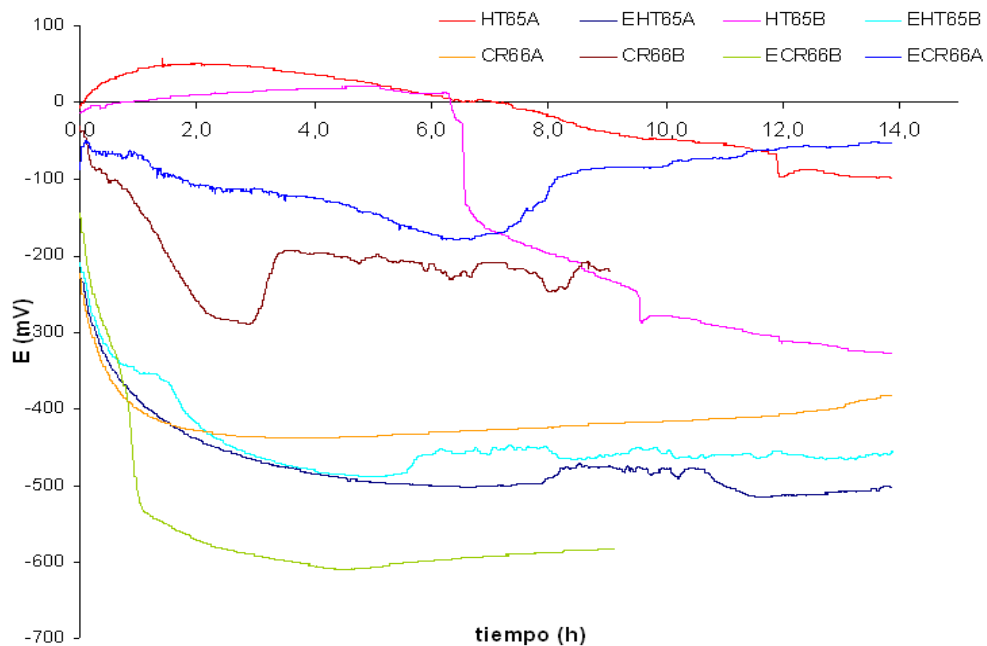


Fig. 37. Potencials de corrosió de circuit obert de les mostres polides i no polides nitrurades amb els diferents tractaments.



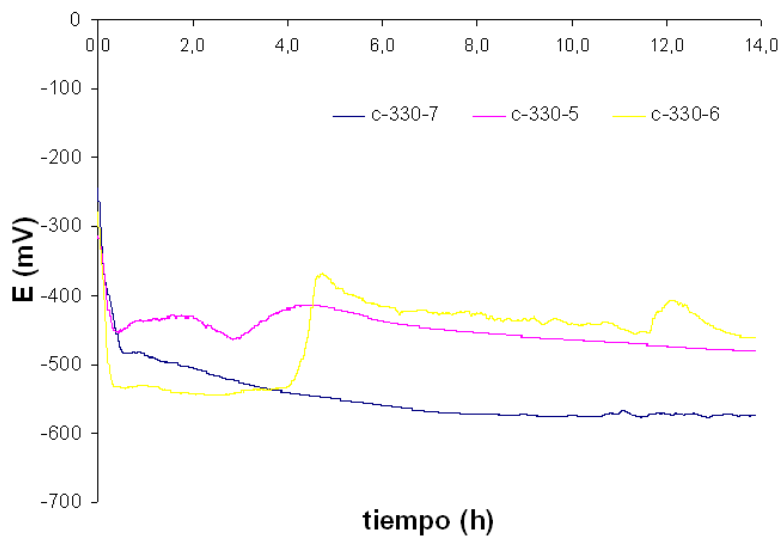


Fig. 38. Potencials de corrosió de circuit obert de les mostres segons els canvis de paràmetres de nitruració.

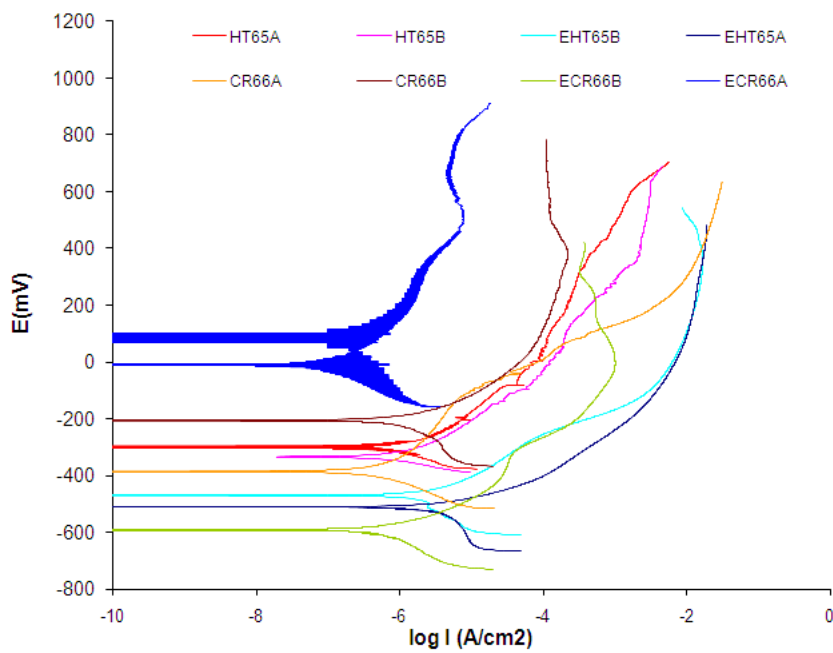


Fig. 39. Corves potenciodinàmiques de les mostres polides i no polides nitrurades amb els diferents tractaments.



Les corbes potenciodinàmiques (Figs. 39 i 40) indiquen valors de densitat de corrent de corrosió aproximadament similars, de manera que tot i que termodinàmicament unes mostres tinguin més tendència a corroir-se que altres, cinèticament tots els processos es donen a velocitats similars. En algunes de les mostres s'aprecia un lleuger comportament de passivació.

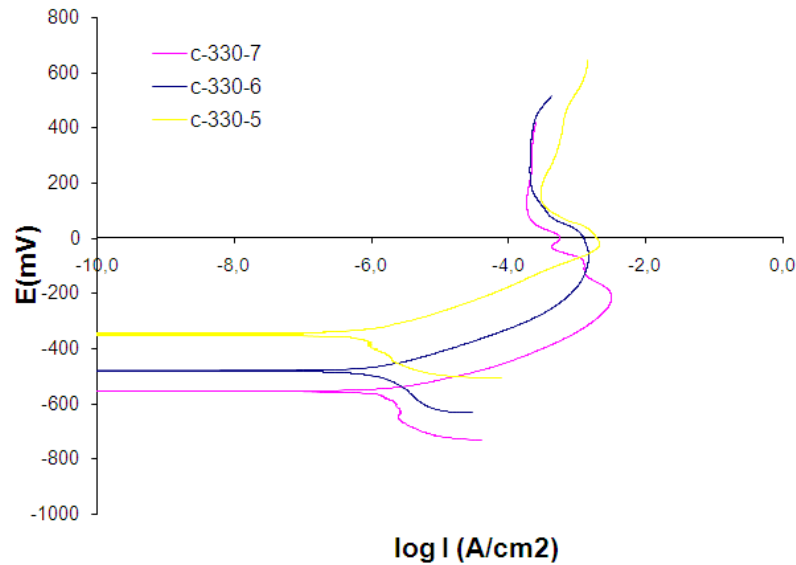


Fig. 40. Corbes potenciodinàmiques de les mostres segons els canvis de paràmetres de nitruració.

4.4. Estudis d'oxidació a temperatures moderades

4.4.1 Caracterització per microscopia electrònica

A petició de l'empresa interessada, es van realitzar uns assaigs d'oxidació de la mostra c-330-5 a 300, 350, 400, 450 i 500 ° C a diferents temps (72, 144 i 240h).

La sèrie de micrografies de la figura 41 a la figura 44 representen l'evolució observada en augmentar aquesta temperatura d'assaig. Es va poder constatar que a 300 i 350 ° C encara s'observa capa, mentre que de 400 a temperatures més altes ja no es distingeix una capa definida; de fet, a 450 i 500 ° C ja es comença a distingir una capa d'òxid superficial.



Per aquest motiu es podria fixar el límit de resistència a temperatura a 350 °C

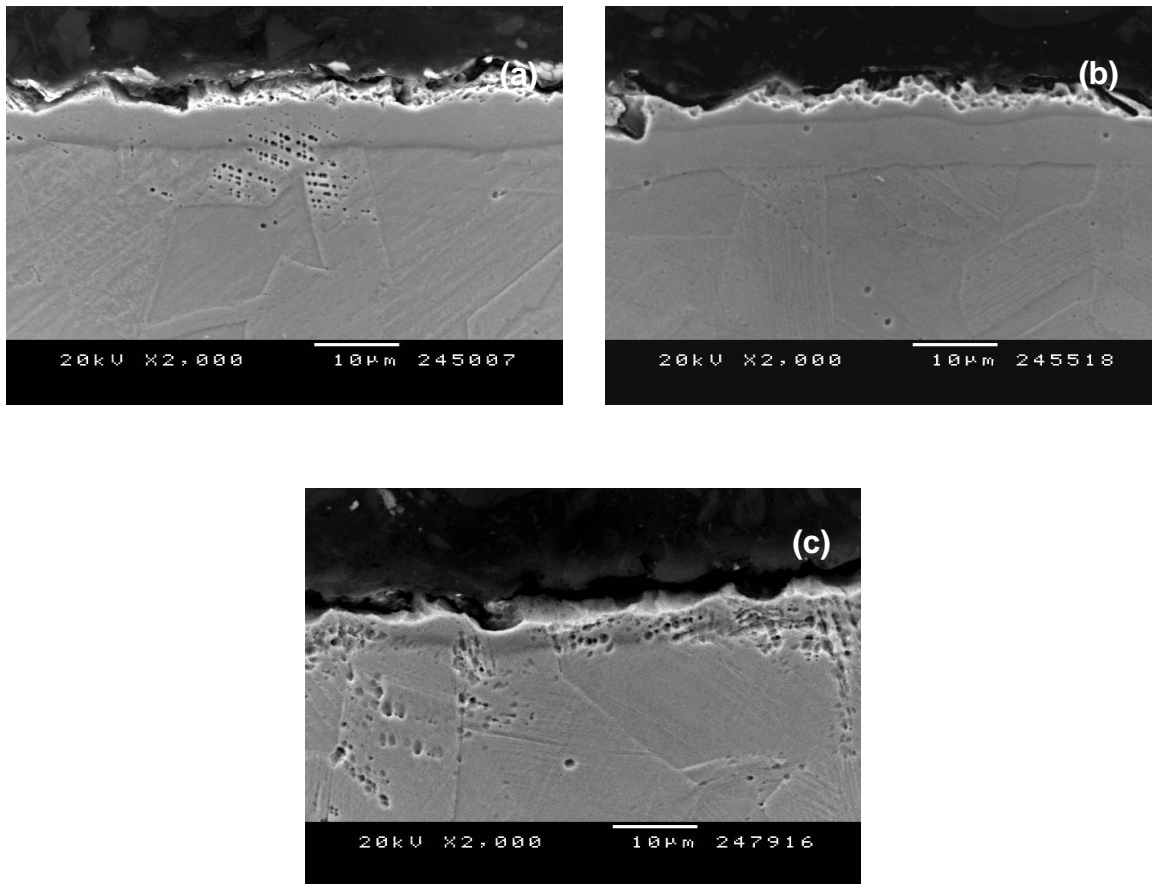
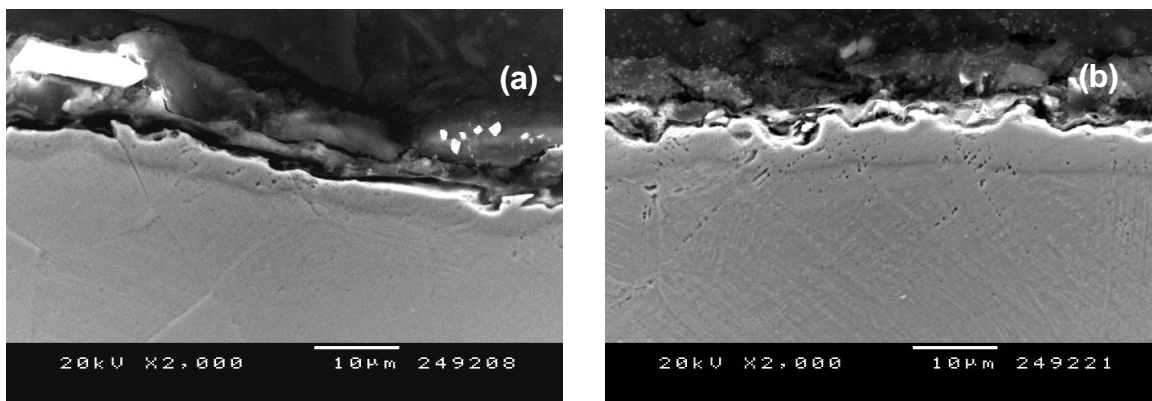


Fig. 41. Seccions transversals de la mostra c-330-5 sotmesa a oxidació a 300°C durant (a) 72h, (b) 144h i (c) 240h.



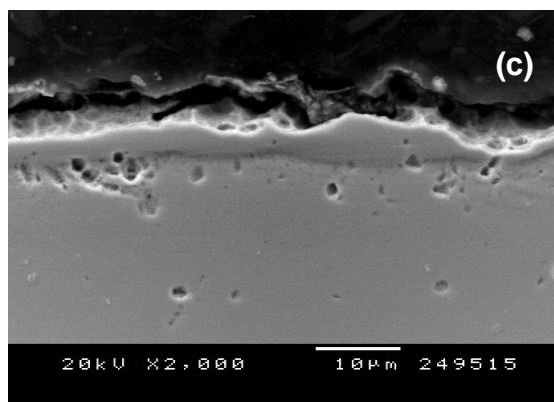


Fig. 42. Seccions transversals de la mostra c-330-5 sotmesa a oxidació a 350°C durant (a) 72h, (b) 144h i (c) 240h.

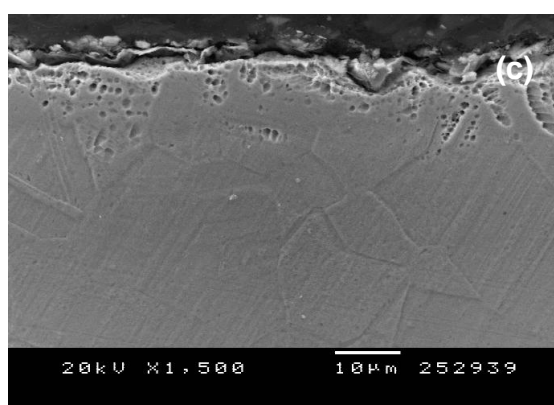
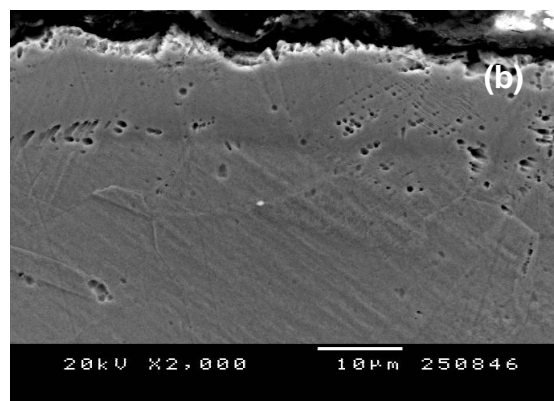
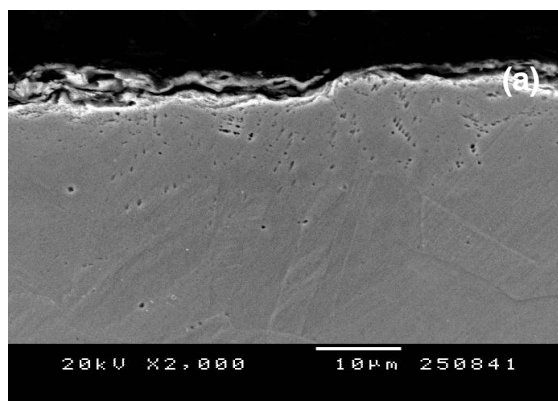


Fig. 43. Seccions transversals de la mostra c-330-5 sotmesa a oxidació a 400°C durant (a) 72h, (b) 144h i (c) 240h.



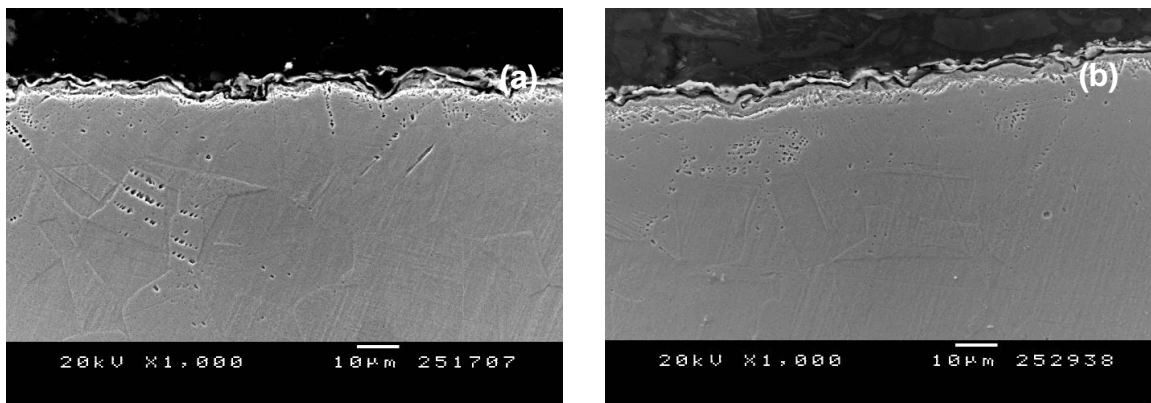


Fig. 44. Seccions transversals de la mostra c-330-5 sotmesa a oxidació a 450°C durant (a) 72h i (b) 144h.

Els gruixos de capa presentats en la taula 9, mostren com ja des de l'assaig a la temperatura de 300 ° C, el gruix ha disminuït considerablement respecte de l'inicial. A 350 ° C, aquest segueix disminuint.

Taula 9. Espessors de capa després dels assajos d'oxidació.

	Espessor de capa (micres)
c-330-5 72h 300°C	5,82
c-330-5 144h 300°C	5,46
c-330-5 240h 300°C	3,88
c-330-5 72h 350°C	4,12
c-330-5 144h 350°C	4,86
c-330-5 240h 350°C	3,42



4.4.2 Difracció de raigs X

D'acord amb els difractogrames obtinguts de les mostres nitrurades, es confirma que a 300 i 350°C encara hi ha capa, és a dir, se'n detecta la presència de nitrurs γ i ε (exemple Fig. 45 a), mentre que a 400°C és més destacable la formació dels òxids de ferro.

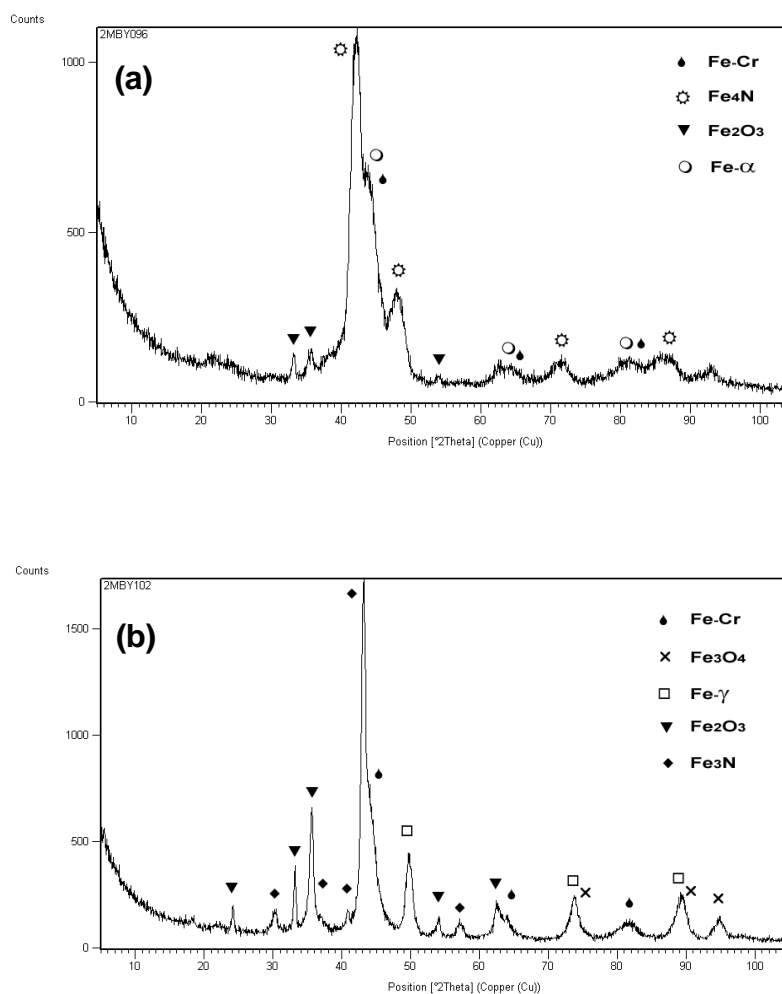


Figura 45. Difractogrames de la mostra c-330-5 nitrurada per plasma sotmesa a oxidació (a) 300°C 72h i (d) 400°C 72h.





5. Discussió dels resultats

La nitruració iònica ofereix una sèrie d'avantatges respecte els altres processos de nitruració: permet realitzar processos a baixes temperatures sent això beneficiós pels acers inoxidable, com és el cas, ja que permet treballar a temperatures menors de 440 °C i evitar la precipitació de nitrurs de crom (CrN, Cr₂N). Un altre avantatge d'aquest tractament respecte a la nitruració convencional prové de l'efecte de *sputtering* durant el tractament assistit per plasma [27]. Aquest efecte produeix una remoció dels contaminants de la superfície i permet una major transferència del N des del plasma al component. En el cas dels acers inoxidable, l'*sputtering* (bombardeig iònic) és fonamental ja que permet eliminar la pel·lícula passiva Cr₂O₃ que es troba a la superfície dels mateixos i permet la transferència de N.

5.1. Caracterització inicial

Les peces nitrurades solen presentar un color gris mate. Quan la superfície nitrurada presenta taques blavoses, evidentment, hi ha hagut entrada d'aire durant l'operació. En aquest aspecte, es pot afirmar que els tractaments s'han realitzat correctament ja que, tal i com s'ha mostrat en les fotografies de les mostres rebudes, aquestes presentaven efectivament una tonalitat gris mate. Al realitzar però, l'assaig per immersió en sulfat de coure, s'ha observat que les mostres tractades pel procediment TENIFER, presentaven una baixa qualitat de la capa.

Un altre aspecte a destacar és l'acabat superficial de les peces; d'aquest cal dir que, donat que les mostres c-330-5, 6 i 7 van ser preparades com la ECR-66 polida (c-330-4-A), s'esperava obtenir valors de rugositat similars a aquesta; en canvi, s'ha observat que no és així, sinó que aquelles presenten valors l'ordre del doble que l'anterior.

En quant a la capa pròpiament dita, en les dues mostres nitrurades mitjançant el procediment TENIFER, s'observa una capa fosca que s'associaria a la presència d'òxids de ferro a causa del tractament en bany oxidant, principalment magnetita (Fe₃O₄), tal i com s'ha confirmat per DRX. En aquesta zona, suposadament, també es troben la major quantitat de nitrurs dels elements aleants. A més, aquesta té una gran importància donat que actua com a barrera contra el desgast per adhesió proporcionant, normalment, un baix coeficient de fricció i, d'on la presència de porositat pot utilitzar-se com element adsorbent de fluids en funció de les prestacions que s'exigeixi. Per altra banda, la zona més clara per sota d'aquesta (capa



blanca), especialment visible en la mostra HT-65, s'associa com una zona més pobre en òxids [28].

La capa de magnetita també actua de barrera, de manera que al formar-se l'òxid, els àtoms de N poden penetrar més cap al substrat. Tot aquest procés afavoreix la transformació $\varepsilon \rightarrow \gamma' + \varepsilon$ en les capes produïdes per nitruració en banys de sals [18, 29].

D'acord amb els estudis de microscopia, en els tractaments de nitruració iònica no sembla observar-se l'anomenada zona de compostos o capa blanca, que és fràgil i sol ser més comú en els tractaments de nitruració gasosa; de totes maneres, el fet d'identificar $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ en alguns dels difractograms impedeix descartar-ne la seva presència. La capa nitrurada doncs, aquí apareix com a continua i uniforme, d'aspecte clar amb algunes zones fosques característiques de la precipitació de Cr_xN , tal i com han revelat els estudis de DRX. La fase més abundant és la $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$.

També és important destacar que, donat que en les imatges de microscopia òptica sembla apreciar-se una capa més fosca externament i que, per difracció de raigs X es detecta austenita, fa indicar que pugui tractar-se del què alguns autors anomenen fase S o d'austenita estesa γ_{N} (sobresaturada en N), però aquest fet ha estat difícil de confirmar. D'acord amb això, diferents treballs sostenen doncs que, en el cas particular de nitruració en acers inoxidable austenítics, entre 310°C i 420°C, la capa nitrurada està formada per una solució sòlida FCC sobresaturada de nitrogen, que és l'anomenada austenita estesa. Aquesta, sol aparèixer quan es duu a terme la nitruració a baixes temperatures [30]; aquest mètode és especialment emprat en la nitruració d'acers inoxidable ja que l'alta temperatura (per sobre de 480°C) emprada en els processos de nitruració comercial provoca la precipitació de CrN, disminuint-ne la resistència a corrosió [31, 32, 33].

Un altre fet que convé explicar és la presència de $\alpha\text{-Fe}$ en la mostra CR-66; se sap que un refredament ràpid després del tractament reté l'estructura, mentre que un refredament lent al forn facilita la descomposició de la fase ε en fase γ' . Aquest fet està d'acord amb el diagrama de fases Fe-N-C (Fig. 46), del qual se'n treu que a la temperatura de nitruració, la fase ε té baix contingut en N i relativament alts continguts en C; aquesta fase és inestable a temperatura ambient i tendeix a descomposar en $\gamma' + \alpha\text{-Fe}$ de forma favorable cinèticament a refredaments lents [16].



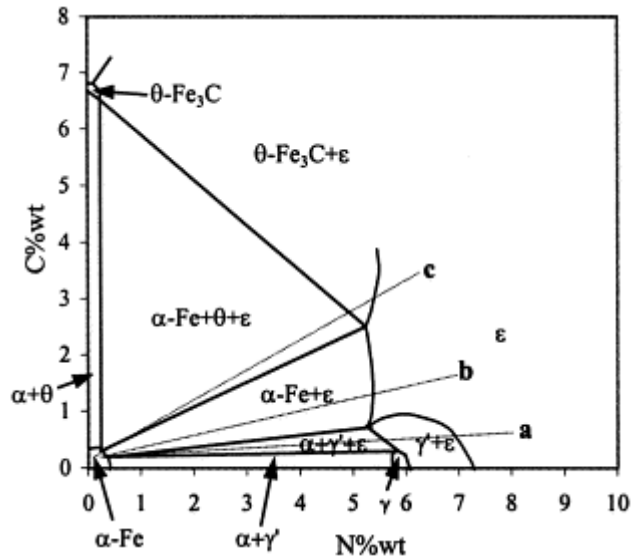


Fig. 46. Diagrama de fases isotèrmic a 570–580°C pel sistema Fe–N–C.

Respecte els espessors de la capa nitrurada, en general, no han de ser exagerats. Atès que l'acer base és el mateix en totes les mostres, el gruix de la capa dependrà de l'atmosfera de nitruració (bany de sals o atmosfera iònica), temps i temperatura del procés. Quan més elevada sigui la temperatura o major el temps, més profunda és la capa obtinguda. Actualment la tendència és de produir capes d'espessors petits, amb la finalitat de baixar la gran fragilitat que presenta, sobretot en el cas dels acers amb elevat percentatge d'Al (1%) i on el mòdul d'elasticitat de la capa és elevada. Capes de nitruració de gran gruix poden ser causa de deformacions i fragilitat prematura. En el present cas, les capes TENIFER tenen un gruix apreciable mentre que el tractament que les pretén substituir, la nitruració iònica, dóna lloc a capes considerablement més primes (solen ser poc profundes a causa de la lentitud de difusió del nitrogen), fet doncs, que pot fer pensar en una major fragilitat.

5.2. Propietats mecàniques

La duresa de la capa és funció de la quantitat i naturalesa dels elements formadors de nitrurs presents en l'acer, mentre que la profunditat de la capa disminueix en augmentar el contingut d'aquests.

L'anàlisi composicional de l'acer base, ha demostrat que, aquest, a més dels elements típics d'una acer inoxidable (Fe, Ni, Cr), conté altres responsables de la formació de nitrurs. En general, els elements formadors de nitrurs són, ordenats per ordre decreixent de la seva



afinitat amb el nitrogen, els següents: alumini, vanadi, titani, crom, molibdè, tungstè i manganès. Els més habituals són Al, Cr, V i Mo.

Dels resultats obtinguts se n'extreu que:

- La modificació realitzada respecte al procés TENIFER original aporta majors dureses de capa.
- Els resultats obtinguts en les mostres CR-66 (c-330-3) i ECR-66 (c-330-4) presenten valors de duresa notablement superiors a les dues primeres mostres, la qual cosa està en consonància amb un dels objectius de la present investigació.
- D'entre CR-66 i ECR-66, el tractament en nou forn de reixa aporta els valors de duresa més elevats segons els resultats de duresa superficial.
- Les modificacions dels paràmetres temps i temperatura no aconsegueixen produir una millora substancial de la duresa de la capa.

Tenint en compte que la duresa de l'acer base és de 219 HV, tant la modificació realitzada respecte al TENIFER estàndard, com l'ús del nou forn, produeixen doncs millores notables. Les mostres de la sèrie CR-66 i ECR-66 (c-330-4) continuen presentant però, uns dels valors més elevats.

La duresa també depèn del temps de nitruració, per això la duresa de la mostra c-330-7 és menor que la c-330-4 i 5. Sol haver-hi un increment en les primeres hores, on s'arriba a un màxim i després disminueix degut al major gruix dels nitrurs precipitats.

La resistència al desgast es deu no només a l'elevada duresa que la capa nitrurada confereix a les peces, sinó a la propietat de retenir-la a temperatures relativament elevades. Les superfícies nitrurades presenten, a més, bones característiques de fricció arribant a disminuir considerablement els coeficients de fricció respecte les peces no tractades [34, 35].

El principal objectiu de nitrurar és produir una capa formada per únicament fase ϵ , amb estructura HCP, que ofereix una resistència superior al rallat [15]. D'acord amb el diagrama Fe-N, en un medi sense mica de C, tal cas no es pot produir a temperatures inferiors a l'eutectoide (590°C). No obstant, d'acord amb el diagrama Fe-N-C proposat per Slycke et al. [36], aquesta fase es pot aconseguir en una atmosfera controlant-hi el contingut en N i C. La incorporació de C no només afavoreix la formació de la fase, sinó que també millora la ductilitat d'aquesta.



El present treball, s'aprecia una disminució del coeficient de fricció de la nitruració iònica respecte la de bany de sals. També el comportament abrasiu millora, essent la mostra ECR-66 (c-330-4), una de les més dures, la més resistent. Tot i que a lliscament no és tan evident, a abrasió aquesta relació ha estat ja molt estudiada i, els llibres s'hi refereixen com la relació d'*Archard* on:

$$Q = \frac{KW}{H}$$
, on Q és el volum total desgastat, W és la càrrega normal, K és una constant addimensional i H és la duresa del material assajat.

5.3. Resistència a la corrosió

Com ja s'ha deixat clar a l'inici d'aquest treball, s'ha intentat combinar la resistència a la corrosió oferta pel substrat amb la resistència al desgast que ofereix el tractament de nitruració ja que, tot i que la resistència a la corrosió per aigua dolça i salada, vapor o atmosferes contaminades per productes de combustió de gas o gasolina, de les capes nitrurades dels acers ordinaris és superior a la d'aquests [29], no és suficient per a l'aplicació requerida. La resistència a la corrosió sol augmentar amb la presència de nitrurs γ' , així com nitrurs i carbonitrurs ϵ .

Comparant els diferents assajos, s'ha demostrat, sobretot en l'exposició a la boira salina, com n'és de crític l'estat superficial de la mostra. En aquest cas ha predominat, entre les mostres no polides, aquest fet i no el mètode de nitruració. En canvi, en les mostres polides sí que s'ha pogut distingir una millora de dita resistència en les mostres nitrurades iònicament, respecte les nitrurades pel mètode TENIFER.

En els assajos electroquímics la tendència ja no s'aprecia tan clarament. No se'n poden treure conclusions estrictes ja que no totes les superfícies no polides presenten els potencials de circuit obert més negatiu i, més aviat, aquest potencial són fluctuants, fet que fa pensar en un atac irregular de la solució salina sobre les mostres. De totes maneres, donat que la presència de magnetita millora la resistència a la corrosió, no és d'estranyar doncs, que la mostra HT-65 A mostri uns valors tan baixos de potencial de corrosió [20]. De totes maneres cal destacar, també com a fet important, que la presència detectada per difracció de raigs X, de nitrurs de crom, no és beneficiosa pel comportament a corrosió ja que impedeix que el Cr estigui disponible per formar òxids protectors.



Més arriscat seria considerar que la poca resistència a la corrosió de les mostres C-330-5, 6 i 7 és degut a una protecció deficient de la capa ja que, tal com s'ha comentat anteriorment, aquestes encara i considerant que estaven igualment polides, presentaven una rugositat significativament superior, per la qual cosa, és difícil determinar si els resultats són producte de la rugositat superficial o bé dels paràmetres de nitruració.

De les corbes potenciomètriques se'n pot extreure la següent informació: la branca catòdica de la representació de Tafel ofereix informació del procés que controla la corrosió. Els processos de control més comuns són el control per activació (velocitat a la qual el material transfereix els seus electrons electroquímica actius al electròlit) i el control per difusió (velocitat a què l'electròlit transfereix els seus electrons electroquímica actius al material). Si un procés està controlat per activació, la densitat de corrent augmenta amb el potencial fins a ser pràcticament lineal a uns 50 mV respecte E_{OC} , mentre que si un procés està controlat per difusió, la densitat de corrent pràcticament no canvia amb el potencial. Quan en un material tenen lloc processos de passivació, la branca anòdica de la representació de Tafel és la que ofereix aquesta informació.

Tal i com han constatat alguns autors [37, 38], la formació de l'austenita estesa o fase S en superfície com a resultat d'una nitruració a baixa temperatura d'acers inoxidable austenífics, aporta millores significatives de la resistència a corrosió respecte la peça sense nitrurar. Altres investigadors han realitzat estudis de corrosió semblants però per acers inoxidable martensífics nitrurats, obtenint com a conclusió general que la nitruració iònica de l'acer en qüestió millora les característiques mecàniques alhora que empitjora el comportament a la corrosió amb respecte a la mostra no nitrurada, possiblement a causa a la precipitació de nitrur de crom; en aquest cas, les corbes de polarització no presenten evidència d'una zona passiva i s'observa un comportament característic de corrosió generalitzada [39].

5.4. Resistència a l'oxidació

En quant al comportament a oxidació s'ha pogut observar que per sobre de 350°C es perd la capa, fet que ja és normal donat que el tractament de nitruració està entorn d'aquesta temperatura i, per tant, es donen processos de difusió que distorsionen els nitrurs prèviament formats. La causa principal és la presència de nitrurs de crom previs, també priva de què es formin òxids de crom passius que puguin impedir la posterior penetració d'oxigen.

Tal i com diuen alguns estudis, en el cas de la nitruració iònica a 450 °C, el procés indueix alguna deformació a la xarxa cristal·lina, donant lloc a una regió superficial amb ràpides vies de difusió a favor del transport del crom i la formació d'una capa densa i protectora rica en



crom. La formació de tal capa seria la que explicaria la major resistència a l'oxidació per sobre de 450°C de mostres nitrurades a 450°C. En canvi, en mostres nitrurades a 500 i 550°C, el crom forma precipitats de nitrurs de crom durant el procés i, la resistència a l'oxidació doncs, és pitjor degut a la formació d'òxids de ferro, molt menys protectors [40, 41, 42].





6. Conclusions

La nitruració iònica suposa un gran avantatge respecte la nitruració gasosa i en bany de sals; respecte la segona, la possibilitat de prescindir de banys cianurats que són altament contaminants, és evident; respecte la nitruració gasosa, tot i la despesa inicial d'instal·lació, evidentment més costosa, les avantatges també són clares, bàsicament no és necessari arribar a temperatures tan altes (fet bastant crític especialment en acers inoxidable), és un procés molt més ràpid i ofereix una major facilitat de controlar l'atmosfera de gasos d'entrada: en nitruració gasosa se sol emprar NH_3 , mentre que en nitruració iònica, s'usen gasos purs N_2 , H_2 , Ar.

D'acord amb els resultats i la discussió realitzada es conclou que:

- i. Hi ha una gran influència amb l'acabat superficial, fet que ja evident en la comparació de mostres polides i no polides. Encara que les mostres obtingudes a través de la modificació de paràmetres de nitruració iònica, se suposa que han estat preparades amb el mateix protocol de treball que les "polides" dels diferents processos, s'ha observat que presentaven rugositats considerablement més grans.

L'acabat superficial que dona el tractament de nitruració pot fer augmentar la rugositat aproximadament de l'ordre de 0.1 Ra; això vol dir, que les diferències tan grans observades en les noves mostres respecte les primeres són degudes al tractament de polit previ a la nitruració. Això és crític ja que, possiblement, les "crestes" de rugositat són punts que es "cremen" més afavorint així potser la formació de nitrurs de crom. D'alguna manera, aquesta nitruració menys homogènia també podria explicar la major facilitat amb què aquestes es van corroir.

- ii. Segons la prova d'immersió en sulfat de coure, la mostra EHT-65 és la que presenta pitjor adherència, essent aquesta també, tant en forma polida com no polida, la que té una pitjor resistència a la corrosió per boira salina i d'entre els potencials de corrosió més negatius en corrosió electroquímica.
- iii. Pel que fa a la duresa, les mostres CR-66 i ECR-66 continuen sent les que presenten dureses més elevades; precisament, un dels objectius que es perseguia amb la modificació dels paràmetres de nitruració era augmentar el gruix de la capa encara que en possible detriment en certa mesura d'aquesta duresa. Tanmateix, s'ha observat que la duresa ha disminuït però els gruixos no han augmentat.
- iv. En general, en referència al comportament a desgast per lliscament, els tractaments per nitruració iònica van aconseguir millorar les velocitats de desgast dels processos



TENIFER, tot i que el TENIFER modificat és millor que el TENIFER estàndard; les mostres c-330-5, 6 i 7 mantenen coeficients de fricció molt similars als de la mostra ECR-66. En canvi, quant a desgast abrasiu, les velocitats de desgast són de l'ordre dels obtinguts per la mostra CR-66, no havent estat possible millorar els resultats de la mostra ECR-66.

- v. El seguiment especial dels resultats d'oxidació de la mostra c-330-5 mostra que el límit de temperatura per al qual encara s'observa capa és de 350 ° C.

En definitiva, és evident que les mostres nitruració iònica, presenten en tots els aspectes millores substancials al procediment TENIFER. A través de la modificació dels paràmetres de nitruració (temperatura, temps i polarització), s'han optimitzat les millors condicions que confereixen la millor relació estructura / propietats a les mostres representatives assajades. Cal tenir molt present que l'acabat superficial és crític.

La mostra tipus que condueix als millors resultats és la referenciada com ECR-66 (c-330-4) de la qual a mode de conclusió general es presenten les seves propietats:

Duresa (HV₅₀)= 1166 ± 130

Velocitat de desgast= 2.410 10⁻⁵ mm³/Nm

Coefficient de fricció = 0.537

Resistència a la corrosió por boira salina > 1140 h

Resistència a la corrosió electroquímica= -52 mV



7. Pressupost

7.1. Cost personal

Personal

	cost (€/h)
operari de laboratori	12
tècnic de microscopia òptica	40
tècnic de microscopia electrònica (SEM)	80
tècnic DRX	40
enginyer responsable projecte	45

Treball de laboratori

	dedicació (h)	cost (€/h)	cost total (€)
preparació de mostres	40	12	480
observació microscopia optica	12	40	480
SEM	15	80	1200
DRX	15	40	600

Desenvolupament del projecte

	dedicació (h)	cost (€/h)	cost total (€)
planificació i supervisió del treball	30	45	1350
anàlisi de resultats	15	45	675
redacció projecte	30	45	1350

7.2. Cost material

Material de laboratori

	quantitat	cost per unitat (€/u)	cost total (€)
Disc SiC de tall	4	30	120
Resina d'embutició	2	60	120
Papers de desbast (granulometria 240, 600 i 1200)	20	5	100
pasta de diamant per polit (6 i 1 micra)	1	120	120



reactiu d'atac (àcid oxàlic 10%)	1	40	40
sacs de sal (boira salina)	1	5	5
bola assaig Ball-on disc	2	5	10
Sac de sorra (rubber wheel)	2	6	12

Material fungible

	cost total (€)
electricitat forns pels assajos d'oxidació	500
ordinadors	100
llibretes, impressió i enquadernació	300

TOTAL PERSONAL: 6135 €

TOTAL MATERIAL: 1427 €

Les dades anteriors fan un cost total 7562 €; el projecte global en si però, s'eleva a una xifra més elevada si es té present el cost del substrat, la mecanització i tractament de les peces, així com els propis assajos que realitza cada empresa, elevant el cost fins aproximadament 20000 €. Caldria també fer un estudi detallat comparatiu de les despeses que involucra la nitruració iònica respecte alternatives com la gasosa i la líquida: (i) ja s'ha comentant i, és evident, que l'inversió inicial en l'equipament és notablement més elevada però, l'equipament auxiliar necessari com els dissociadors d'amoniac (en el cas de nitruració gasosa) no són necessaris, per la qual cosa aquesta despesa es redueix; l'ocupació d'espai també es redueix a un 50%. (ii) Els requeriments energètics són menors degut al menor temps de procés i temperatura; també. L'equip és apagat completament quan no s'utilitza i no es necessita mantenir a temperatures ralenti. (iii) Per altra banda, en quant al cost dels gasos, el consum de gas inert i gas reactiu és negligible. (iv) La manipulació i apilament abans del tractament és similar en tots els processos de nitruració. Tanmateix, l'emascament és més fàcil, i la nitruració iònica no requereix de rentat, trituració per eliminar la capa fràgil, o la manipulació d'altres parts després del tractament; eliminar el rentat, redueix els costos d'eliminació de residus.

Per tant, tot això, juntament amb el menor temps per aconseguir el resultat final i, fins i tot, amb millors propietats, fa que el client queda més satisfet perquè s'augmenta la vida útil de la peça i que, a llarg plaç, el procés pugui arribar a ser més rentable, per la qual cosa.



8. Impacte ambiental

8.1. Nitruració en bany de sals

El principal desavantatge de nitrurar utilitzant banys de sals de cianur és que aquest mètode és altament contaminant per al medi ambient i que, a més, produeix simultàniament la nitrocarburiació de les peces, cosa que no sempre és l'objectiu del tractament.

Els productes d'oxidació en els banys amb contingut de cianur van reduint l'activitat del bany, el qual finalment es converteix en un residu tòxic. Els productes d'oxidació formen un fang perillós que és retirat sovint (en alguns casos diàriament) del fons de la marmita mentre el forn encara està a temperatura de treball en buit. Les marmites o els dispositius de subjecció de la peça que estan en contacte amb els mitjans d'enduriment, pateixen corrosió i han de ser eliminats com a residu perillós cada diversos mesos o cada diversos anys, depenent del servei que realitzin. Existeixen les següents opcions per reduir els residus de banys i marmita de sals [43].

i. Composició del bany

El creixent cost de purificar els efluents amb contingut de cianur ha portat al desenvolupament d'un bany de sals amb baix contingut de cianur per als tractaments de nitrocarburiació. Un procés patentat subministra sofre, nitrogen i, presumiblement, carboni i oxigen a la superfície de materials ferrosos. El procés és excepcional en la mesura que s'incorporen sals de liti a la composició del bany. El cianur es manté a nivells molt baixos: 0.1 a 0.5%. Les espècies de sofre presents en el bany a concentracions de 2 a 10 ppm causen sulfuració simultàniament amb la nitruració.

El procés TENIFER, per exemple, és una nitrocarburiació en bany de sals no contaminants; en aquest també, s'usen polímers orgànics per a la regeneració dels banys. Quan s'empra refredadors en base aigua, el baix nivell de cianur permet una remoció tòxics més fàcil. Alternativament, es pot utilitzar el refredament en un bany de sals de nitrat càustic a una temperatura entre 260 i 424°C per la destrucció del cianur / cianat.

Alguns autors també proposen una nova tecnologia que combina l'ús de sals no contaminants (nitrats) i un sistema de baix cost de concentració de l'energia solar [44].

Els assaigs de nitruració es realitzen introduint les provetes de diferents acers (acers al carboni, acers de nitruració, acers ràpids i acers inoxidables austenífics) en un crisol amb les



sals de KNO_3 en el rang de temperatures 550-600 °C. En aquest rang les sals de nitrat potàssic, mitjançant la seva descomposició, aporten el nitrogen naixent responsable del procés de nitruració.

ii. Neteja de totes les peces col·locades en el bany

Per netejar les peces es pot utilitzar el decapat, la neteja abrasiva amb òxid d'alumini, el revestiment lleuger amb fosfat o un desgreixatge al vapor simple.

iii. Usar una tapa de grafit en un bany de cianur

Per ajudar a mantenir la composició del bany i per allargar la seva vida útil, cal utilitzar una tapa de grafit en la superfície d'un bany de cianur. Els banys descoberts estan exposats al carbonat, que afecta negativament la vida del bany i de la marmita (per una major corrosió). Les tapes de grafit artificial, lliures d'impureses i de sofre, són les millors. Com més gran sigui el contingut de cendres al grafit natural, més impureses introduirà al bany. Per tant, el grafit natural que conté sofre, causa corrosió de les peces.

iv. Assecar completament la peça abans de l'enduriment superficial líquid

La pèrdua de bany a causa de les esquitxades durant el contacte amb la peça de treball s'evitarà si la peça està completament seca. Fins i tot la lleugera quantitat d'humitat que pot dipositar en les peces com a resultat de la humitat atmosfèrica causarà esquitxades en contacte amb la sal fosa.

v. Retirar impureses

La neteja periòdica incrementa la vida útil dels banys de sal fosa. Els carbonats, principal producte d'oxidació, són remoguts fàcilment mitjançant el refredament del bany a 454 °C i permetent que la sal precipitada es sedimenti en el fons de la marmita de sal.



vi. Minimitzar l'arrossegament

Per arrossegament s'entén aquell excés de la substància utilitzada per al bany que s'adhereix a la superfície de la peça i que surt del mig al retirar la peça del bany. L'arrossegament es pot minimitzar implementant les tècniques següents:

- Col·locant reixetes en lloc de safates. Les safates arrossegueuen més mitjà al retreu del bany que les reixetes, fent més difícil drenar l'arrossegament.
- Reduint la velocitat de retirada de les peces i permetent bastant temps per al drenatge. Com més ràpid és retirada una peça del bany, més gran serà l'arrossegament; la peça ha de ser retirada tan lenta i suaument com sigui possible; s'ha de donar prou temps perquè el medi sigui drenat novament al tanc.
- Col·locant adequadament la peça a la reixeta.

vii. Tecnologies alternatives

Es pot utilitzar una sèrie de tecnologies alternatives per minimitzar o eliminar totalment els residus perillosos en la indústria de tractament tèrmic. Aquestes inclouen la nitruració iònica (plasma), la carburació iònica i el tractament tèrmic per inducció.

8.2. Nitruració iònica o per plasma

La nitruració iònica per plasma implica l'ús d'un plasma que contingui nitrogen i carboni a una pressió d'aproximadament 500 Pa. A diferència de la nitruració per bany de sals convencional i la nitruració gasosa, on les espècies actives de nitrogen i carboni són generades a través de descomposició tèrmica i reaccions químiques en el medi de tractament, la nitruració iònica implica diverses reaccions físiques en el plasma i en la superfície del component, inclosos els de ionització, l'activació, la col·lisió, la transferència de càrrega, el bombardeig d'ions i *sputtering*. El procés de plasma, per tant, ofereix diferents beneficis ambientalment i de transferència de massa respecte la nitruració gasosa convencional. Aquests són els que s'inclouen a continuació [16]:

- Absència de fums tòxics o residus produïts;



- Sense risc d'explosió;
- Sense brutícia significativa, soroll, ni contaminació tèrmica
- Menor temps de procés
- Menor energia consumida
- Menor consum de gas

El principal impuls per aquesta tècnica ha estat el poc dany sobre el medi ambient. Per il·lustrar això, a la figura 47 es comparen les emissions dels efluents gasosos en els processos de nitruració convencionals de gas i plasma. Es pot observar que el consum de gasos en el procés de plasma és de 10 vegades menor que en el procés de gasós. Si bé, l'emissió de gasos tòxics com el NO_x i NO_2 és 500-5000 vegades inferior en el procés de plasma.

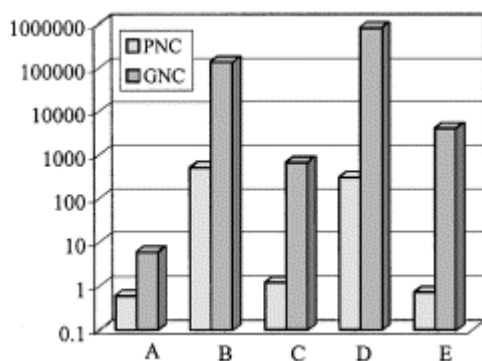


Fig. 47. Comparació de les emissions produïdes en els processos de nitruració per plasma (PNC) i nitruració gasosa (GNC): (a) quantitat de gas utilitzat, m^3/h ; (b) emissió total de carboni, mg/m^3 ; (c) emissió total de NO_x , mg/h ; (d) velocitat de sortida dels residus de carboni que porta el gas, mg/h ; (e) velocitat de sortida del NO_2 residual, mg/h .



Agraïments

Voldria agrair al Prof Guilemany l'oportunitat de fer el projecte final de carrera en el seu grup, així com a les dues empreses, la productora de vàlvules i la de tractament de superfícies, per la col·laboració mostrada en tot moment.

Finalment agrair a la meva mare i els meus avis el suport incondicional mostrat en tot moment.





Bibliografia

- [1] COFRÉ Guerra, Pablo. Válvulas. FASTPACK Pipping Products. Boletín Técnico. Diciembre 1999.
- [2] <http://www.geocities.com/MadisonAvenue/6883/trabajos/1valvulas/valvulas98>
- [3] <http://www.antidesgast.com/spanish/valvulas.htm>
- [4] [http://www.swagelok.com/downloads/webcatalogs/article-selecting the hight Valve for Your Application.pdf](http://www.swagelok.com/downloads/webcatalogs/article-selecting%20the%20right%20Valve%20for%20Your%20Application.pdf)
- [5] SCRIVANI A., IANELLI S., ROSSI A., GROPETTI R., CASADEI F., RIZZI G.; *A contribution to the surface analysis and characterization of HVOF coatings for petrochemical application*, Wear, Vol. 250, 2001, p. 107-113.
- [6] <http://www.swagelok.com.mx/downloads/webcatalogs/MS-01-146.pdf>
- [7] <http://www.monografias.com/trabajos11/valvus/valvus.shtml>
- [8] http://www.schubert-salzer.es/control_ceramica.htm
- [9] PECOSKIE R. P., PARKER D. W. *Coatings. Protect Severe-service Ball Valves*. Advanced Materials & Processes. Vol 144 (1), 1993, p. 22-25.
- [10] http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/tesis/Ingenie/calderon_c_j/Contenido.htm
- [11] PIE, D. *Ion nitriding basics*. Advanced Materials & Processes, Vol. , 2004, p. 41-43.
- [12] PYE D., *Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing*, ASM International, 2003, ISBN: 0-87170-791-8.



- [13] http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2005/2363/pdf/T_Liapina_thesis.pdf
- [14] <http://www.grupttc.com/treballs/tratermat95.pdf>
- [15] HOPPE S., Fundamentals and applications of the combination of plasma nitrocarburizing and oxidizing, *Surface and Coatings Technology*. Vol. 98, 1998, p. 1199–1204.
- [16] BELL T., SUN Y., SUHADI A., Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburizing, *Vacuum*. Vol. 59 (1), 2000, p. 14-23.
- [17] ZLATANOVIC M., POPOVIC N., BOGDANOV Z., ZLATANOVIC S., Pulsed plasma-oxidation of nitrided steel samples. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 174 –175, 2003, p. 1220–1224.
- [18] ZLATANOVIC M., POPOVIC N., BOGDANOV Z., ZLATANOVIC S., Plasma post oxidation of nitrocarburized hot work steel samples, *Surface and Coatings Technology*. Vol. 177 –178, 2004, p. 277–283.
- [19] <http://www.p2pays.org/ref/10/09037.pdf>
- [20] BORGIOLO F., GALVANETTO E., FOSSATI A., BACCI T, Glow-discharge nitriding and post-oxidising treatments of AISI H11 steel. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 162, 2002, p. 61–66.
- [21] Metallography and Microstructures of Case-Hardening Steel. ASM International Handbook Vol. 9 - *Metallography and Microstructures*. 2004, p. 627-641.
- [22] Standard test method for Microindentation Hardness of Materials. ASTM E384-07, Book of Standards 03.01. ASTM International, 2007.



- [23] Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. ASTM G99-03, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.
- [24] Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus. ASTM G65-00, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.
- [25] Standard Test Methods for Water-Soluble Chlorides Present as Admixtures in Graded Aggregate Road Mixes. ASTM D-1411-04, Book of Standards 03.01. ASTM International, 2004.
- [26] Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. ASTM B-117-07. Book of Standards 03.02. ASTM International, 2007.
- [27] CORENGIA P. A., EGIDI D., QUINTEIRO M. O., ALVES Jr. C., Efecto del sputtering cleaning en la nitruración iónica de aceros inoxidables martensíticos, 4º Jornadas de Desarrollo e Innovación, 2002.
- [28] VIVAS F., VIZCAINO S., MIGUEL J. M., GUILMANY J. M., La nitruración TENIFER TF-1 como proceso actualizado a las nuevas exigencias de elementos motrices. VIII Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie, 2000, p. 273-281.
- [29] MARUŠIĆ K., OTMAČIĆ H., LANDEK D., CAJNER F., STUPNIŠEK-LISAC E., Modification of carbon steel surface by the Tenifer® process of nitrocarburizing and post-oxidation, Vol. 201, 2006, p. 3415-3421.
- [30] FEWELL M.P., MITCHELL D.R.G., PRIEST J.M., SHORT K.T., COLLINS G.A., The nature of expanded austenite. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 131, 2000, p. 300–306.



- [31] BALDWIN M. J., FEWELL M. P., HAYDON S. C., KUMAR S., COLLINS G. A., SHORT K. T., TENDYS J., Rf-plasma nitriding of stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 98, 1998, p. 1187–1191.
- [32] FEWELL M.P., PRIEST J.M., BALDWIN M.J., COLLINS G.A., SHORT K.T., Nitriding at low temperature. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 131, 2000, p. 284–290.
- [33] CZERWIEC T., RENEVIER N., MICHEL H., Low-temperature plasma-assisted nitriding. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 131, 2000, p. 267–277.
- [34] De Las HERAS E., WALTHER F., P. A. CORENGIA, QUINTEIRO M. O., CABO A., BRÜHL S., SOMMADOSSI S., Fricción y desgaste de un acero inoxidable austenítico AISI 316L nitrurado por plasma. 5º Jornadas de Desarrollo e Innovación, 2004.
- [35] De Las HERAS E., WALTHER F., P. A. CORENGIA, QUINTEIRO M. O., CABO A., BRÜHL S., SOMMADOSSI S., Comportamiento tribológico de un acero inoxidable austenítico AISI 316L nitrurado por plasma dc-pulsado. CONGRESO CONAMET / SAM 2004.
- [36] SLYCKE J., SPROGE L., AGREN J., *Scandinavian Journal of Metallurgy* Vol. 17 (3), 1988, p. 122-126.
- [37] GUITAR M.A., DUARTE M., MONTERO D., SUAREZ S., BRÜHL S. P., CIMETTA, CHARADIA R., Comportamiento frente al desgaste y corrosión de un acero inoxidable AISI 304 nitrurado por plasma, Jornadas SAM / CONAMET / Simposio Materia 2003.
- [38] DEARNLEY P. A., ALDRICH-SMITH G., Corrosion-wear mechanisms of hard coated austenitic 316L stainless steels, *Wear*, Vol. 256, 2004, p. 491-499.



- [39] CORENGIA P., EGIDI D., QUINTEIRO M., YBARRA G., MOINA C., CABO A., Comportamiento frente a la corrosión de aceros nitrurados por plasma. 4º Jornadas de Desarrollo e Innovación, 2002.
- [40] ATAPOUR M., ASHRAFIZADEH F., Tribology and cyclic oxidation behavior of plasma nitrided valve steel, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202, 2008, p. 4922–4929.
- [41] ISSARTEL C., BUSCAIL H., CAUDRON E., CUEFF R., RIFFARD F., Nitridation effect on the oxidation of a austenitic stainless steel AISI 304 at 900 °C, *Applied Surface Science*, Vol. 225, 2004, p. 14-20.
- [42] ISSARTEL C., BUSCAIL H., CAUDRON E., CUEFF R., RIFFARD F., PERRIER S., Influence of nitridation on the oxidation of a 304 steel at 800 °C, *Corrosion Science*, Vol. 46, 2004, p. 2191-2201.
- [43] <http://www.bvsde.ops-oms.org/cdrom-repi86/fulltexts/eswww/fulltext/epa/meta/metaca33.html>
- [44] HERRANZ G., GARCÍA D., RODRÍGUEZ G.P., Nitruración en sales de nitrato de aleaciones férricas con energía solar concentrada, X Congreso Nacional de Materiales (Donostia - San Sebastián, 18-20 Junio 2008).

