

**ESTUDIO DEL ACERO INOXIDABLE 17-4PH NITRURADO A PLASMA A BAJA
TEMPERATURA, USANDO LA TECNOLOGÍA DE TELA ACTIVA**

SHARYS IVONN VARELA LARROTTA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2016**

**ESTUDIO DEL ACERO INOXIDABLE 17-4PH NITRURADO A PLASMA A BAJA
TEMPERATURA, USANDO LA TECNOLOGÍA DE TELA ACTIVA**

SHARYS IVONN VARELA LARROTTA

**Trabajo de grado, presentado como requisito para optar al título de Ingeniero
Metalúrgico**

**Director de la UIS:
MAURICIO RINCÓN ORTIZ
Ingeniero Metalúrgico, Ph.D**

**Co.Director: POLI-USP:
ANDRÉ PAULO TSCHIPTSCHIN
Ingeniero Metalúrgico, Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2016**

Dedico este trabajo a mi madre
Blanca Larrotta, ella es toda mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios por todas las bendiciones en mi vida.

A mis Padres Blanca Isabel Larrotta y Jaime Varela, mis hermanas Angie Varela y Laura Varela por el apoyo constante en mi vida y durante el tiempo en Brasil.

Al Profesor Dr. André Paulo Tschiptschin por la orientación, dedicación, paciencia y principalmente por los consejos y grandes aportes para mi crecimiento personal.

Al Profesor Dr. Mauricio Rincón Ortiz por sus valiosos aportes, ayuda, consejos y por ser un ejemplo a seguir.

Al Dr. Carlos Pinedo y Amanda de Angelis Vitoi por la preparación de las muestras nitruradas y por los valiosos aportes en este trabajo.

A César Andrés Reina L. por su apoyo contante, consejos y cariño.

A mi amigo Guilherme Faria Silva y Arthur Seiji Nishikawa por su colaboración en cada test realizado, por los aportes en este trabajo y por su amistad.

A mis amigos: Juan Reina, Adriano Almeida, Luís Varela, Mario González, Elmer Mamani, Dany Centeno, Marcelo Rojas, Fabio do Nascimento y Rafael de Moura por su amistad y compañía durante este tiempo.

A los técnicos de la Escuela de metalúrgica de la POLI-USP, especialmente a Antônio Lívio da Silva Nunez, José Veríssimo Silva dos Santos e Rafael Maia.

A los profesores del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la UIS por formarme académicamente, especialmente a los profesores Elcy María Córdoba Tuta y Afranio Antonio Cardona Granados.

Al Departamento de Relaciones Exteriores de la UIS por el programa de movilidad estudiantil, especialmente Johanna Inés Delgado y Isabel Cristina Gómez.

Al Departamento de Relaciones Internacionales de la Universidad de São Paulo (USP) por aceptarme en su Universidad.

A toda mi familia y a todas las personas que me han apoyado en toda mi vida, muchas gracias.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	
1. OBJETIVOS	21
1.1. OBJETIVO GENERAL	21
1.1.1 Objetivos Específicos	21
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	22
2.1 ACERO INOXIDABLE ENDURECIDO POR PRECIPITACIÓN 17-4PH	22
2.2 NITRURACIÓN POR PLASMA	23
2.2.1 Nitruración por plasma con tela activa	26
2.3 NITRURACIÓN POR PLASMA DEL ACERO 17-4PH	28
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	32
3.2 MATERIAL	32

3.3	TRATAMIENTOS TÉRMICOS Y DE NITRURACIÓN A PLASMA	32
3.4	ANÁLISIS METALOGRAFICO DE LAS SUPERFICIES NITRURADAS	38
3.5	ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	38
3.6	ENSAYO DE MICRODUREZA Y PROFUNDIDAD DE NITRURACIÓN	39
3.7	DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE NITRÓGENO	41
3.8	ENSAYO DE ESCLEROMETRIA LINEAL INSTRUMENTADA	41
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4.1	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUTURAL	43
4.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	49

4.3	ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL Y PROFUNDIDAD DE LA CAPA	53
4.4	DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE NITRÓGENO	57
4.5	ESCLEROMETRIA LINEAL INSTRUMENTADA	61
4.5.1	Esclerometria lineal instrumentada- Partida Solubilizado + ASPN	61
4.5.2	Esclerometria lineal instrumentada-Partida Solubilizado e Envejecida+ ASPN	63
4.5.3	Esclerometria lineal instrumentada- Partida Solubilizado + Envejecido + DCPN	64
5.	CONCLUSIONES	68
5.1	SOBRE LA NITRURACIÓN A PLASMA CON TELA ACTIVA ASPN	68

5.2	SOBRE LA NITRURACIÓN A PLASMA SIN TELA ACTIVA DCPN	69
6.	RECOMENDACIONES	70
	CITAS	71
	BIBLIOGRAFIA	74

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Composición química del acero inoxidable 17-4PH.....	23
Tabla 2 Tratamiento térmico recomendado por la ASM para el acero 17-4PH.....	24
Tabla 3 Propiedades obtenidas por Nitruración a plasma (DCPN) a 600 Pa/4h para el acero 17-4 PH.....	29
Tabla 4 Composición química del acero 17-4PH.....	32
Tabla 5 Tratamientos térmicos y de nitruración usados en este trabajo	33
Tabla 6 Programa utilizado en el tratamiento de nitruración.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Ubicación de una muestra en un sistema (a) DCPN y (b) ASPN.....	26
Figura 2 Mecanismo de nitruración de los procesos (a) DCPN y (b) ASPN.	27
Figura 3 Diagrama de flujo de la metodología experimental seguida	31
Figura 4 Posición de las muestras cortadas transversalmente en la baquelita.....	33
Figura 5 (a) Reactor de la plasma Metal SA-Luxemburgo y (b) Posicionamiento de las muestras en el reactor.....	34
Figura 6 Reactor de Nitruración a plasma- Eltropuls. Empresa Heat Tech.....	35
Figura 7 (a) Tela fabricada en Brasil y (b) Tela activa con plasma observada por la escotilla del reactor	36
Figura 8 Montaje técnica con tela activa (a) Aislamiento de la mesa, (b) montaje del termopar, (c) posicionamiento de las muestras y (d) Ubicación de la tela.	37
Figura 9 a) Levantamiento del perfil de dureza en el acero 17-4PH envejecido+ ASPN y (b) Criterio NHT "Nitriding hardness depth", norma DIN50190-3,1979 [26]	40
Figura 11 Superficie del acero 17-4PH después de la nitruración a plasma. Sin ataque, efecto de revelo causado por la deformación de martensita expandida. ...	43
Figura 12 Superficie Nitrurada desde el borde hasta el centro, Aumentos 50x.	44
Figura 13 Sección transversal del acero 17-4PH nitrurado con tela activa (ASPN)	46
Figura 14 MO de la sección transversal del acero 17-4PH nitrurado a plasma sin tela activa, DCPN, (a) medio radio y (b) Borde.....	49

Figura 15 Sección transversal del acero 17-4PH nitrurado sin tela activa (a) Borde – 5.000X, (b) centro-5.000X y (c) Borde-50.000X.....	50
Figura 16 Resultados de EDS de las grietas intergranulares en la capa nitrurada sin tela activa.	51
Figura 17 Difractograma del acero 17-4PH Nitrurado a plasma.	52
Figura 18 Dureza del sustrato antes y después de la nitruración	54
Figura 19 Dureza superficial HV 0.05 a lo largo del diámetro de las muestras nitruradas.	54
Figura 20 Perfil de microdureza del acero 17-4PH Solubilizado+ASPN en función de la profundidad.	55
Figura 21 Perfil de microdureza del acero 17-4PH Solubilizado y Envejecido +ASPN en función de la profundidad.....	56
Figura 22 Perfil de microdureza del acero 17-4PH Solubilizado y Envejecido +DCPN en función de la profundidad.....	56
Figura 23 Perfil de nitrógeno del acero 17-4PH Solubilizado y Envejecido +DCPN en función de la profundidad.....	57
Figura 24 Perfil de nitrógeno del acero 17-4PH nitrurado a plasma (ASPN) en función de la profundidad.....	58
Figura 25 Simulación Termodinámica usando Thermo-Calc con el motivo de evaluar el efecto del Cu en la actividad del N disuelto en la martensita.	61
Figura 26 Esclerometria lineal instrumentada- Partida Solubilizado + ASPN	62
Figura 27 (a) Aparición de la primera grieta;(b) Formación de grietas paralelas después de la primera grieta- Partida Solubilizado + ASPN.....	63

Figura 28 Esclerometria lineal instrumentada- Solubilizado + Envejecido + ASPN	63
Figura 29 (a) Aparición de la primera grieta;(b) Formación de grietas paralelas después de la primera grieta.....	64
Figura 30 Esclerometria lineal instrumentada-Solubilizado y Envejecido + DCPN	65
Figura 31 Final del rayado del ensayo. Centro de la muestra.....	66
Figura 32 Formación de grietas paralelas después de la primera grieta	67

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
ASPN	Pulsed Plasma Active Screen; Nitruración por plasma con tela activa
BCC	Estructura Cúbica de cuerpo centrado
FCC	Estructura Cúbica centrada en las caras
DCPN	Nitruración por plasma convencional sin tela activa
DC	Corriente continua
DRX	Difracción de rayos X
HV	Dureza Vickers
Ms	Temperatura de inicio de la transformación martensítica
MO	Microscopio óptico
MEV	Microscopio Electrónico de barradura
NHT	Critério Nitriding hardness depth
WDSX	Espectrometría WDS de rayos-X
GDOES	Glow discharge optical emission spectroscopy

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Martensita
γ_N	Fase-S o Austenita expandida
α'_N	Martensita Expandida
γ'	Nitruro de hierro Fe_4N
ε	Nitruro de hierro $Fe_{2-3}N$
ξ	Nitruro de hierro Fe_2N
T	Temperatura ($^{\circ}K$ o $^{\circ}C$)
t	Tempo (s)
Lc_1	Carga crítica de falla

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DEL ACERO INOXIDABLE 17-4PH NITRURADO A PLASMA A BAJA TEMPERATURA, USANDO LA TECNOLOGÍA DE TELA ACTIVA*

AUTOR: SHARYS IVONN VARELA LARROTTA**

PALABRAS CLAVE: Nitruración a plasma sin tela activa (DCPN), Nitruración a plasma con tela activa (ASPN), Solubilización, Envejecido, Martensita Expandida- α'_N , Nitruros de hierro γ' -Fe₄N y Nitruro de Cromo Cr₂N.

DESCRIPCIÓN: Esta investigación caracterizó muestras del acero 17-4PH nitruradas a plasma a una temperatura de 400°C usando el tratamiento a plasma pulsado sin tela activa (DCPN) y con tela activa (ASPN). Siendo así estudiadas la nitruración con tela activa con la matriz en dos condiciones de partida diferente: solamente solubilizada, y solubilizada más envejecida. La propuesta de la nitruración a baja temperatura es evitar la precipitación de nitruros que disminuyen la resistencia a la corrosión del acero, en paralelo la propuesta de la técnica con tela activa es evitar los defectos de borde originados por la nitruración sin tela activa.

Para su evaluación fue realizada la caracterización microestructural antes y después de la nitruración utilizando técnicas como microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), medidas de microdureza, difracción de rayos-X, determinación del porcentaje de nitrógeno en función de la distancia a la superficie de la muestra por espectrometría WDS de rayos- X, determinación de la carga crítica de falla y coeficiente de fricción por medio de ensayo de esclerometría lineal instrumentada.

Los resultados mostraron que el tratamiento de nitruración con tela activa formó una capa nitrurada homogénea de espesor $\sim 7.5 \mu\text{m}$ y constituida por martensita expandida- α'_N para las dos condiciones de partida diferente. Sin embargo, la muestra solamente solubilizada presentó menor dureza y porcentaje de nitrógeno en la capa nitrurada en comparación con la muestra envejecida. Esa diferencia en el contenido de nitrógeno puede ser atribuida al efecto del Cu en la actividad de N, debido a que el Cu está disuelto en la matriz martensítica del acero solubilizado. Para la nitruración sin tela activa se formó una capa nitrurada no homogénea constituida por martensita expandida- α'_N , nitruros de hierro γ' -Fe₄N y nitruro de cromo Cr₂N.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico- Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directores : André Paulo Tschiptschin y Mauricio Rincón Ortiz

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF STAINLESS STEEL 17-4PH PLASMA NITRIDED AT LOW TEMPERATURE, USING TECHNOLOGY OF ACTIVE SCREEN.

AUTHOR: SHARYS IVONN VARELA LARROTTA

KEYWORDS: DC pulsed plasma nitriding (DCPN); Active screen plasma nitriding (ASPN); Solution treatment, precipitation hardening, Expanded martensite- α'_N ; Nitrides (γ' -Fe₄N and Cr₂N).

DESCRIPTION: This work aimed the characterization of samples of 17-4PH steel plasma nitrided at low temperature 400 °C using a conventional DC pulsed plasma source (DCPN) and by a new nitriding route so called Active Screen Plasma Nitriding (ASPN). Two initial conditions for the bulk steel were assessed: a solution treated condition and the combination of solubilization + precipitation hardening (PH) treatments. The concept of plasma nitriding at low temperatures has been conceived in order to avoid the precipitation of nitrides, which in turn impairs the corrosion resistance of the nitrided case. Additionally, the purpose of the active screen route is to avoid border effects that lead to formation of an inhomogeneous layer along the sample's surface.

The characterization of the samples — before and after the nitriding treatments — were performed using optical and electronic microscopy, X-ray diffraction, Vickers microhardness and wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDS), the later for determination of nitrogen content profiles. The micromechanical properties of the produced cases were also characterized by means of instrumented linear sclerometry, providing their critical failure loads and friction coefficients.

Results showed that the nitriding treatment with active screen produced homogeneous nitrided cases of about 7.5 μm consisting of expanded martensite α'_N for both start conditions. However, the nitrided case produced on the sample previously solution treated only provided lower values of hardness and nitrogen content in comparison to the PH sample. It was found that this difference could be explained due to the effect of copper on the chemical activity of nitrogen in the alloy. On other hand, in the DCPN nitrided samples it was observed the formation of an inhomogeneous case constituted of α'_N and iron and chromium nitrides, γ' -Fe₄N and Cr₂N, respectively.

*Degree Work

**Physicochemical Engineering Faculty, School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Directors: PhD. André Paulo Tschiptschin professor at POLI-USP and PhD. Mauricio Rincón Ortiz professor at UIS.

INTRODUCCIÓN

Antiguamente, uno de los mayores problemas del acero era que se corroía cuando era expuesto en ambientes húmedos, disminuyendo así su vida útil. Al inicio del siglo XX, varios investigadores descubrieron que la adición de cromo, en una cantidad mayor que 10% inhibía la formación de óxido de hierro en el acero; dado que el cromo posibilita la formación de una capa pasiva fina de óxido de cromo muy estable sobre la superficie, resistente a la corrosión [1,2].

Los aceros inoxidable martensíticos presentan buenas propiedades mecánicas, pero menor resistencia a la corrosión, y lo inverso ocurre con los aceros inoxidable ferríticos y austeníticos que presentan una mejor resistencia a la corrosión pero menor resistencia mecánica. Por tanto, hubo la necesidad de diseñar aceros que presentarán una combinación de propiedades inoxidable con alta resistencia mecánica y capacidad de trabajar a altas temperaturas; Hoy en día son conocidos como aceros inoxidable endurecidos por precipitación (PH), presentan buena ductilidad y tenacidad dependiendo del tratamiento térmico [1,2].

Sin embargo, en aplicaciones como los “*risers*” utilizados en la industria petrolera submarina “*offshore*”, el acero 17-4PH ha presentado un serio problema debido al deterioro por desgaste por la acción de partículas abrasivas, por tanto es necesario un tratamiento de endurecimiento superficial, que brinde una capa superficial homogénea con elevada dureza, resistencia al desgaste y que no disminuya la resistencia a la corrosión [3]. Durante los últimos años, diferentes investigadores han realizado tratamientos de nitruración a plasma a baja temperatura (<450°C) tanto en aceros inoxidable como en aceros austeníticos, indicando obtener capas nitruradas sin nitruros de cromo. De acuerdo con SUN y BELL [4] el acero AISI 316 después de nitruración a plasma obtuvo un aumento en

la dureza y una mejora en su resistencia al desgaste, así mismo no presento nitruros de cromo en la capa nitrurada [4].

La Fase-S fue presentada por primera vez por Zhang e Bell (1985) [5], se formó en el acero AISI 316 después de ser nitrurado a plasma a 400°C, se señaló que era una fase con alta dureza (700 HV0,05) y resistencia a la corrosión. En el año 1986 esta misma fase fue producida en el acero AISI 304 por el investigador Ichii [6]. La martensita expandida fue presentada por Kim en el año 2003 [7], se formó en el acero AISI 420 nitrurado a plasma 400 °C en un tratamiento que usa inducción electromagnética por radio de frecuencia para ionizar el gas, se señaló que era una fase con valores de dureza altos. En los últimos años, diferentes autores como MANOVA 2005 [8]; LI y BELL, T 2006[9]; XI, LIU, DONG, 2008[10] han señalado la formación de esta fase en aceros inoxidable martensíticos.

La presente investigación pretende caracterizar muestras del acero 17-4PH nitruradas a plasma a una temperatura de 400°C/ 20 horas usando el tratamiento a plasma sin tela activa (DCPN) y con tela activa (ASPN). Siendo así estudiadas la nitruración con tela activa con la matriz en dos condiciones de partida diferente: solamente solubilizada, y solubilizada más envejecida. La propuesta de la nitruración a baja temperatura es evitar la precipitación de nitruros que disminuyen la resistencia a la corrosión del acero, en paralelo la propuesta de la técnica con tela activa es evitar los defectos de borde originados por la nitruración sin tela activa. Para su evaluación fue realizada la caracterización microestructural antes y después de la nitruración utilizando técnicas como microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), microdureza, difracción de rayos-X, determinación del porcentaje de nitrógeno en función de la distancia a la superficie de la muestra por espectrometría WDS de rayos- X, determinación de la carga crítica de falla y coeficiente de fricción por medio de ensayo de esclerometría lineal instrumentada.

Esta investigación es la segunda versión traducida al español del trabajo de graduación presentado a la Escola Politécnica Universidade de São Paulo-Brasil, titulado “ESTUDO DO AÇO 17-4PH NITRETADO A PLASMA EM BAIXA TEMPERATURA, USANDO A TECNOLOGIA DE TELA ATIVA”.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la adición de nitrógeno en la microestructura del acero inoxidable 17-4PH, usando tratamiento termoquímico de nitruración a plasma sin tela activa y con tela activa a baja temperatura.

1.1.1 Objetivos específicos

- ❖ Comparar la microestructura obtenida en la nitruración a plasma con tela activa partiendo con una matriz en dos condiciones distintas: solamente solubilizada, y solubilizada más envejecida.
- ❖ Caracterizar química y microestructuralmente el acero 17-4PH, nitrurado a plasma sin y con tela activa.
- ❖ Evaluar la profundidad de nitruración, dureza y el contenido de nitrógeno a lo largo de la capa nitrurada.
- ❖ Determinar la carga crítica de falla y coeficiente de fricción por medio del ensayo esclerometría lineal instrumentada de las muestras nitruradas a plasma con y sin tela activa.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 ACERO INOXIDABLE ENDURECIDO POR PRECIPITACIÓN 17-4PH

La tabla 1 presenta la composición química del acero inoxidable 17-4PH, contiene cerca de 3% en peso de Cu adicionado para la precipitación de cobre en la matriz martensítica, siendo de gran interés para muchas industrias debido a su combinación de propiedades de elevada resistencia, elevada dureza y resistencia a la corrosión [11].

Tabla 1 Composición química del acero inoxidable 17-4PH

	C*	Mn*	Si*	Cr	Ni	P*	S*	Cu	Nb
17-4PH	0.07	1.00	1.00	15.0-17.5	3.0-5.0	0.04	0.03	3.0-5.0	0.15-0.45

*Valores Máximos

Fuente: Standard Specification for Age-Hardening Stainless Steel Forgings: ASM A705/A705M – 95,” vol. 86, no. Reapproved, pp. 10–11, 2012 [12].

En estos aceros, después del tratamiento de solubilización, la transformación martensítica substancialmente se completa en la temperatura ambiente, ya que la temperatura de inicio de transformación martensítica M_s se encuentra entre 130-250°C. En seguida un tratamiento de envejecimiento cerca de 400-550°C produce endurecimiento por precipitación. El tratamiento térmico recomendado por la ASM, es mostrado en la tabla 2 [1, 13].

Tabla 2 Tratamiento térmico recomendado por la ASM para el acero 17-4PH

ACERO INOXIDABLE 17-4PH	
Tratamiento térmico	Especificación
1.Homogeneización	T°=1174± 25 °C, 2 h + 30 min por 25 mm
2.Solubilización	T°=1040± 15 °C, 30 min + 30 min por 25 mm
3.Enfriamiento	Por debajo de 30°C
4.Endurecimiento por precipitación	480± 5 °C,1 h. 1310 MPa ; 620± 5 °C,4 h. 930 MPa

Fuente: A. V. Giraldo, Tecnología del tratamiento térmico de los metales, 2nd ed. 2009, página 585 [1].

La precipitación en el acero 17-4PH comienza con la formación de precipitados finos, coherentes, ricos en cobre; después de envejecimiento a 400°C los precipitados fcc-Cu sufren engrosamiento (*coarsening*) pasando a presentar interfaces incoherentes. Como la concentración de Cr en el acero inoxidable 17-4PH es de aproximadamente 15-17.5% en peso, ocurre una reacción espinoidal; en que la solución sólida martensítica se descompone en una fase α rica en Fe y otra fase α' rica en Cr [11]. Esto ocurre para temperaturas de envejecimiento debajo de 450°C. El sistema Fe-Cr es de gran importancia para los materiales de ingeniería, porque cuando la fase (α') es precipitada por descomposición espinoidal, ocurre fragilización por envejecimiento alrededor de 474°C. Es importante saber que los aceros PH son aleaciones más complejas que Fe-Cr y el uso de este diagrama no es estrictamente aplicable, para explicar mejor estas aleaciones es necesario analizar los diagramas binarios Fe-Ni, Fe-Cr, Cr-Ni y el diagrama ternario Fe-Cr-Ni [13,14].

2.2 NITRURACIÓN POR PLASMA

El proceso de nitruración por plasma es un tratamiento termoquímico, donde el nitrógeno es introducido en la superficie de los substratos metálicos con la finalidad de endurecimiento superficial, en temperaturas de 500-590 °C [15]. Los

materiales después de la nitruración por plasma adquieren elevada dureza superficial y resistencia al desgaste, alta resistencia a la fatiga y finalmente no afecta la resistencia a la corrosión del material manteniendo su misma resistencia de partida.

La dureza obtenida en la capa nitrurada está relacionada con la dureza del substrato, la precipitación y distribución de los nitruros o carburos que dependen del contenido de nitrógeno disuelto en el reticulado cristalino, altos contenidos de nitrógeno elevan la dureza y mejoran las propiedades de resistencia al desgaste, más disminuyen la resistencia a la corrosión; sin embargo la nitruración a baja temperatura (~400°C) evita disminuir la resistencia a la corrosión y promover las distorsiones dimensionales [16]. Tensiones residuales de compresión elevadas son introducidas en la superficie debido a la incorporación de nitrógeno, causando un aumento en el límite elástico que por consiguiente aumenta la resistencia a la fatiga del acero [16]. El proceso consiste en generar una fuente de nitrógeno, por medio de la aceleración de electrones a través de un campo eléctrico, que confiere energía suficiente para permitir la reacción siguiente [16]:

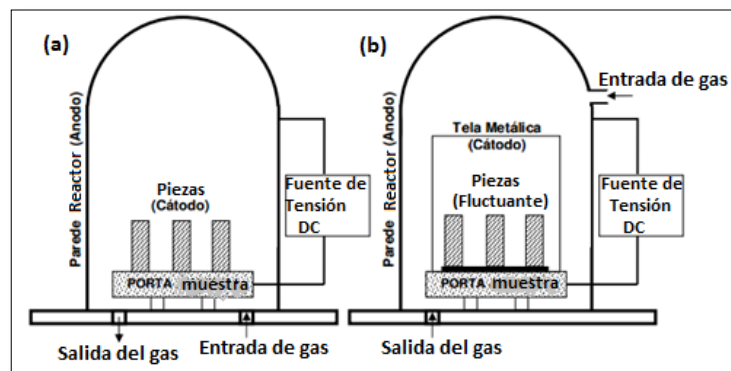
$$e \Rightarrow N_2 = N^+ + N^+ + 2e^-$$

El proceso de nitruración por plasma inicia con la producción de un vacío en el reactor, en seguida es aplicada una diferencia de potencial entre el cátodo (pieza a ser nitrurada) y el ánodo (pared del reactor); posteriormente es introducido el gas de nitruración, básicamente compuesto de una mezcla de N₂ y H₂ sin embargo, dependiendo de la temperatura y la presión, ocurre la generación de una descarga brillante, que determina la ocurrencia del plasma [17, 18]. En este proceso, ocurre un bombardeo iónico, donde los iones positivos del plasma son acelerados para la superficie del cátodo (pieza) y los electrones son direccionados

para el ánodo (pared), causando el calentamiento de las piezas e intensificando el proceso de difusión. La temperatura de la pieza es controlada por la corriente hasta el valor deseado [17, 18].

2.2.1 Nitruración por plasma con tela activa. En la técnica de nitruración por plasma con tela activa (ASPN), las piezas están encerradas por una malla (tela) de metal que se convierte como el cátodo del proceso, así el plasma impacta en la malla “tela” y no en la superficie de las muestras [18]. Las piezas a ser nitruradas se encontrarán en un potencial fluctuante o en una presión baja de polarización (100 a 200V) [18,19]. La figura 1 presenta la ubicación de una muestra en un sistema (a) DCPN y (b) ASPN.

Figura 1 Ubicación de una muestra en un sistema (a) DCPN y (b) ASPN.



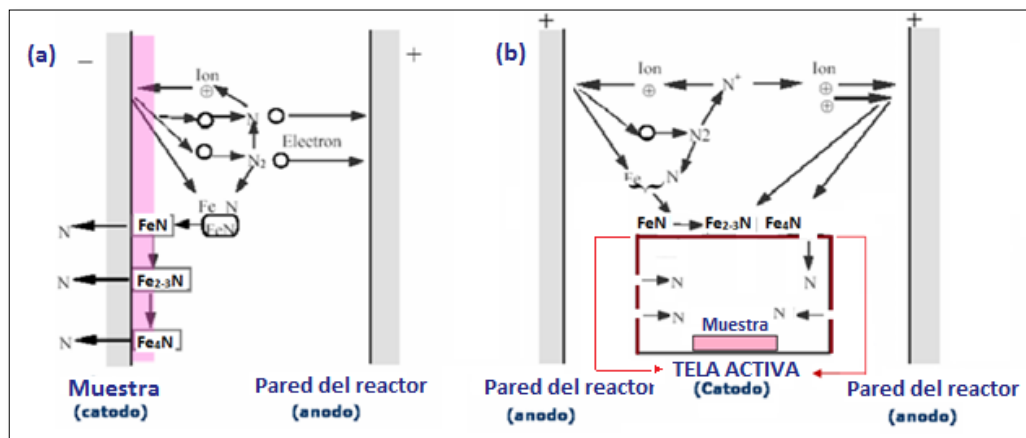
Fuente: C. X. Li, T. Bell, and H. Dong, “A Study of Active Screen Plasma Nitriding,” *Surf. Eng.*, vol. 18, no. 3, pp. 174–181, 2002 [18].

El mecanismo de transferencia de nitrógeno propuesto en el modelo de Kölbel también es válido para el proceso de nitruración por plasma con tela activa (ASPN), la diferencia es que en el proceso DCPN, el sputtering actúa directamente en la superficie de las muestras, y en el proceso ASPN, el sputtering actúa sobre la tela (malla), desprendiendo átomos que en primer lugar se combinan con el

nitrógeno de la atmósfera y luego se condensan en la superficie de la muestra [19,20]. La figura 2 presenta un diagrama esquemático del mecanismo de nitruración de los procesos (a) DCPN y (b) ASPN. De acuerdo con este modelo los átomos e iones de nitrógeno liberados durante el desprendimiento y condensación, pasan por las aberturas de la tela (malla) y llegan a la pieza con menor energía [19].

La ventaja de esta técnica es que la tela calentada por el plasma proporciona calor por radiación dentro de ella, que ayuda a mantener la temperatura uniforme de las piezas con geometrías diferentes y complejas durante el tratamiento, garantizando la formación de una capa nitrurada de características uniformes, superando los problemas asociados en el tratamiento de nitruración por plasma tradicional DCPN [18]. Algunos problemas presentados en la técnica DCPN son el defecto de borde, efecto del cátodo hueco y aumento en la rugosidad en las piezas [21].

Figura 2 Mecanismo de nitruración de los procesos (a) DCPN y (b) ASPN.



Fuente: (a) H. Dong, M. Esfandiari, and X. Y. Li. [4]. (b) Adaptado de L. A. Espitia [19].

2.3 NITRURACIÓN POR PLASMA DEL ACERO 17-4PH

A pesar de que el acero inoxidable 17-4 PH presenta una excelente combinación de dureza con resistencia a la corrosión, sus propiedades tribológicas son pobres, razón por la cual sus aplicaciones están limitadas [22]. La nitruración de los aceros inoxidables 17-4PH presenta dos desafíos: (i) La temperatura de nitruración debe ser inferior a la temperatura de envejecimiento y (ii) La capa de óxido de la superficie debe ser removida antes de la nitruración; debido a estos requerimientos el proceso de nitruración gaseosa para aceros inoxidables endurecidos por precipitación dejó de ser utilizada [22]. Con el proceso nitruración por plasma a baja temperatura, pueden ser obtenidas mejores propiedades por la presencia de la martensita expandida- (α'_N) y la austenita expandida- (γ_N) o Fase-S [16].

La microestructura obtenida por tratamiento de nitruración varía con la temperatura y el tiempo de tratamiento. El tratamiento de nitruración realizado para el acero 17-4PH puede ser dividido en dos grupos básicamente [22]: (i) Los aceros nitrurados a bajas temperatura (≤ 420 °C) y los aceros nitrurados a altas temperatura (≥ 460 °C). Según los análisis de SEM (H. Dong, M. Esfandiari, and X. Y. Li), la capa nitrurada a plasma por técnica DC producida debajo de 420°C no parece ser atacada por el reactivo, mientras que el sustrato sí. La microestructura del acero 17-4PH nitrurado a: (a) 390°C/20 h, presenta una capa nitrurada fina brillante sobre el sustrato; (b) 420°C/20 h, la parte superior de la capa es ligeramente atacada, lo que implica que pudo haber ocurrido precipitación de nitruros durante el tratamiento de nitruración; (c) 500°C / 20 h, presenta una capa atacada indicando la precipitación de nitruros [22].

De acuerdo con (H. Dong, M. Esfandiari, and X. Y. Li) [22], los resultados obtenidos de TEM y DRX muestra que cuando la temperatura de nitruración es

menor de 420 °C el acero 17-4PH presenta una capa fina brillante, libre de precipitados, siendo la microestructura dominada por martensita expandida-(α'_N) y granos aislados de Fase-S (austenita expandida (γ_N)), la formación de la Fase-S está relacionada con la conversión de la austenita retenida (γ) [22]. Cuando la temperatura de nitruración es mayor ($\geq 460^\circ\text{C}$), la Fase-S comienza a descomponerse en nitruros de cromo (CrN) y $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$, produciendo áreas oscuras en la capa nitrurada [22] y perjudicando la resistencia a la corrosión.

De acuerdo con las observaciones realizadas por Lipson y Parker (1944), la martensita expandida-(α'_N) es metaestable e intersticialmente supersaturada, donde el nitrógeno ocupa uno de los doce intersticios octaédricos ($1/2, 1/2, 0$ y $0, 0, 1/2$) de la estructura cubica de cuerpo centrado (BCC) y los átomos de hierro son movidos aleatoriamente a partir de los puntos de dirección [001] de la red [23].

La tabla 3 resume las propiedades obtenidas a diferentes temperaturas de nitruración, es decir, las fases de composición, la microdureza, la rugosidad y la tasa de desgaste. Nótese que las muestras nitruradas a 400°C presentan mejor resistencia al desgaste, debido a la formación de la Fase-S y la martensita expandida-(α'_N) [24].

Tabla 3 Propiedades obtenidas por Nitruración a plasma (DCPN) a 600 Pa/4h para el acero 17-4 PH

Temperatura de Nitruración	No. Sin nitruración	N1. 480 °	N2. 450 °C	N3. 420°C	N4. 400°C	N5. 350°C
Fases de composición	Matriz(α)	CrN+ α	CrN+ α	CrN+ α'_N	Fase-S+ α'_N	Fase-S+ α'_N
Microdureza (HV_{0.1})	362	1278	1187	1140	1022	973
Rugosidad (μm)	0.05	0.25	0.21	0.18	0.11	0.10
Rugosidad Rmax (μm)	0.1	2.4	2.3	2.1	1.32	1.12

Tasa de desgaste (mg km⁻¹)	10.35	1.94	1.85	1.49	0.85	1.27
--	-------	------	------	------	------	------

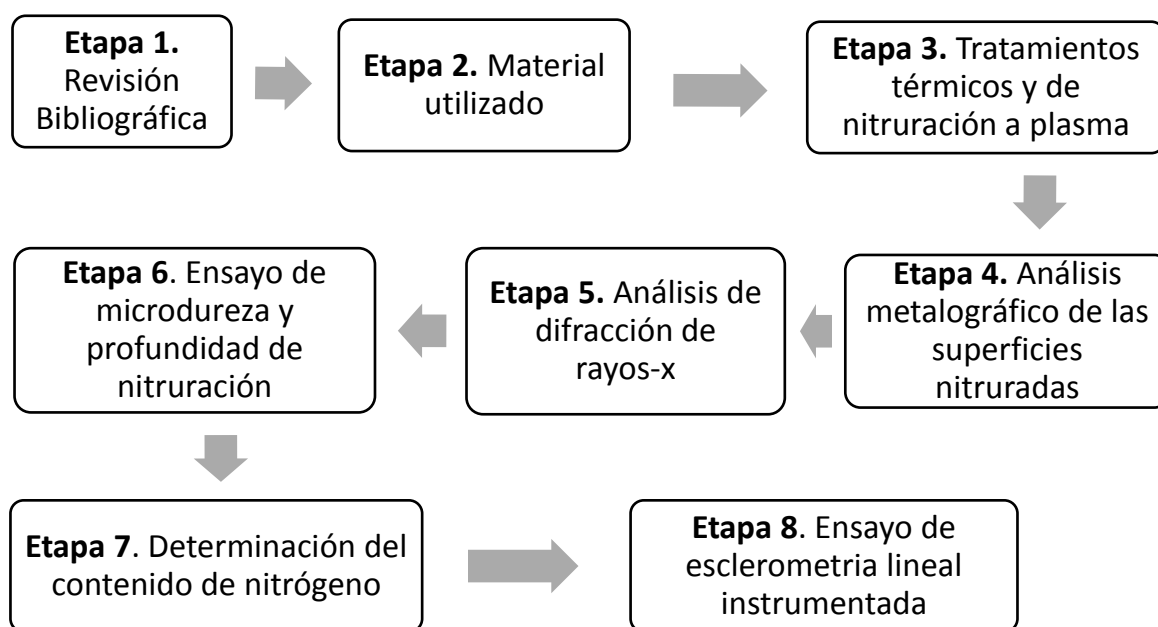
Fuente: G. J. Li, J. Wang, C. Li, Q. Peng, J. Gao, and B. L. Shen, "Microstructure and dry-sliding wear properties of DC plasma nitrided 17-4 PH stainless steel" [24].

De acuerdo con resultados de SEM, DRX y GDOES de (Louise Cook) [25], cuando el acero 17-4PH es nitrurado a plasma con tela activa (ASPN) por 20 horas, con una composición del gas (25%N₂+75%H₂), el espesor de la capa nitrurada es de 3.5µm para una temperatura de nitruración de 350°C ,8µm para 390°C y 13.5µm para 430°C; La capa nitrurada a 350°C y 390°C está compuesta por martensita expandida-α'_N, y la capa nitrurada a 430°C por martensita expandida α'_N junto con precipitación de nitruros Fe₃N, Fe₄N, Cr₂N. Los resultados de GDOES muestra que el contenido de nitrógeno fue de 4% para 350°C, 5% para 390°C y 9% para 430°C, mostrando así que la temperatura de nitruración por plasma afecta a la distribución de nitrógeno a través de las muestras de acero inoxidable 17-4PH, por lo tanto, a más alta la temperatura de tratamiento, mayor es el contenido de nitrógeno y más profunda es el espesor de la capa nitrurada [25].

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El acero inoxidable endurecido por precipitación 17-4PH fue nitrurado a una temperatura de 400°C, usando dos técnicas diferentes: nitruración a plasma sin tela activa (DCPN) y con tela activa (ASPN). En la referencia se presenta la metodología experimental, la cual se compone de 8 etapas.

Figura 3 Diagrama de flujo de la metodología experimental seguida



A continuación se especificará cada etapa, las técnicas y equipos que fueron utilizados en este trabajo.

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La presente investigación, está fundamentada de diferentes fuentes bibliográficas, artículos, disertaciones de doctorado y maestría, libros, páginas de internet, conferencias, opiniones de profesores y colegas, y material de estudio correspondiente a los temas que aquí se discuten.

3.2 MATERIAL

El material utilizado en este trabajo fue el acero inoxidable 17-4PH. El acero fue recibido en la forma de barra redonda con diámetro de 25,4 mm de donde fueron cortados pedazos de 5 mm de espesor. El material fue preparado en la empresa Heat Tech en Mogi das Cruzes, São Paulo. Dos muestras nitruradas a plasma con tela activa provienen de la UNIVERSITY OF BIRMINGHAM. La composición química del acero 17-4PH fue entregada por la empresa, esta se encuentra en la tabla 4.

Tabla 4 Composición química del acero 17-4PH

%	C	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Ta	N
17-4PH	0.028	15.18	4.34	0.28	3.36	0.26	< 0,05	0,039

3.3 TRATAMIENTOS TÉRMICOS Y DE NITRURACIÓN A PLASMA

Antes del tratamiento de nitruración a plasma, el acero 17-4PH fue solubilizado a 1030°C por 30 min y envejecido a 552°C por 4 horas, condición H1025 de acuerdo con la norma ASM 5643Q; Así mismo, todas las muestras para la nitruración fueron lijadas usando papeles de lija número 120, 240, 360, 400, 600 y 1200. La tabla 5 presenta el resumen de los tratamientos usados en esta investigación. El

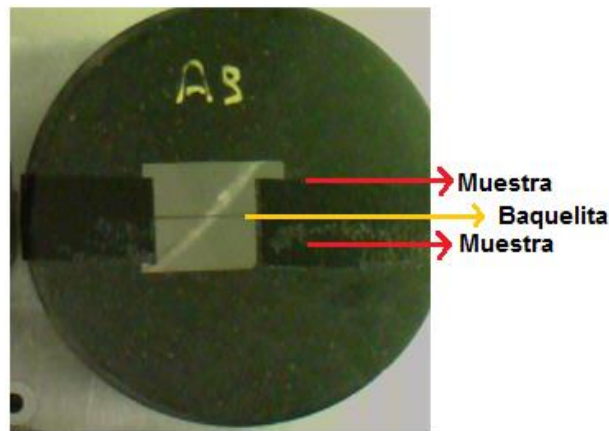
proceso de nitruración fue realizado a una temperatura de 400°C/20 horas/ composición del gas 75%N₂:25%H₂ para las dos técnicas ASPN y DCPN.

Tabla 5 Tratamientos térmicos y de nitruración usados en este trabajo

1ª muestra	Solubilizada a 1030°C por 30 min y Nitrurada a plasma con tela activa (ASPN)- Universidad de Birmingham, Reino Unido.
2ª muestra	Solubilizada a 1030°C por 30 min y envejecida a 552°C por 4 horas y Nitrurada a plasma con tela activa (ASPN) - Universidad de Birmingham no Reino Unido.
3ª muestra	Solubilizada a 1030°C por 30 min y envejecida a 552°C por 4 horas e Nitrurada a plasma sin tela activa (DCPN) - Heat Tech en Mogi das Cruzes, SP.

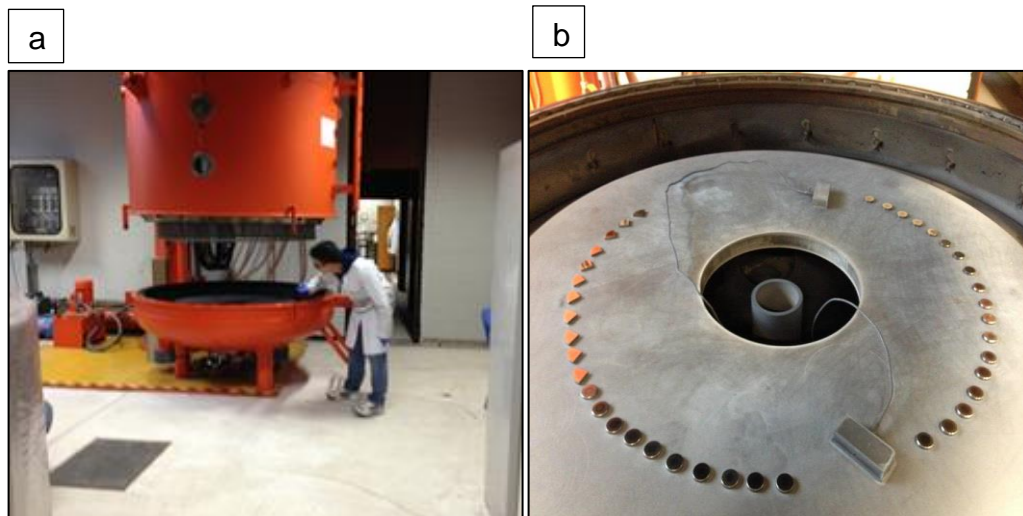
Después del tratamiento de nitruración las muestras fueron cortadas transversalmente y embutidas en baquelita juntando las dos partes de la capa nitrurada de la misma muestra que se obtienen después del corte, esto se realiza con el fin de obtener un borde homogéneo después de lijadas y pulidas para análisis posteriores de SEM, WDSX y Microdureza, Ver figura 4.

Figura 4 Posición de las muestras cortadas transversalmente en la baquelita.



La nitruración a plasma con tela activa (ASPN), fue realizada en un reactor de pared caliente de la Plasma Metal SA-Luxemburgo de la Escuela de metalúrgica y de materiales de la Universidad de Birmingham en el Reino Unido, ver ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. **(a)**. El reactor usa corriente directa de arco pulsado para generar el plasma y dispone de un sistema de tela activa, también posee condiciones de aplicación "bias" en la muestra. La tensión "bias" es un voltaje aplicado en la mesa de tratamiento, proveniente de una fuente de tensión diferente, que permite la generación de un plasma directo de baja intensidad, proporcionando que la etapa de sputtering sea eficiente para la remoción de la capa pasiva del acero inoxidable. En la figura 5**(b)** se muestra el posicionamiento de las muestras en el reactor, nótese los termopares ubicados en cada esquina para el control de la temperatura dentro del reactor.

Figura 5 (a) Reactor de la plasma Metal SA-Luxemburgo y (b) Posicionamiento de las muestras en el reactor

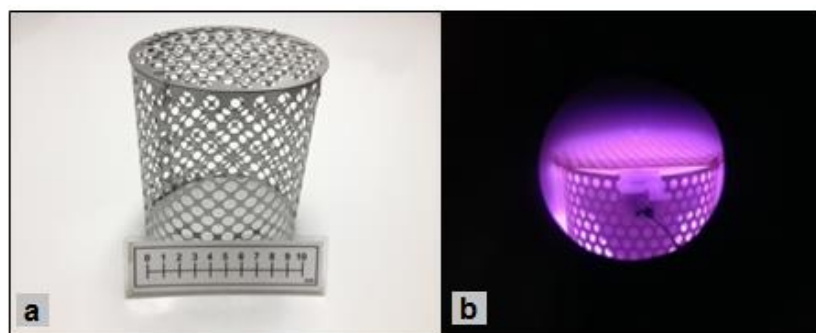


La nitruración a plasma sin tela activa (DCPN), fue realizada en un reactor industrial de pared caliente ELTROPULS GmbH en la empresa Heat Tech en Mogi das Cruzes, SP, ver figura 6. La cámara externa del reactor está dotada de un sistema de calentamiento y una fuente de tensión con sistema de pulso, que proporciona una tensión en forma de onda cuadrada. Para la técnica de tela activa, fue utilizada una tela figura **7(a)** construida por el grupo de investigación de Brasil. La figura **7(b)** muestra la generación del plasma en la tela, lista para la transferencia de iones hacia el interior y la difusión de nitrógeno en el acero.

Figura 6 Reactor de Nitruración a plasma- Eltropuls. Empresa Heat Tech



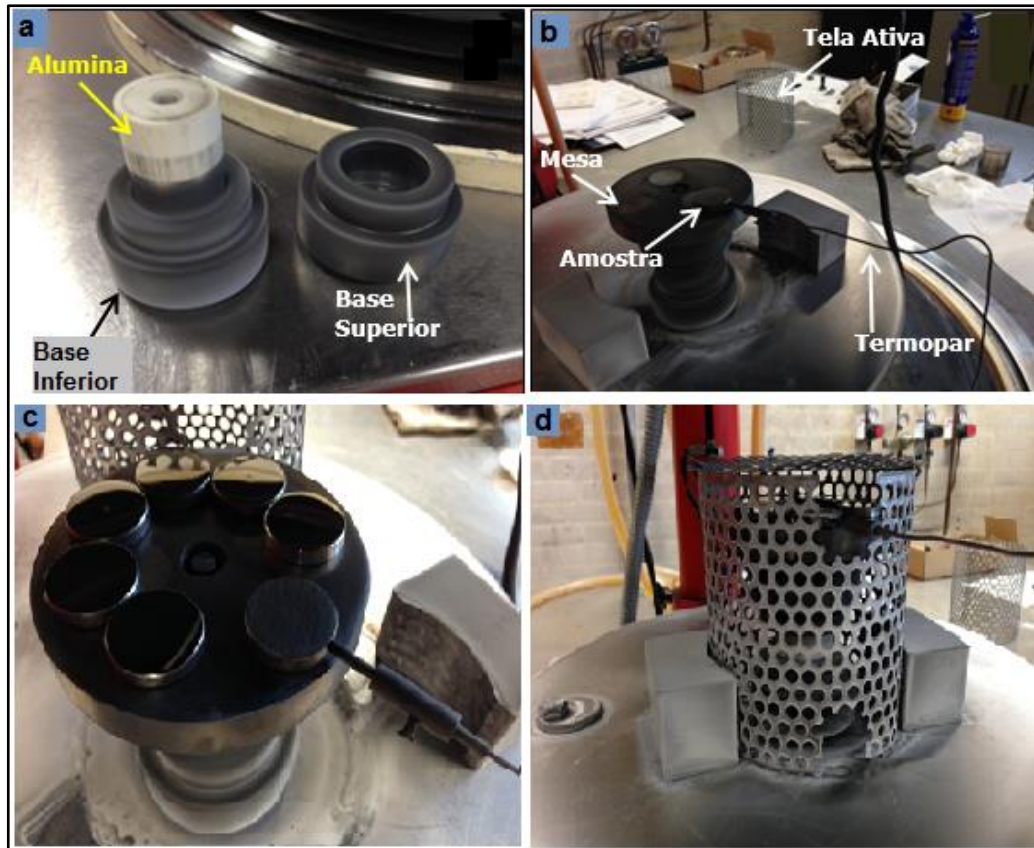
Figura 7 (a) Tela fabricada en Brasil y (b) Tela activa con plasma observada por la escotilla del reactor



La figura 8. presenta el montaje en el reactor Eltropuls, para la técnica con tela activa. En el sistema de tela activa las muestras deben estar aisladas del potencial eléctrico; en la figura 8(a) obsérvese el soporte de alúmina, en la figura 8(b) y (c) se puede apreciar la mesa donde son ubicadas las muestras, una muestra tiene embutido un termopar con el fin de controlar la temperatura, Finalmente la tela es colocada sobre el montaje (figura 8(d)). En el caso de la nitruración sin tela activa las muestras son ubicadas en el exterior de la tela.


Muestra

Figura 8 Montaje técnica con tela activa (a) Aislamiento de la mesa, (b) montaje del termopar, (c) posicionamiento de las muestras y (d) Ubicación de la tela.



El esquema básico del programa utilizado es mostrado en la tabla 6. , las etapas 0 a 2 se refieren a la purga de la atmosfera del horno, en seguida las etapas 3 a 5 son las etapas de bombardeo con hidrogeno, realizadas durante el calentamiento de las muestras de 200°C hasta 380°C, el “*sputtering*” ocurre en la etapa 5. Luego inicia la etapa 6 donde se prepara para la temperatura de nitruración de 400°C, seguido ocurre la nitruración en atmosfera compuesta por 75%N y 25%H durante 20 horas en la etapa 7. Terminada la nitruración en la etapa 8 el reactor empieza a bajar la temperatura y finalmente las muestras se enfrían al vacío.

Tabla 6 Programa utilizado en el tratamiento de nitruración

Etapa Parámetro 	0	1	2	3	4	5	6	7	8	R
Tiempo(h)	0	0	0	0	0	1	0	20	0	V A C I O
Tiempo(min)	2	2	2	2	2	30	2	2	2	
Presión (Pa)	0	1000	0	50	100	100	200	250	100	
Temperatura do horno (°C)	100	160	200	250	300	380	400	400	150	
Temperatura pared (°C)	300	350	500	500	500	500	530	530	30	
Tensión	0	0	0	450	500	600	500	470	0	
G1-H2(l/h)	0	14	0	10	10	10	5	5	0	
G2-N2 (l/h)	0	0	0	0	0	0	15	15	20	

3.4 ANÁLISIS METALOGRÁFICO DE LAS SUPERFICIES NITRURADAS

Después del tratamiento de nitruración, la microestructura del acero 17-4PH fue analizada desde el centro hasta el borde, en seguida, las muestras fueron cortadas para análisis de la sección transversal realizando la preparación metalográfica respectiva. La microestructura de las muestra fue revelada con reactivo vilella y analizadas en microscopio óptico Olympus BX60M y en microscopio electrónico de Barrido (SEM) Philips XL30TMP.

3.5 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

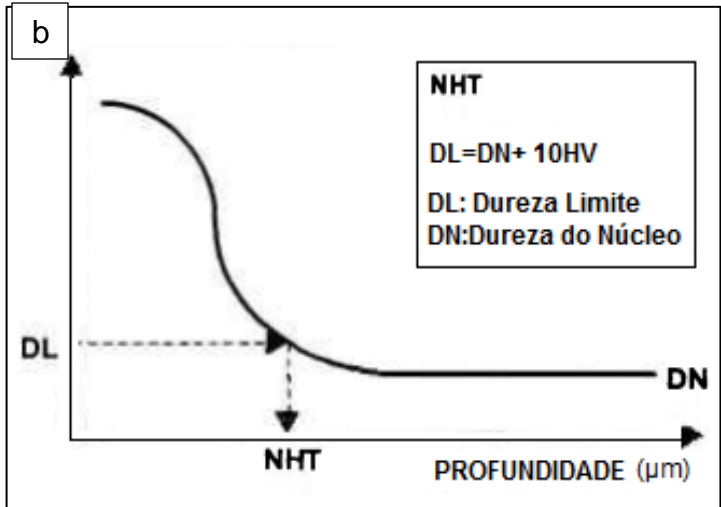
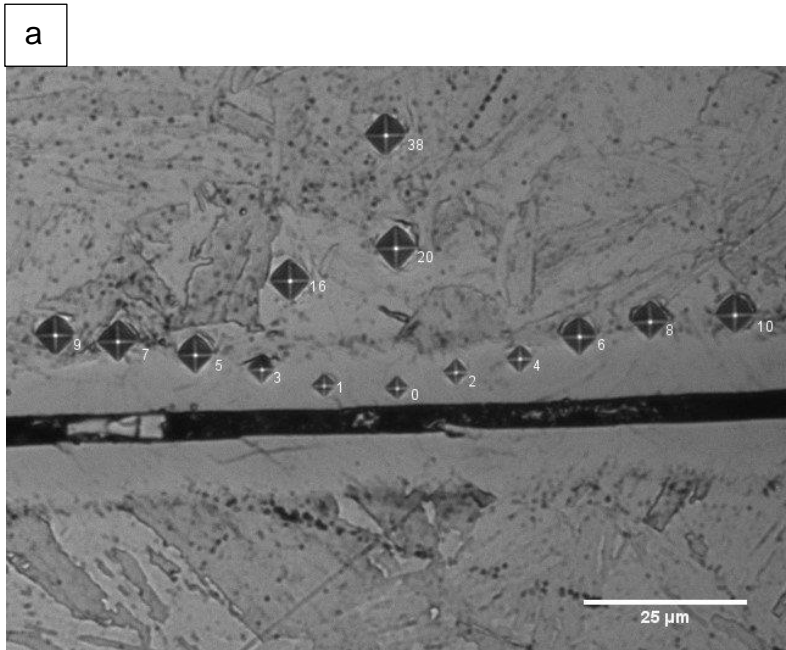
La identificación de las fases formadas en las capas nitruradas es realizada por difracción de rayos-X en un difractorómetro X'PERT. La radiación utilizada fue Cu-K α de longitud de onda $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, con simetría convencional Bragg-Brentano θ - 2θ y paso de barrido de 0,02 grados. Por medio del software Search Match! es realizada la identificación de los picos obtenidos.

3.6 ENSAYO DE MICRODUREZA Y PROFUNDIDAD DE NITRURACIÓN

Antes y después de la nitruración fue medida la dureza superficial de las muestras usando cargas de 50 gramos en escala Vickers (HV 0.05). El levantamiento de perfil de dureza en la sección transversal fue realizado en un microdurómetro Shimadzu HMV- 2TDW en escala Vickers usando cargas de 10 gramos (HV 0.01). En la sección trasversal para evitar la interferencia entre medidas cercanas, las huellas fueron hechas en dos diagonales avanzando de $1\mu\text{m}$ en dirección al sustrato, véase figura 9.

La determinación de la profundidad de endurecimiento en la nitruración es obtenida por medio del criterio NHT, "Nitriding hardness depth", previsto por la norma DIN50190-3,1979 [26]. El último punto del perfil se toma como la dureza del núcleo del sustrato "DN", el valor de dureza límite "DL" es calculado por $DL = DN + 10\%DN$. Seguidamente el intercepto del valor DL con la gráfica corresponde a la profundidad de nitruración, ver **figura 9(b)**. Los resultados presentados corresponden al promedio encontrado de 3 medidas realizadas.

Figura 9 a) Levantamiento del perfil de dureza en el acero 17-4PH envejecido+ ASPN y (b) Criterio NHT "Nitriding hardness depth", norma DIN50190-3,1979 [26]



3.7 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE NITRÓGENO

El contenido de nitrógeno en función de la distancia a la superficie fue medido por espectrometría WDS de rayos-X en un microscopio electrónico de barrido LEO 440 del laboratorio de caracterización tecnológica del Departamento de Ingeniería de Minas y Petróleo de la Escola Politécnica-USP, São Paulo, Brasil. Las mediciones se realizaron siguiendo el método propuesto por Toro y Tschiptschin (2010) [27], donde por medio de las huellas de microdureza realizadas en las muestras cortadas transversalmente se puede tener un patrón que permite evaluar el contenido de nitrógeno en función de la distancia, desde la superficie en dirección al centro de la muestra.

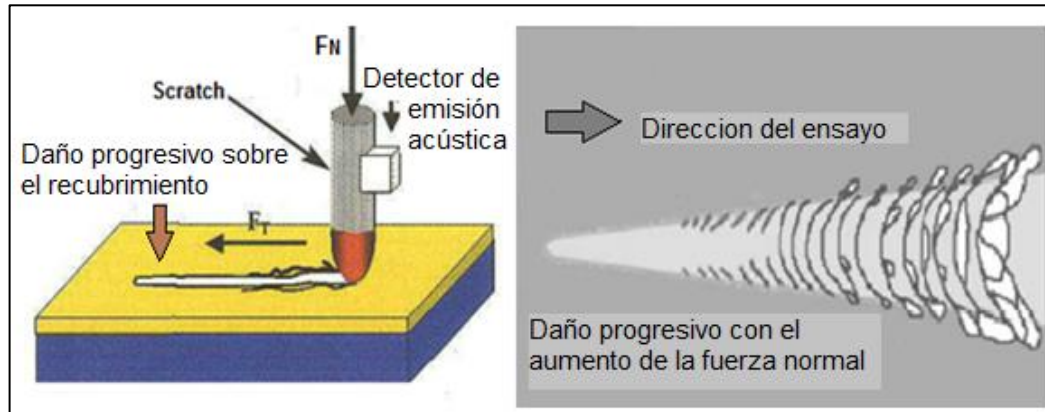
3.8 ENSAYO DE ESCLEROMETRIA LINEAL INSTRUMENTADA

El ensayo de esclerometria lineal instrumentada se realizó siguiendo la norma ASTM C1624 [28] en un equipamiento marca CETR - UMT Multi-Specimen Test System. La **figura 10** representa esquemáticamente la configuración básica del ensayo. Un indentador cónico de diamante tipo Rockwell "C" con ángulo 120° y radio de punta de $200\mu\text{m}$ se disloca sobre la superficie de la muestra con una velocidad de $0,16\text{ mm/s}$, para una distancia 3 mm y una carga linealmente creciente con el tiempo de ensayo, desde 1 hasta 20 N durante 3 min . Se realizaron 2 test en el centro, el medio y el borde de la muestra, los resultados presentados corresponden al promedio encontrado de todos los test realizados.

Por medio del ensayo de esclerometria lineal instrumentada se determinó la carga crítica de falla $Lc1$ del recubrimiento, esta fue identificada por la detección de ruido de emisión acústica y también visualmente utilizando el microscopio óptico Olympus BX60M, donde se midió la distancia desde el punto de inicio de la raya

hasta la aparición de primera grieta. Los gráficos que relacionan la emisión acústica, fuerza (N), la distancia, y coeficiente de fricción, obtenidos del ensayo son leídos por medio del software Test-Viewer.

Figura 10 Esquema del ensayo de esclerometría lineal instrumentada

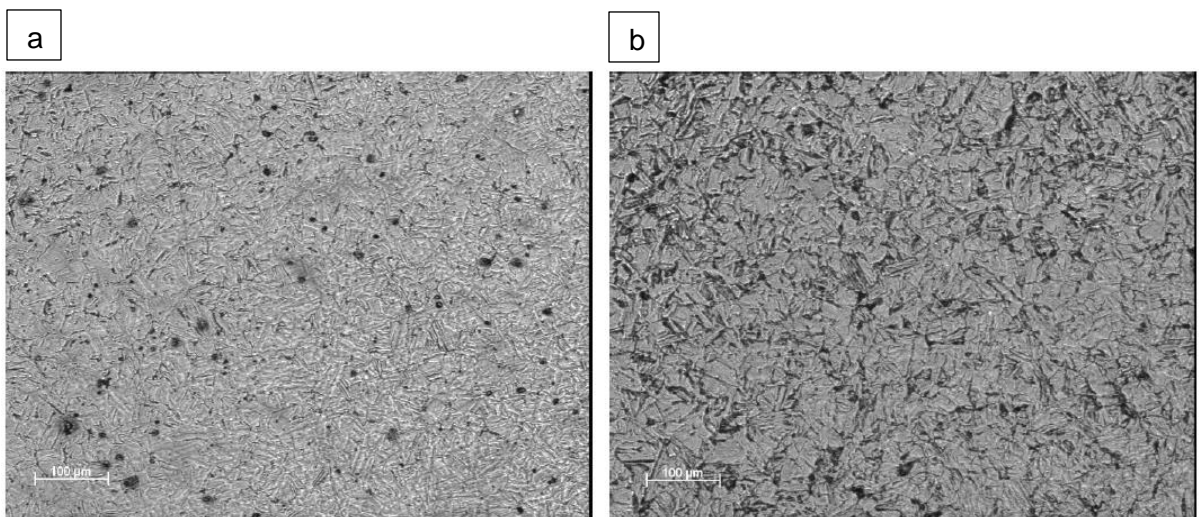


4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUTURAL

La **figura 11. (a, b, c y d)** muestra la superficie del acero después de cada proceso de nitruración. La micrografía después de nitruración fue obtenida en una muestra sin ataque metalográfico, siendo el revelado de la martensita causado por la entrada de nitrógeno que satura la red cristalina llevando a la formación de la martensita expandida y al dislocamiento de los granos por las tensiones residuales de compresión inducidas. Es importante notar que en la muestra nitrurada a plasma sin tela activa (DCPN) el revelado de la microestructura en el centro es diferente al borde, siendo el revelado más fuerte en el centro, Ver **figura 11(c) y figura 11 (d)**.

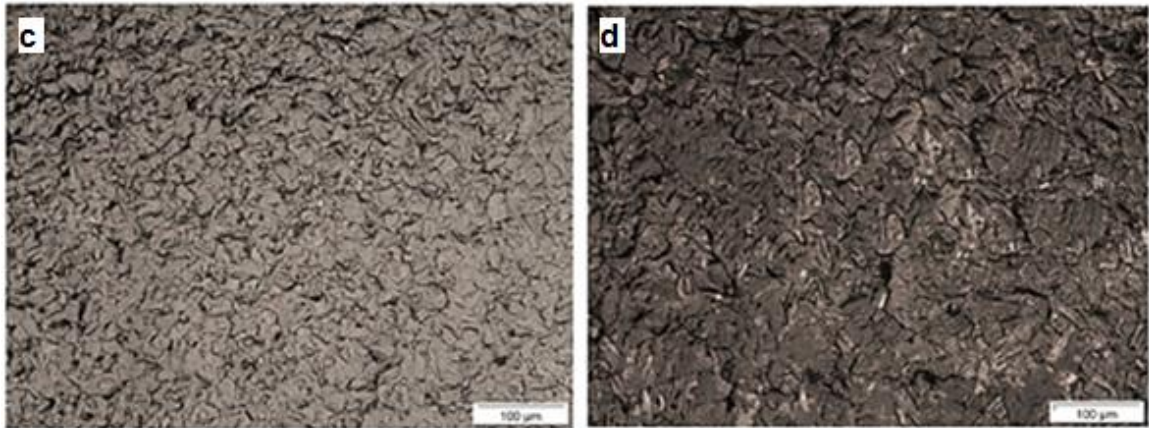
Figura 11 Superficie del acero 17-4PH después de la nitruración a plasma. Sin ataque, efecto de revelo causado por la deformación de martensita expandida.



a) Partida solubilizado + ASPN

(b) Partida solubilizado y Envejecido+ ASPN

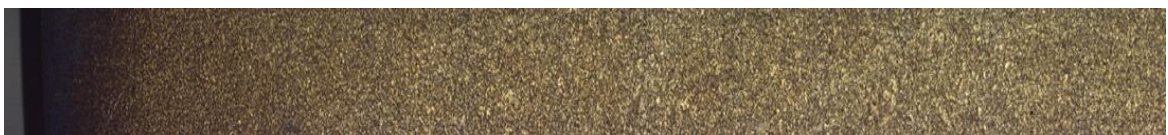
Figura 11 (continuación)



Partida solubilizado y envejecido + DCPN **(c)** Borde y **(d)** centro de la muestra

La figura 12 muestra la superficie de todas las muestras nitruradas desde el borde hasta el centro con un aumento 50X. Las muestras nitruradas a plasma con tela activa (Ver **figura 12(a) y (b)**) presentan una microestructura homogénea desde el borde hasta el centro de la superficie de la muestra, probablemente la entrada de nitrógeno fue igual a lo largo de la muestra causando la misma microestructura. En el caso de la nitruración a plasma sin tela activa (**ver figura 12(c)**) la microestructura no es uniforme, esto se debe al efecto de borde que es generado por la irregularidad del plasma en la superficie del material.

Figura 12 Superficie Nitrurada desde el borde hasta el centro, Aumentos 50x.



(a)Partida solubilizado + ASPN



(b)Partida solubilizado y Envejecido+ ASPN



(c)Partida solubilizado y envejecido + DCPN

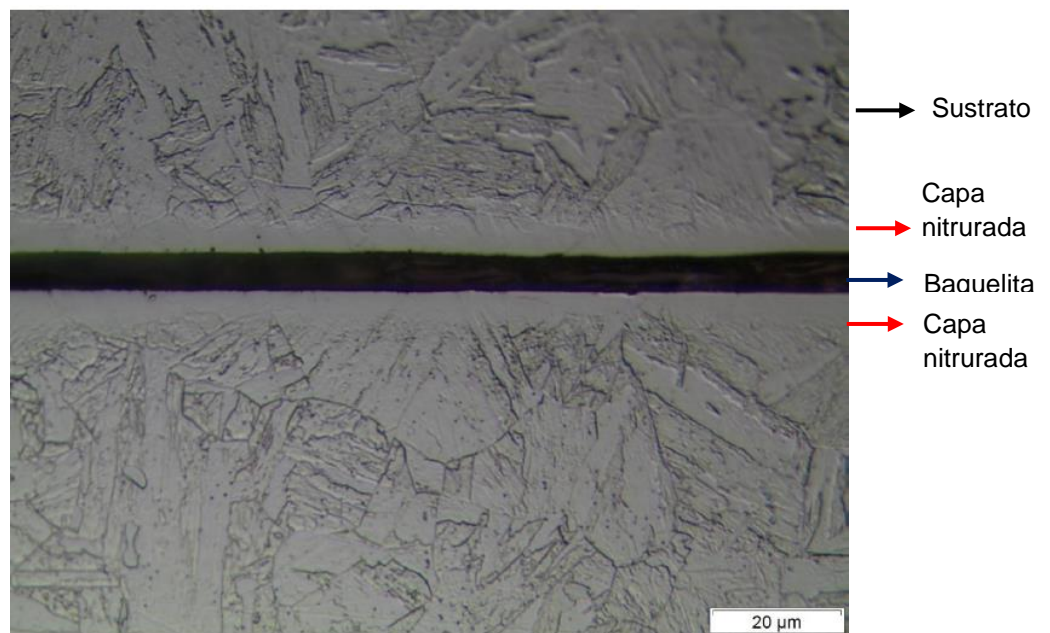
La figura 13 presenta la sección transversal del acero nitrurado a plasma con tela activa observada por microscopía electrónica de barrido. Nótese que la capa nitrurada tanto de la muestra previamente solubilizada (ver figura 13jError! No se encuentra el origen de la referencia.(a)) como de la muestra solubilizada e envejecida (ver **figura 13b**) presentan una capa nitrurada homogénea blanca que no reacciona con el ataque metalográfico vilella, indicando que la capa nitrurada tiene mayor resistencia a la corrosión debido al exceso de nitrógeno en la red que lleva a la formación de martensita expandida α' . Asumiendo que la capa fuese más noble que el sustrato actuando como un acoplamiento galvánico, donde la capa es polarizada catódicamente por el sustrato, aumentando así su resistencia al ataque, de tal forma que el reactivo de vilella solo ataca el sustrato revelando su microestructura martensítica. Así mismo es importante observar la uniformidad del espesor de la capa en toda la muestra, por consiguiente presentará homogeneidad en cuanto sus propiedades mecánicas. Autores como Sun y Bell (2003) [29] obtuvieron resultados similares, mostrando la misma capa blanca obtenida por nitruración en el acero 17-4PH.

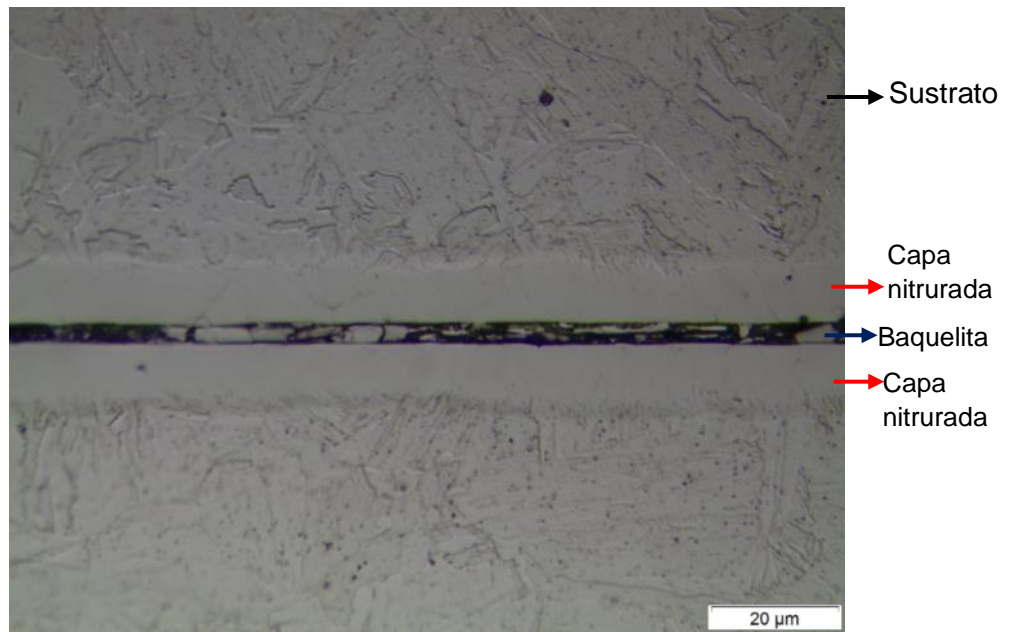
Las **figura 13(c)** y **figura 13 (d)** presentan la capa nitrurada a mayores aumentos de las muestras previamente solubilizada y previamente solubilizada e envejecida respectivamente. No fue posible identificar la presencia de precipitación de nitruros, explicando de esa forma la mejora de la resistencia al vilella observada. Además, se puede observar en la figura 13 (**a, b, c y d**) una interface entre la capa nitrurada y el sustrato, es importante decir que esta posición de la interface no se

puede asumir como medida de penetración del nitrógeno en el sustrato; de acuerdo con Christiansen y Somers (2008) [30], la interface entre la fase metaestable supersaturada en nitrógeno y el sustrato es una variación atribuida a la respuesta del ataque químico por el cambio brusco de concentración de nitrógeno de la capa al sustrato.

Figura 13 Sección transversal del acero 17-4PH nitrurado con tela activa (ASPN)

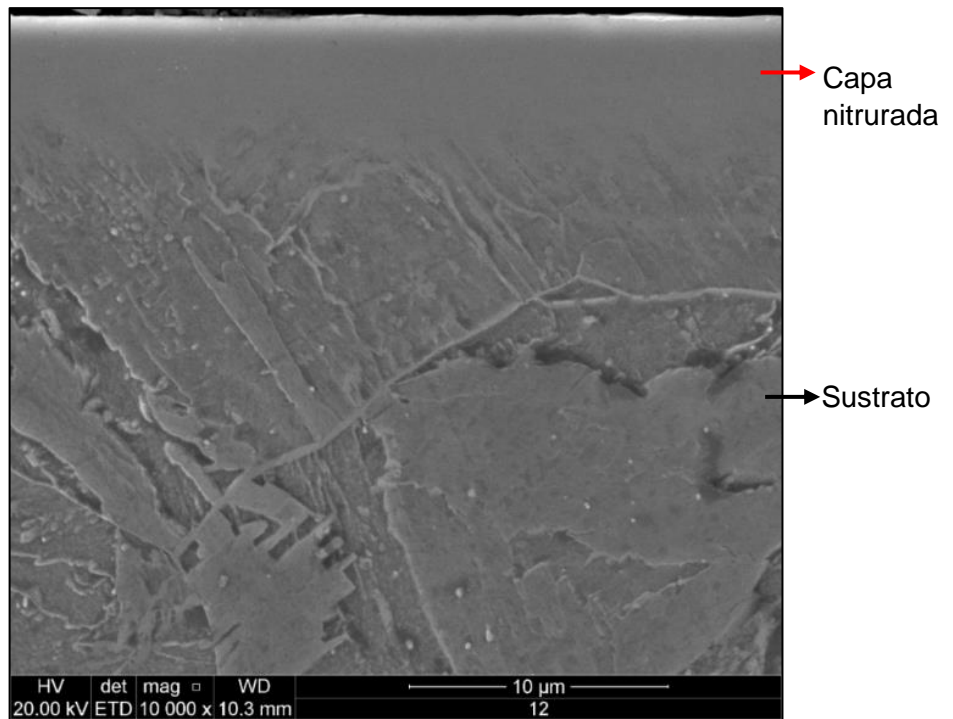
(a) Previamente solubilizado, 5.000X.



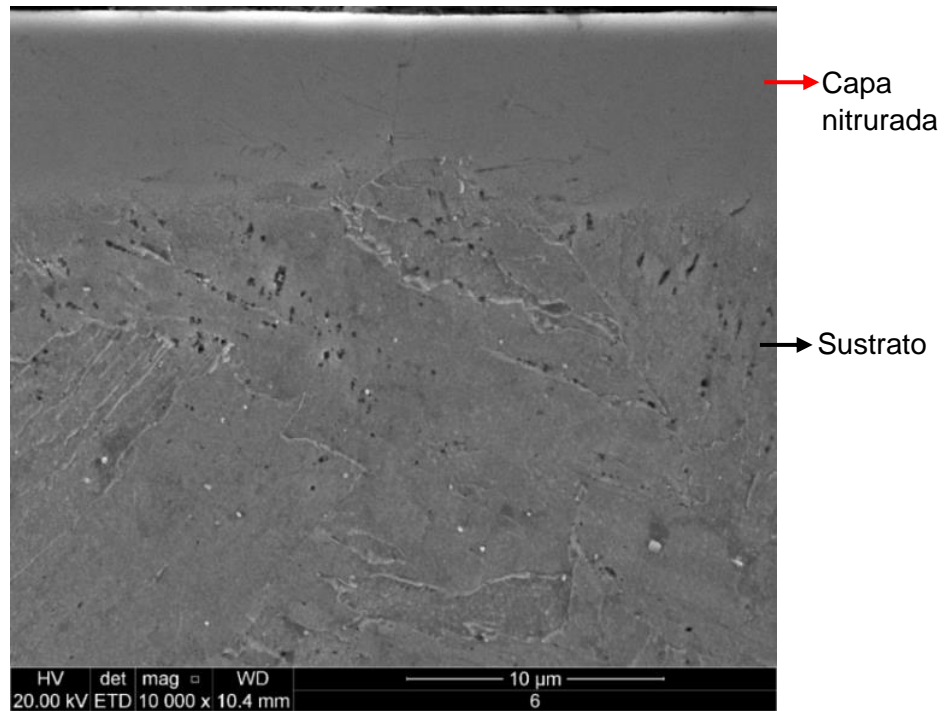


(b) Previamente solubilizado y envejecido, 5.000X

Figura 4.3 (continuación)



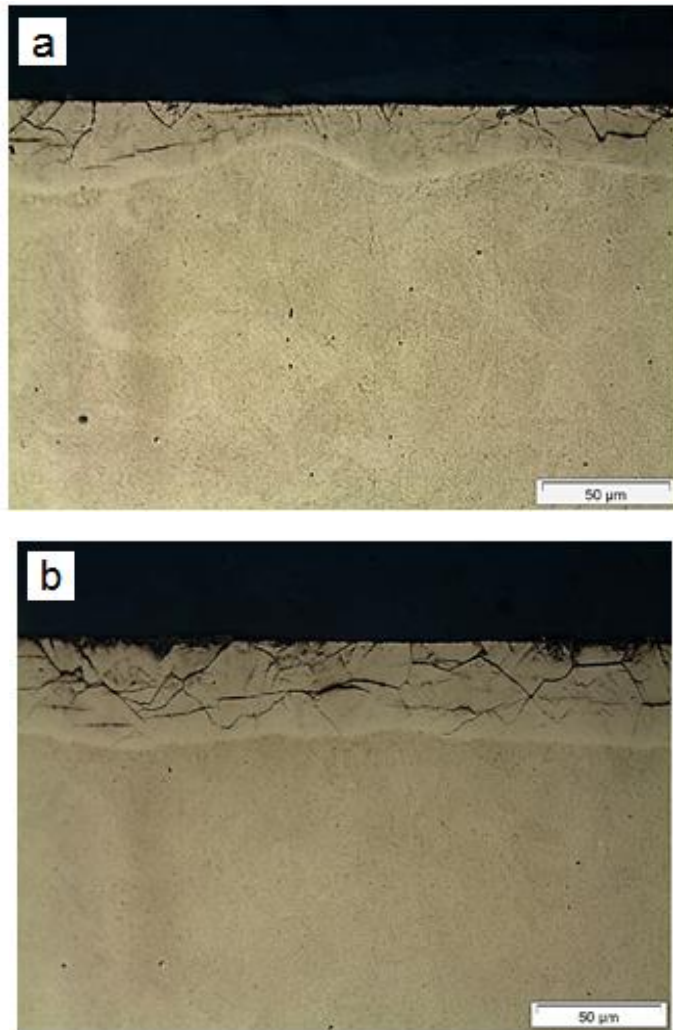
(c) Previamente solubilizado 20.000X



(d) Previamente solubilizado y envejecido 20.000X

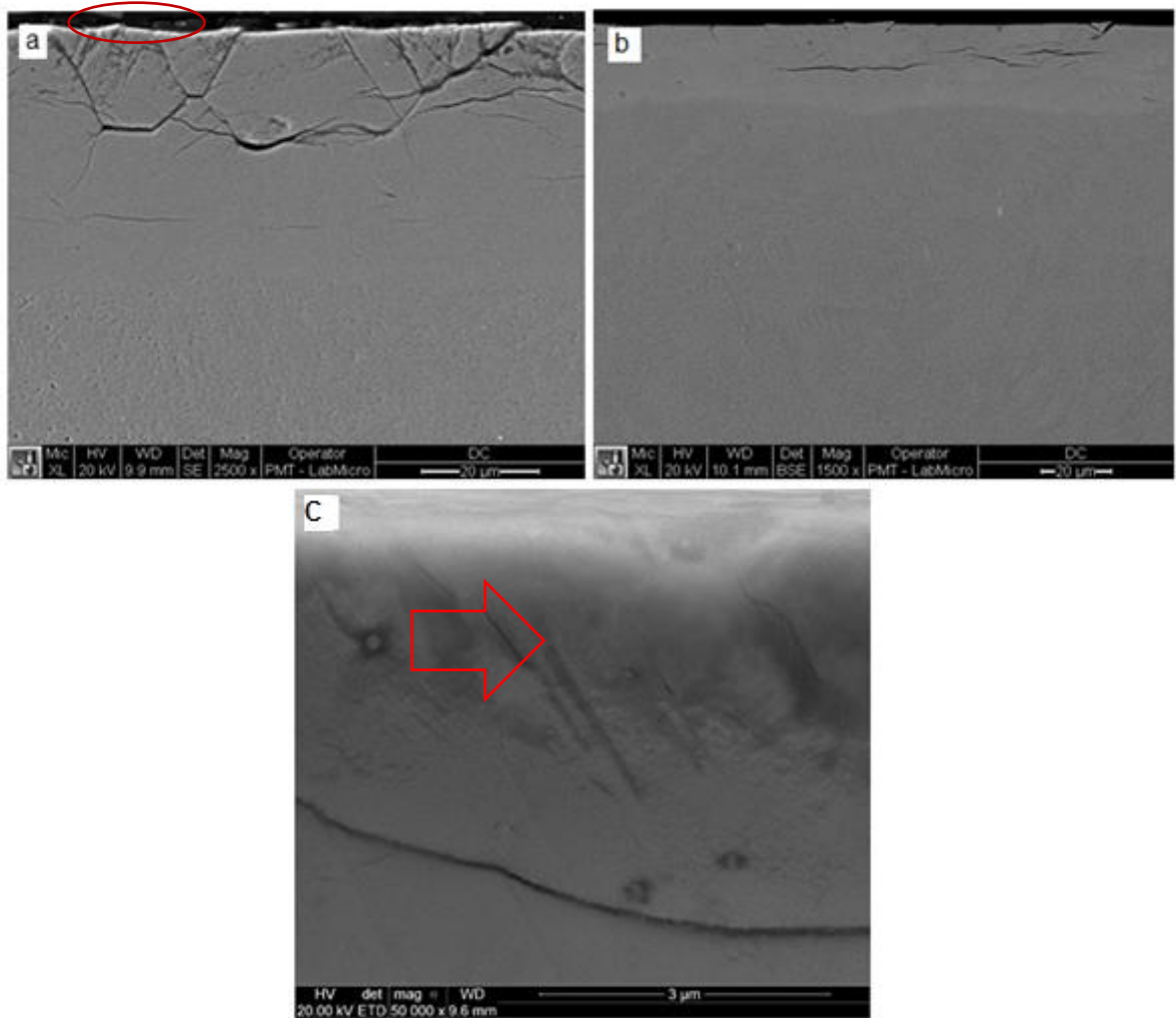
La **figura 14(a)** presenta la sección transversal del acero 17-4PH nitrurado a plasma sin tela activa (DCPN). Obsérvese que la capa nitrurada presenta diferentes espesores a lo largo de la muestra, posiblemente producto de la irregularidad del plasma dentro del reactor en la superficie del material, pudiendo estar algunas áreas de la muestra por encima o por debajo de la temperatura de nitruración requerida. La **figura 14 (b)** presenta una capa de mayor espesor y homogénea, sin embargo nótese que la parte superior de la capa fue ligeramente atacada por el vilella, lo que implica que la precipitación de nitruros pudo haber ocurrido durante el tratamiento.

Figura 14 MO de la sección transversal del acero 17-4PH nitrurado a plasma sin tela activa, DCPN, (a) medio radio y (b) Borde.



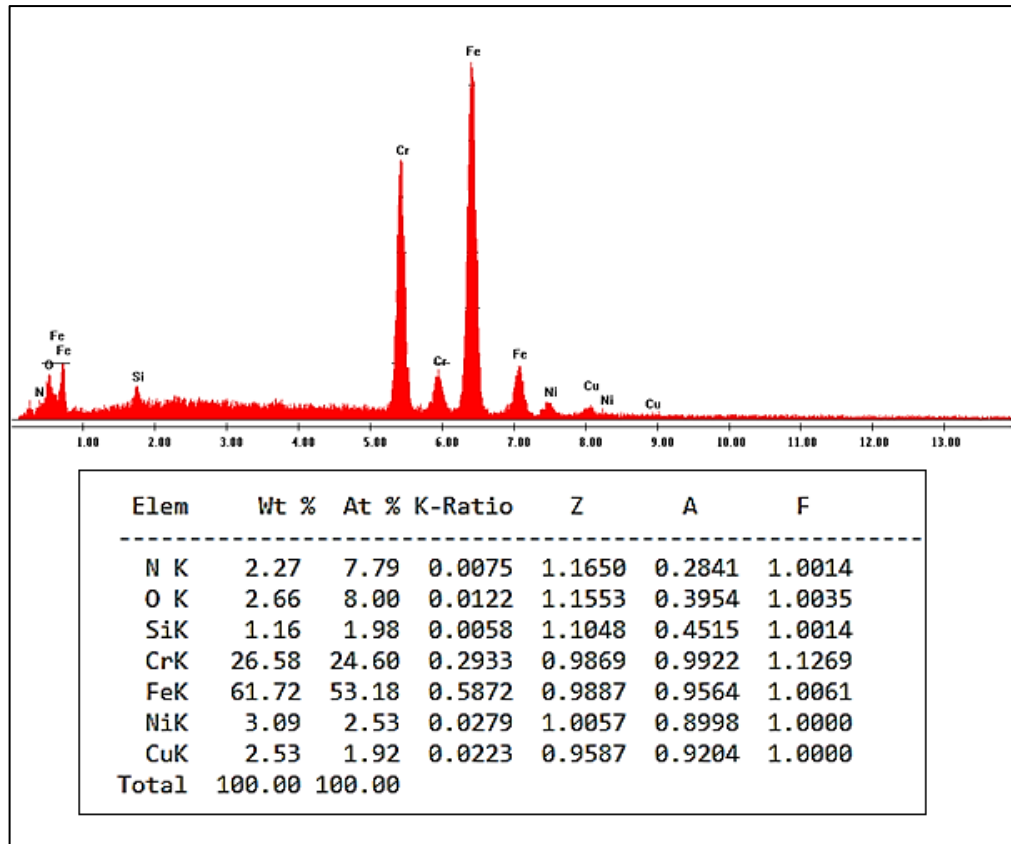
La figura 15 presenta la sección transversal del acero nitrurado a plasma sin tela activa (DCPN) observada por microscopia electrónica de barrido. Se observó que el espesor de la capa en el borde es diferente al centro de la muestra, sin embargo en el centro de la muestra el espesor de la capa es más homogéneo en comparación con el borde. Fue posible observar a 50.000x de aumentos, nitruros aciculares precipitados en los primeros 4 µm del espesor ver **figura 15(c)**.

Figura 15 Sección transversal del acero 17-4PH nitrurado sin tela activa (a) Borde – 5.000X, (b) centro-5.000X y (c) Borde-50.000X.



Resultados de EDS (ver **figura 16**), muestra que los contornos de los granos presentan 26.58% de Cr porcentaje en peso, siendo este porcentaje mayor al valor medio de la aleación que corresponde al 15,18% Cr, indicando que posiblemente en los contornos de los granos (figura 15 **(a)**) hubo precipitación de nitruros de cromo contribuyendo a la formación de grietas intergranulares como resultado de las tensiones inducidas.

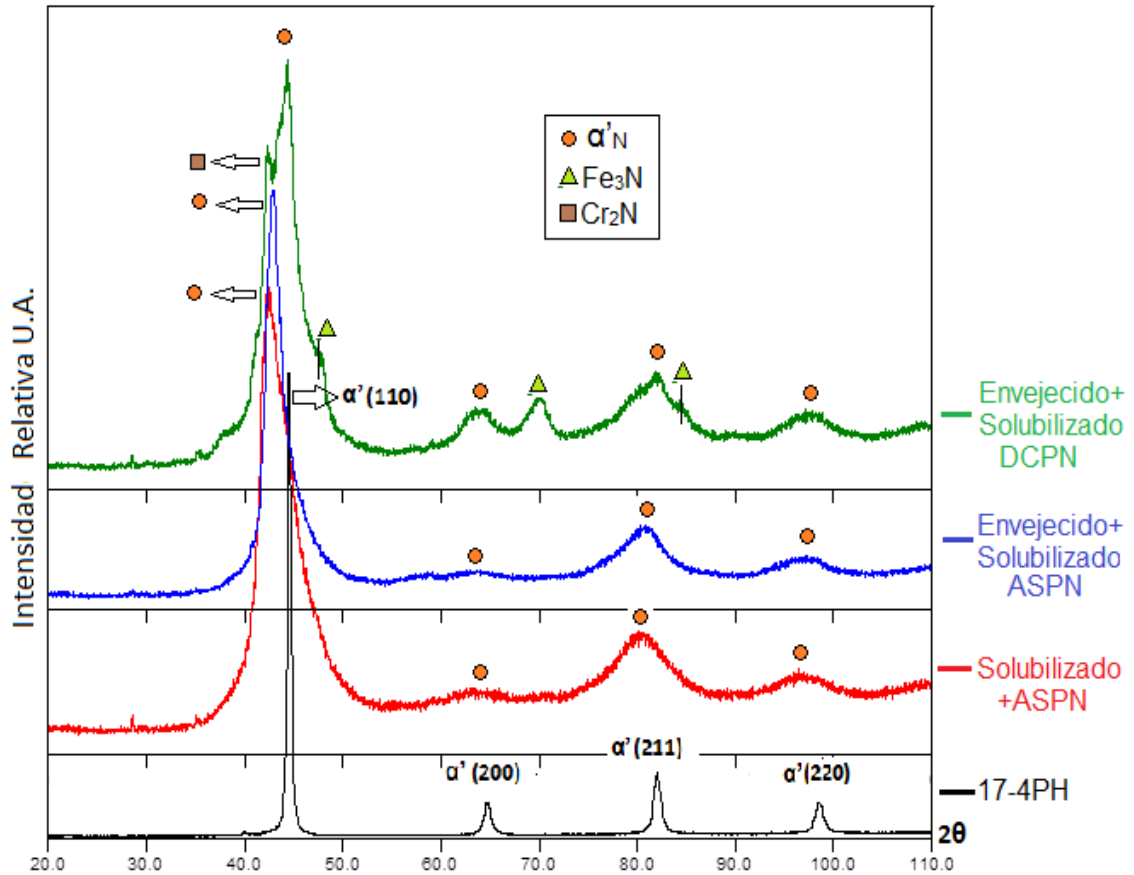
Figura 16 Resultados de EDS de las grietas intergranulares en la capa nitrurada sin tela activa.



4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La figura 17 presenta los resultados de Rayos-X del acero 17-4PH antes y después de la nitruración a plasma con tela activa (ASPN) y sin tela activa (DCPN).

Figura 17 Difractograma del acero 17-4PH Niturado a plasma.



El acero 17-4PH sin nitruración presentó los picos típicos de difracción de la martensita cubica de cuerpo centrado (ICDD#35-1375) localizados en los ángulos 2θ de 44.59° , 64.84° , 82.17° y $98,66^\circ$. Ya en el caso de las muestras nitruradas con tela activa, el difractograma mostró que esos cuatro picos fueron alargados y movidos para la izquierda, y corresponden a la martensita expandida- $\alpha'N$. El alargamiento asimétrico es causado por la variación en el contenido de nitrógeno que introduce tensiones residuales en la red cristalina, y el movimiento para la izquierda básicamente es causado por la expansión del reticulado debido a la supersaturación de nitrógeno en solución sólida, es decir los parámetros de red de la fase martensita expandida son mayores en comparación con la martensita. Es importante notar la semejanza que existe entre el difractograma de la muestra

previamente solubilizada y la muestra solubilizada e envejecida para la técnica con tela activa, donde solo muestra picos de martensita expandida- α' N.

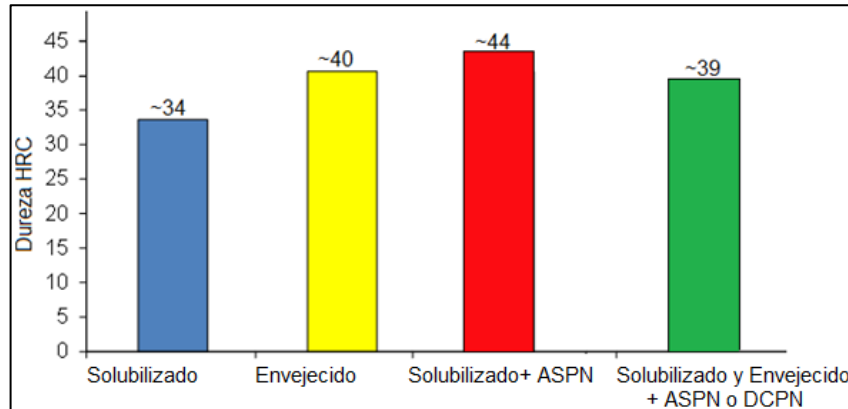
Por otro lado, el difractograma del acero nitrurado por la técnica sin tela activa DCPN, mostró picos de martensita expandida, picos de nitruros de hierro γ' -Fe₄N (ICDD#86-231) y solo un pico de nitruro de cromo Cr₂N (ICDD#35-803).

Comparando los resultados obtenidos en la nitruración a plasma con tela activa y los obtenidos sin tela activa, es claro que en la técnica sin tela activa ocurre una mayor activación en la superficie de la muestra, debido a la interacción del plasma directo con la superficie. En la técnica sin tela activa el proceso de desprendimiento de los átomos “*sputtering*” ocurre sobre las piezas a ser nitruradas, desprendiendo los átomos de hierro suficientes para la formación de nitruros, en la técnica con tela activa esto no sucede, debido a que el “*sputtering*” ocurre sobre la tela activa, evitando la formación de nitruros.

4.3 ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL Y PROFUNDIDAD DE LA CAPA

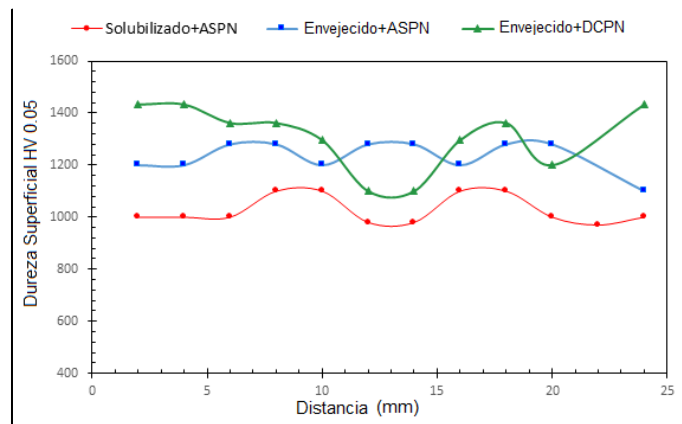
La **figura 18** presenta la dureza del sustrato antes y después de la nitruración. Después del proceso de nitruración la dureza de la muestra previamente solubilizada aumenta, debido a que ocurre envejecimiento de la matriz martensítica con precipitación de intermetálicos de cobre, durante el proceso. Se esperaba que la dureza de la muestra previamente envejecida disminuyera en consecuencia del tratamiento prolongado en el reactor de nitruración por causa que ocurriera un superenvejecimiento, pero esto no ocurrió, la pérdida de dureza solamente fue de 1HRC, por tanto el tratamiento no compromete las propiedades mecánicas del núcleo.

Figura 18 Dureza del sustrato antes y después de la nitruración



La figura 19 presenta la dureza superficial a lo largo del diámetro de las muestras. Observe que la muestra previamente solubilizada + ASPN presenta menor dureza en comparación con la muestra Envejecida + ASPN, sin embargo las dos muestras presentan poca variación en sus durezas a lo largo del diámetro, indicando una capa homogénea. En el caso de la muestra envejecida + DCPN esta presenta una dureza mayor en borde que en el centro, así mismo presenta diferentes valores de dureza a lo largo del diámetro.

Figura 19 Dureza superficial HV 0.05 a lo largo del diámetro de las muestras nitruradas.



La figura 20 corresponde al perfil de microdureza en función de la distancia, para la muestra previamente solubilizada y nitrurada con tela activa ASPN. Obsérvese que la mayor dureza de la capa ocurre en los primeros 2 μm de espesor, tomando un valor máximo de aproximadamente $950 \pm 50 \text{ HV}0.01$, este valor disminuye progresivamente a medida que se acerca al sustrato, debido a la disminución del contenido de nitrógeno con la profundidad. El criterio '**Nitriding hardness depth-NHT**' mostró que el espesor de la capa nitrurada es $\sim 7,5 \mu\text{m}$.

La figura 21 corresponde al perfil de microdureza para la muestra previamente solubilizada y envejecida nitrurada con tela activa ASPN. Nótese que la dureza superficial es aproximadamente $1126 \pm 50 \text{ HV}0.01$ en los primeros 3 μm . De acuerdo con el criterio '**Nitriding hardness depth-NHT**' el espesor de la capa nitrurada es $\sim 7,5 \mu\text{m}$. Por tanto la muestra previamente solubilizada presenta menor dureza en comparación con la muestra solubilizada e envejecida, aunque las dos muestras presentan el mismo espesor de la capa nitrurada.

Figura 20 Perfil de microdureza del acero 17-4PH Solubilizado+ASPN en función de la profundidad.

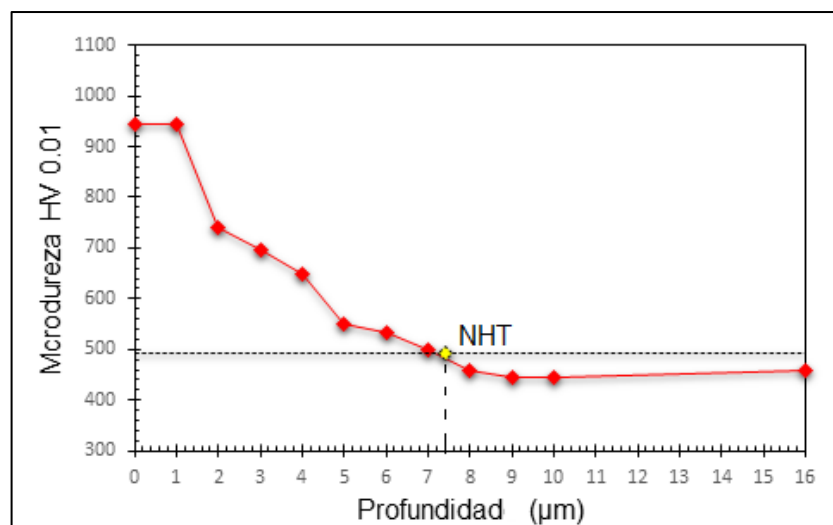
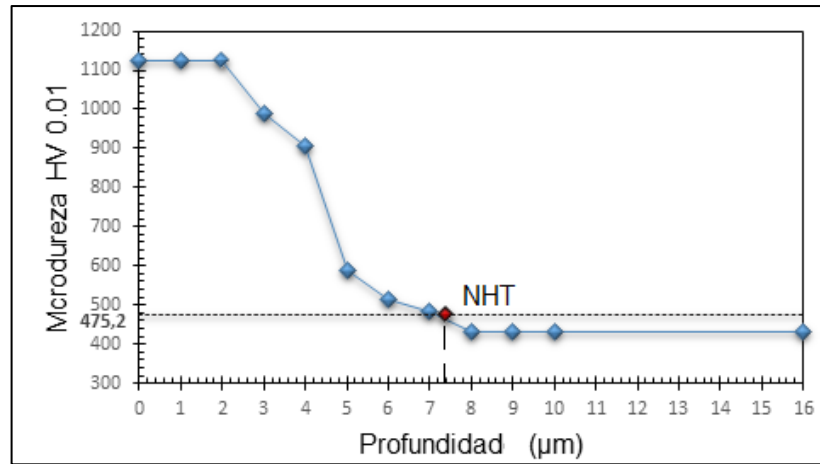
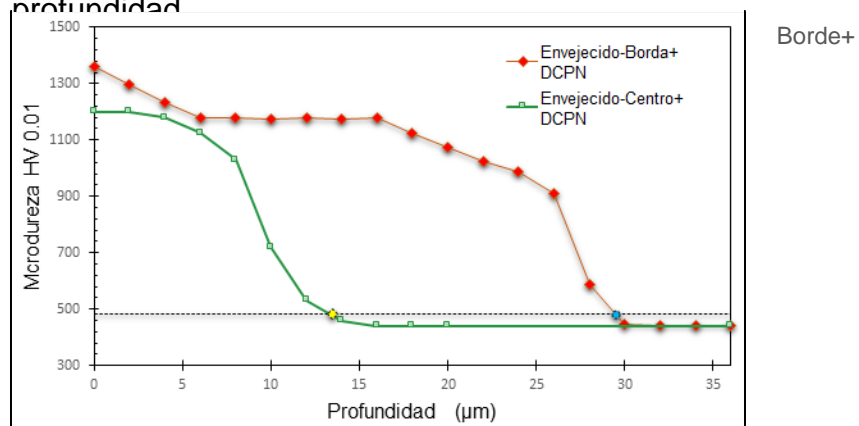


Figura 21 Perfil de microdureza del acero 17-4PH Solubilizado y Envejecido +ASPEN en función de la profundidad.



La figura 22 corresponde al perfil de microdureza de la muestra nitrurada sin tela activa. Obsérvese que el perfil de microdureza obtenido para el centro es diferente al obtenido en el borde, de acuerdo con el criterio '**Nitriding hardness depth-NHT**' el espesor de la capa nitrurada en el centro es ~13.5 µm y en el borde ~29.5 µm, es evidente que la capa nitrurada obtenida por nitruración sin tela activa no es homogénea, presenta diferentes durezas y espesores a lo largo de la muestra.

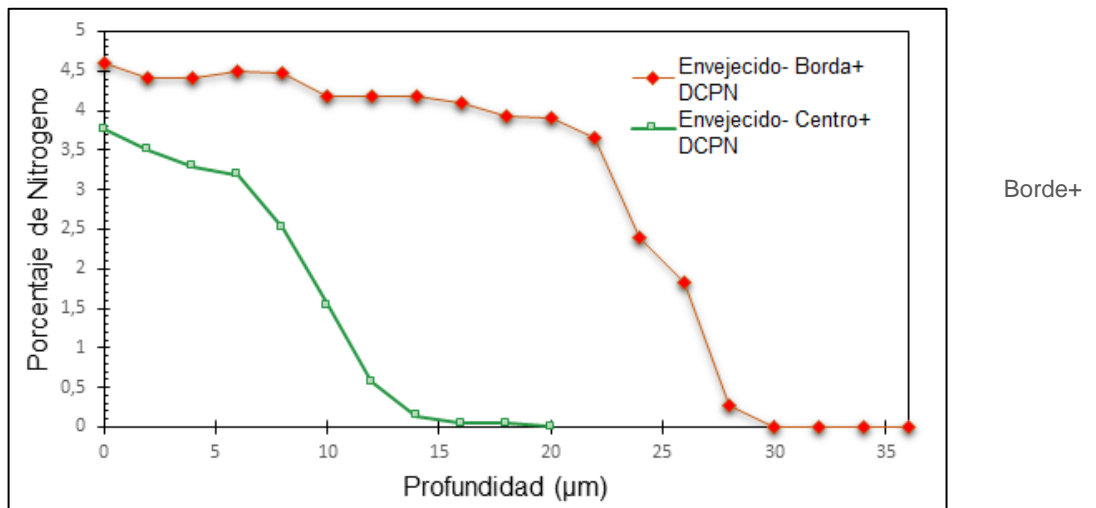
Figura 22 Perfil de microdureza del acero 17-4PH Solubilizado y Envejecido +DCPN en función de la profundidad



4.4 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE NITRÓGENO

La figura 23 presenta el perfil del contenido de nitrógeno en función de la distancia de la superficie hasta el sustrato medido por WDSX para la muestra nitrurada sin tela activa. La capa en el borde presenta un valor máximo de 4,59% de nitrógeno en porcentaje en peso, en los primeros 16 μm presenta un valor constante de nitrógeno en torno de 4%, seguidamente disminuyó progresivamente hasta llegar un valor de 0,1% en una profundidad próxima a los 28 μm . En el caso de la capa en el centro, esta presento un valor máximo de 3,76% manteniendo valores alrededor del 3% de nitrógeno sobre los primeros 6 μm , después disminuye hasta 0,1% en una profundidad próxima a los 14 μm .

Figura 23 Perfil de nitrógeno del acero 17-4PH Solubilizado y Envejecido +DCPN en función de la profundidad.

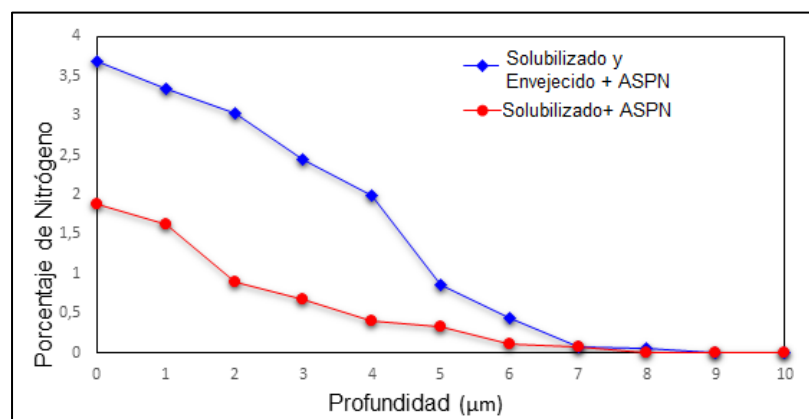


Es importante notar que a pesar que los perfiles de nitrógeno y dureza en el borde son diferentes comparados con los del centro, el formato del perfil de nitrógeno es similar con el perfil de dureza, mostrando el mismo valor de espesor de la capa tanto en el borde como en el centro. Las grietas presentadas en la

sección transversal de la capa nitrurada en el borde de la muestra también puede ser por causa de la saturación elevada de nitrógeno en la red cristalina. La diferencia del contenido de nitrógeno del centro al borde, es debido a la irregularidad del plasma en la superficie del material, si bien es cierto que durante el proceso de nitruración sin tela activa la muestra actúa como cátodo siendo el bombardeo de los iones directo para la muestra, generando una tasa de crecimiento de la capa nitrurada diferente en el borde y en el centro, afectando así las propiedades de la capa en el borde, actualmente conocido como efecto de borde.

La figura 24 presenta el perfil de contenido de nitrógeno del acero 17-4PH en función de la distancia para la nitruración con tela activa ASPN, desde la superficie hasta el sustrato medido por WDS de Rayos-X. Obsérvese que el contenido de nitrógeno máximo de la muestra previamente envejecida corresponde 3,686% en porcentaje en peso, y de la muestra previamente solubilizada 1,88% nitrógeno. Estos valores disminuyen progresivamente hasta llegar a un valor de 0,1% para una misma profundidad próxima a los 7 μ m, valor similar al calculado por el criterio NHT \sim 7,5 μ m.

Figura 24 Perfil de nitrógeno del acero 17-4PH nitrurado a plasma (ASPN) en función de la profundidad



Evidentemente los dos perfiles mostraron que a medida que el contenido de nitrógeno disminuye, la dureza también disminuye y la supersaturación de nitrógeno en el reticulado cristalino se hace más baja, llegando a un valor de 0,1% que corresponde al valor límite de solubilidad del nitrógeno en la fase BCC.

Como las dos muestras nitruradas por la técnica de tela activa presentan el mismo espesor de la capa nitrurada formada, es decir la penetración de nitrógeno en las dos muestras es aproximadamente la misma y las condiciones de nitruración fueron iguales en el mismo reactor de nitruración, por tanto la velocidad de difusión del nitrógeno en las dos muestras también debe ser la misma, de modo que la diferencia en los dos resultados no puede ser justificada por la cinética.

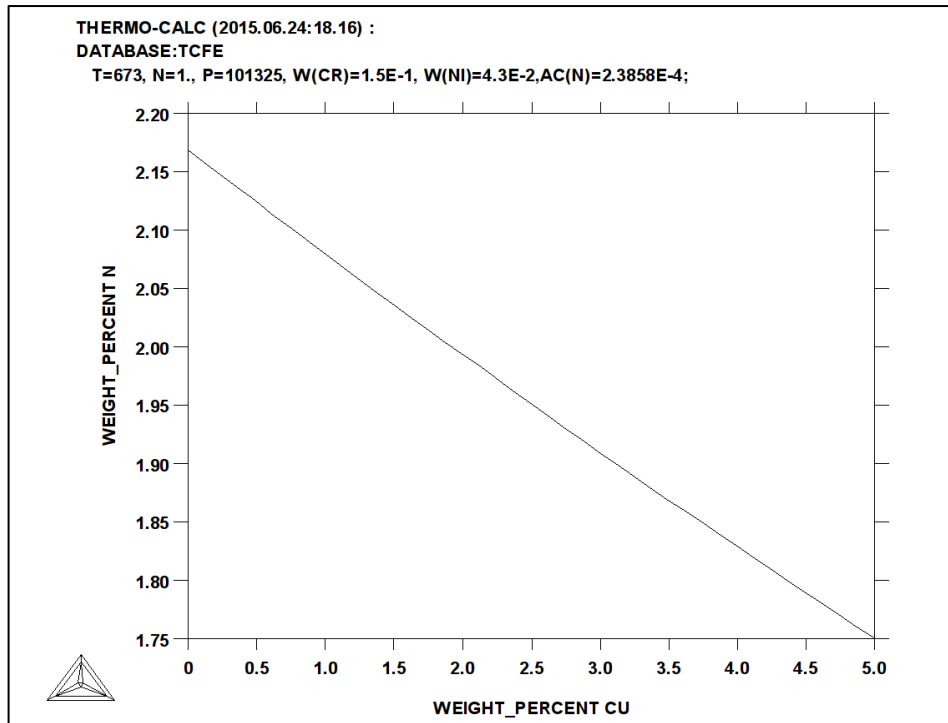
Posiblemente, esa diferencia en el contenido de nitrógeno, puede ser justificada por la termodinámica, debido a que el material envejecido posee menor contenido de cobre (Cu) disuelto en la matriz martensítica, pues el Cu después del proceso de envejecido forma precipitados que presentan interface incoherentes, véase la sección 2.1. Siendo así posible que el cobre (Cu) disuelto en la martensita tenga algún efecto en la actividad de nitrógeno, suponiendo que existiera ese efecto, el Cu disuelto en la matriz debería disminuir la actividad de nitrógeno durante el proceso de nitruración, por tanto en la condición en que el material fue envejecido el contenido de nitrógeno es mayor. Evidentemente para conocer ciertamente esta hipótesis es necesario el uso de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM), que en este estudio no fue trabajada, pero el grupo de investigación sigue trabajando en eso.

Una pequeña simulación termodinámica fue desarrollada en conjunto con el estudiante de Doctorado Arthur Seiji Nishikawa de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de São paulo, utilizando el software Thermo-Calc

con el objetivo de evaluar el efecto del Cu en la actividad de N disuelto en la martensita. La simulación consiste en mantener los siguientes valores fijos: Temperatura de nitruración 400°C (673°K); porcentaje de elementos de la aleación 15,18% Cr y 4.34%Ni, y la actividad de nitrógeno fija. La actividad de nitrógeno fue obtenida de un valor experimental, suponiendo que el porcentaje de Cu después de la nitruración de la muestra solubilizado es aproximadamente el mismo valor antes de la nitruración, es decir 3,36%Cu y 1.88%N encontrado en la superficie de la muestra nitrurada por WDS de Rayos-X.

La figura 25 presenta la simulación por Thermo-Calc anteriormente mencionada, nótese que a medida que aumenta el porcentaje de cobre disuelto en la matriz disminuye el contenido de nitrógeno, de manera que como el material envejecido presenta menor porcentaje de cobre disuelto en la matriz (que aún no se conoce) el contenido de nitrógeno va ser mayor, sin embargo este grafico solo permite mostrar cualitativamente este efecto, ya que el contenido de nitrógeno encontrado en el acero envejecido corresponde 3,686%. Ciertamente como el contenido de Cu de la muestra solubilizada después de nitruración no es exactamente el mismo que el de material antes del proceso de nitruración debido a que durante el proceso de nitruración acontece envejecido del sustrato de la muestra generando precipitación de ese Cu, por eso la simulación no muestra cualitativamente esos valores.

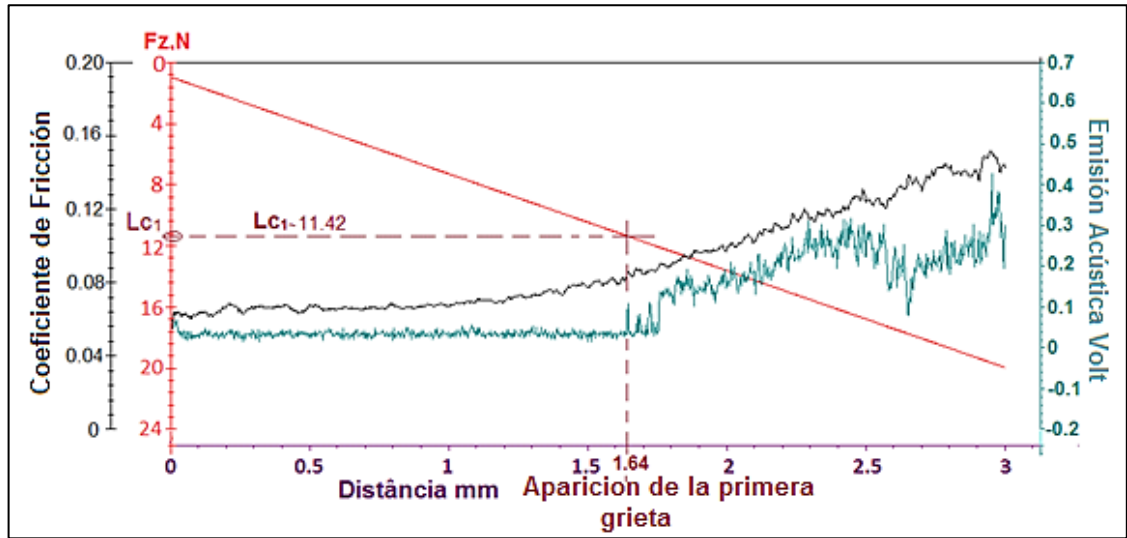
Figura 25 Simulación Termodinámica usando Thermo-Calc con el motivo de evaluar el efecto del Cu en la actividad del N disuelto en la martensita.



4.5 ESCLEROMETRIA LINEAL INSTRUMENTADA

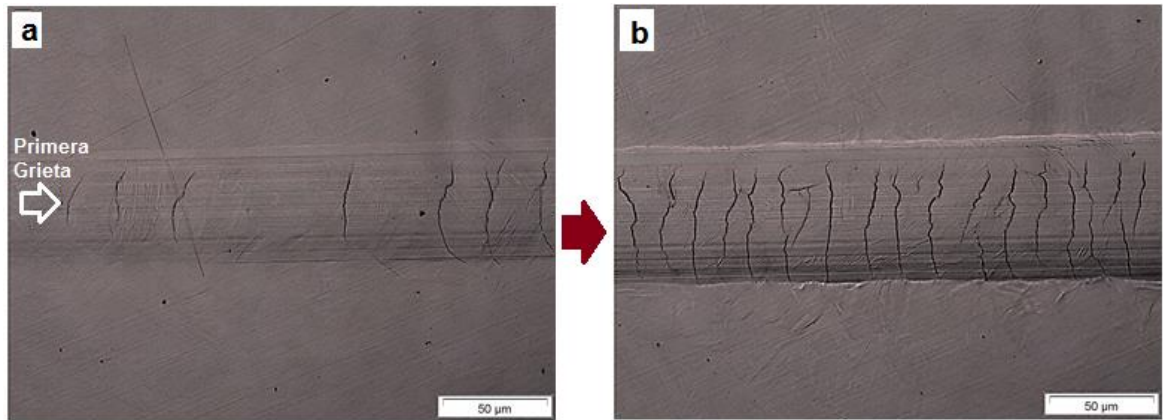
4.5.1 Esclerometria lineal instrumentada- Partida Solubilizado + ASPN . La **figura 26** muestra los resultados del ensayo de esclerometria lineal instrumentada. Obsérvese que el coeficiente de fricción presenta un valor inicial de ~ 0.065 permaneciendo constante en los primeros ~ 1.3 mm del ensayo, a partir de ese punto aumento continuamente hasta el final del ensayo con un valor de ~ 0.15 .

Figura 26 Esclerometria lineal instrumentada- Partida Solubilizado + ASPN



La **figura 27 (a)** muestra la aparición de la primera grieta a una distancia ~ 1.64 mm, el intercepto de esa distancia con la carga fue de 11,42 N correspondiente al valor crítico de falla L_{c1} . Adicionalmente nótese en la **figura 27 (a)** que la señal acústica se mantuvo constante hasta 1,64 mm, que es la distancia donde aparece la primera grieta, a partir de esa distancia ocurre un aumento notable en la señal acústica constatando la generación de grietas a partir de ese momento; así mismo la emisión acústica presentó una buena correlación con el coeficiente de fricción, ya que el coeficiente de fricción se mantiene constante hasta una distancia próxima a L_{c1} . Véase que después de esa distancia aparecen grietas paralelas regularmente espaciadas y a medida que se aumenta la carga aplicada el espacio entre ellas disminuye, volviéndose el daño más grave ver **figura 27(b)**.

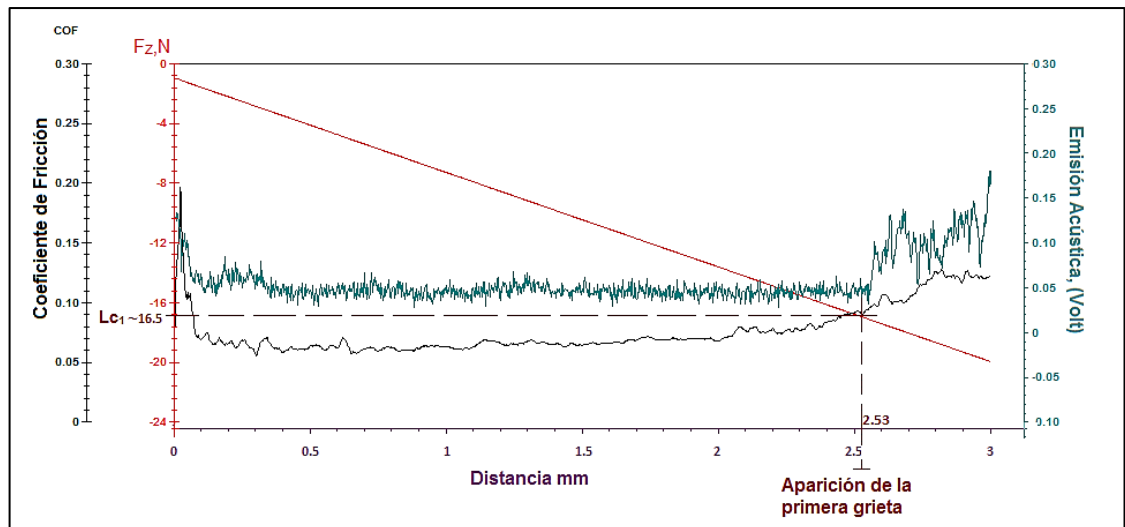
Figura 27 (a) Aparición de la primera grieta;(b) Formación de grietas paralelas después de la primera grieta- Partida Solubilizado + ASPN.



4.5.2 Esclerometria lineal instrumentada-Partida Solubilizado e Envejecida+ ASPN.

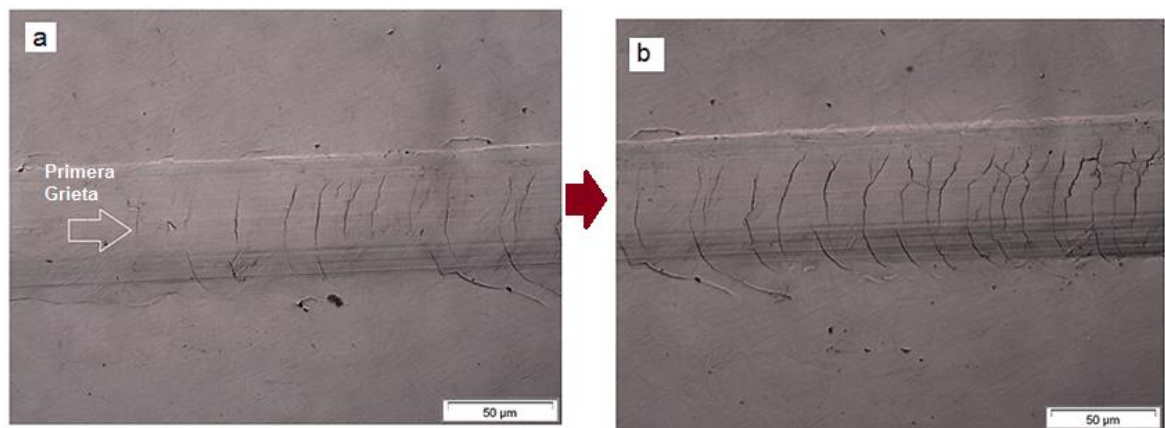
La figura 28 muestra los resultados del ensayo de esclerometria lineal instrumentada para la muestra envejecida y nitrurada con tela activa. El coeficiente de fricción presenta un valor inicial de ~ 0.065 permaneciendo constante en los primeros ~ 2.3 mm del ensayo, a partir de ese punto aumento continuamente hasta el final del ensayo con un valor de ~ 0.12 .

Figura 28 Esclerometria lineal instrumentada- Solubilizado + Envejecido + ASPN



La figura 29 muestra la aparición de la primera grieta a una distancia ~ 2.53 mm, el intercepto de esta distancia corresponde al valor de la carga crítica de falla $L_{c1} \sim 16,5$ N, siendo estos valores mayores en comparación con los obtenidos para la muestra previamente solubilizada y nitrurada con tela activa.

Figura 29 (a) Aparición de la primera grieta;(b) Formación de grietas paralelas después de la primera grieta



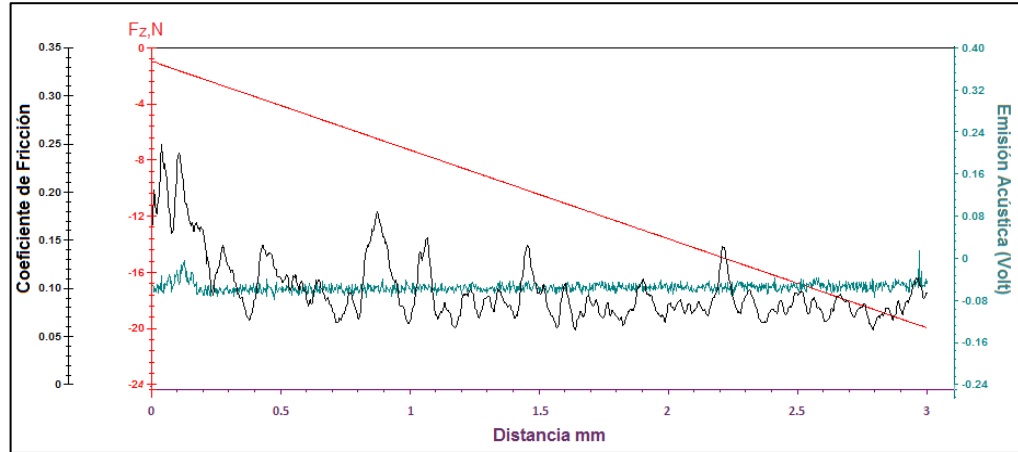
4.5.3 Esclerometria lineal instrumentada- Partida Solubilizado + Envejecido + DCPN.

La muestra nitrurada sin tela activa arrojo diferentes resultados para cada test realizado. La figura 30 muestra los resultados del ensayo de esclerometria lineal instrumentada; el grafico (a) corresponde al centro, (b) a medio radio y (c) en el borde de la muestra nitrurada. Se pudo observar que el coeficiente de fricción varia a lo largo de la raya para los 3 test, mostrando que las propiedades a lo largo de la muestra no son homogéneas.

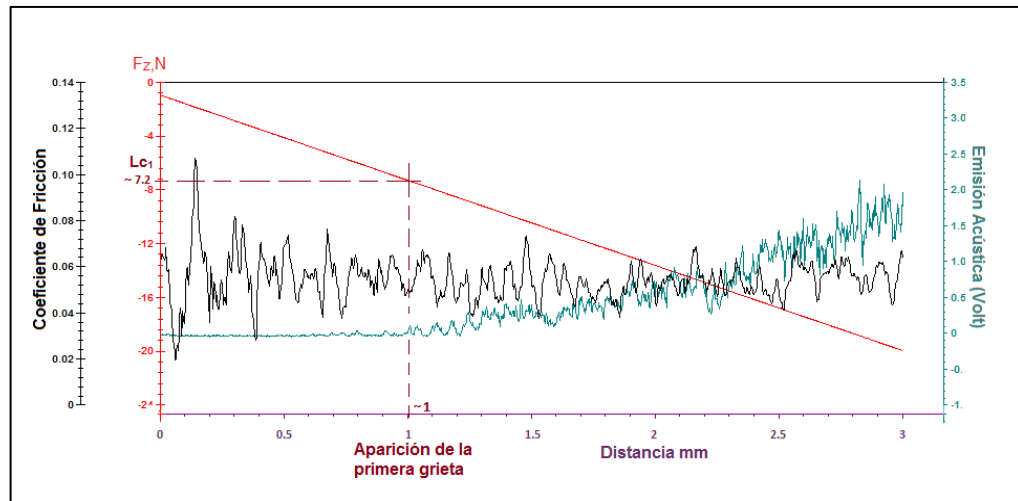
Es importante notar que en el centro de la muestra **la figura 30 (a)**, la señal acústica se mantuvo constante durante el test, así mismo no se observó la

aparición de grietas, solo se observó una deformación hasta el final del rayado, ver figura 31. Esto se debe a que en el centro de la muestra la capa es homogénea, y presenta menos grietas en comparación con el borde.

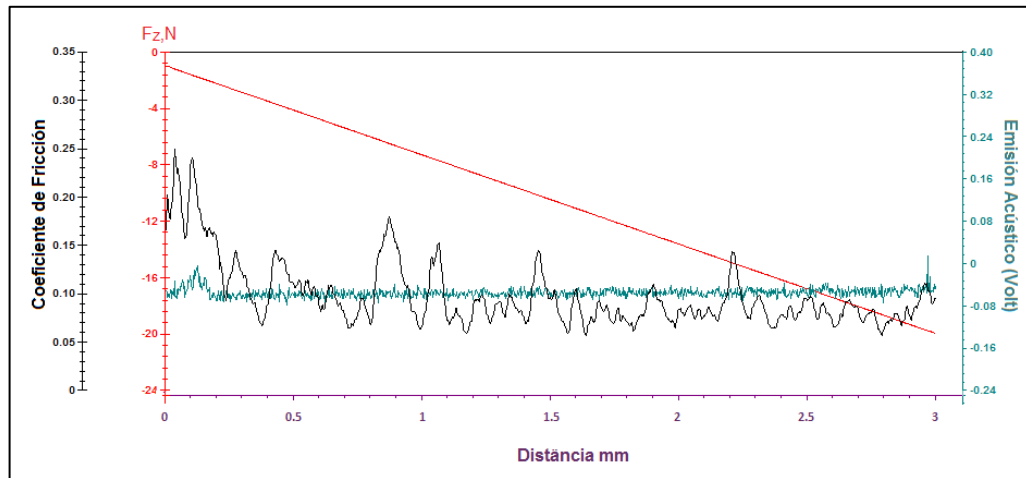
Figura 30 Esclerometría lineal instrumentada-Solubilizado y Envejecido + DCPN



(a)Centro

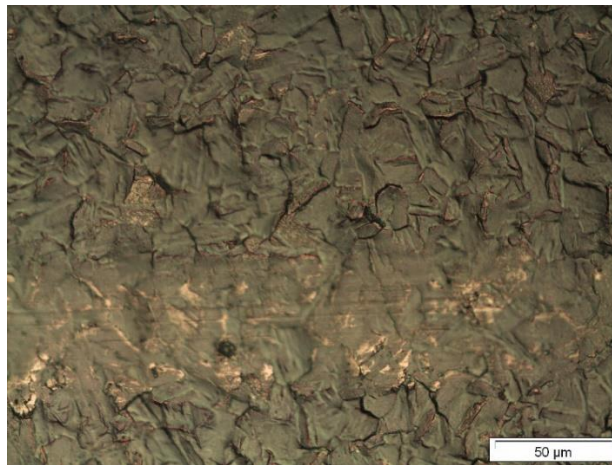


(b)Medio Radio



(c) Borde

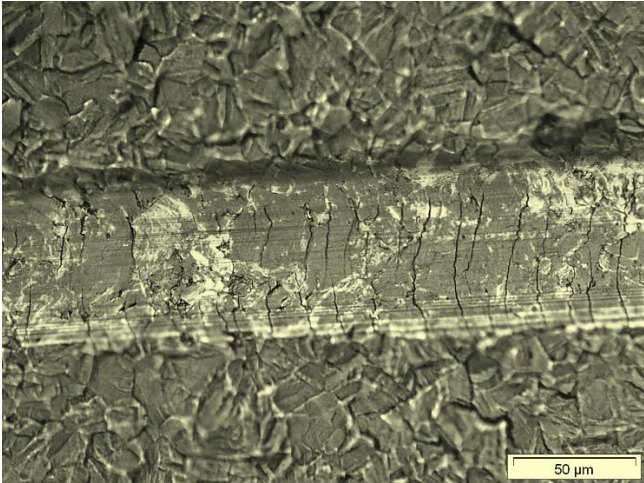
Figura 31 Final del rayado del ensayo. Centro de la muestra



En los test realizados a medio radio y en el borde, se observó la aparición de la primera grieta para una distancia $\sim 1\text{mm}$ el intercepto de esa distancia corresponde a un valor de carga crítica de falla $L_{c1} \sim 7.2\text{ N}$. La emisión acústica en el test de medio radio se mantiene constante hasta $\sim 1\text{mm}$ distancia donde aparece la primera grieta, después aumenta debido a la aparición de grietas paralelas, **ver Figura 32** Para el test en el borde de la muestra la emisión acústica presenta diferentes picos de aumento en la señal y luego vuelve a ser constante, esto se debe a que

en el borde de la muestra se presentan grietas a lo largo de la capa como se mostraba en la figura 15(a).

Figura 32 Formación de grietas paralelas después de la primera grieta



5. CONCLUSIONES

5.1 SOBRE LA NITRURACIÓN A PLASMA CON TELA ACTIVA ASPN

- ❖ Se encontró que para el acero 17-4PH nitrurado con tela activa, se formó una capa nitrurada homogénea con espesor $\sim 7.5 \mu\text{m}$, constituida solo por martensita expandida α'_N , para las dos condiciones de partida diferente, solamente solubilizada y solubilizada e envejecida.
- ❖ De los resultados de espectrometría WDS de rayos X, se encontró que la capa nitrurada de la muestra previamente solubilizada e envejecida presentó un valor máximo de 3.686% de nitrógeno en porcentaje en peso, siendo este mayor en comparación con la muestra solamente solubilizada que presento 1.88% de nitrógeno. Esa diferencia en el contenido de nitrógeno puede ser atribuida al efecto del Cu en la actividad de N disuelto en la matriz martensítica del acero solubilizado.
- ❖ El perfil de dureza mostró buena correlación con el perfil de nitrógeno, presentando mayor dureza la muestra solubilizada e envejecida de $1.126 \pm 100 \text{ HV}0.01$ en comparación con la muestra solamente solubilizada $950 \pm 100 \text{ HV}0.01$.
- ❖ De acuerdo con los resultados obtenidos del ensayo de esclerometria lineal instrumentada, la muestra solubilizada e envejecida presentó un valor mayor de carga critica de falla $Lc1 \sim 16.5 \text{ N}$ en comparación con la muestra solamente solubilizada $Lc1 \sim 11.42 \text{ N}$. El coeficiente de fricción inicial fue el mismo para las dos muestras ~ 0.065 , sin embargo este valor se mantuvo constante a una distancia de $\sim 2.3 \text{ mm}$ para la muestra solubilizada e envejecida y $\sim 1.3 \text{ mm}$ para la muestra solamente solubilizada.

5.2 SOBRE LA NITRURACIÓN A PLASMA SIN TELA ACTIVA DCPN

- ❖ Se encontró que para el acero 17-4PH nitrurado sin tela activa, se formó una capa nitrurada no homogénea, presentando un espesor en el centro de la muestra de $\sim 13.5 \mu\text{m}$ y en el borde de $\sim 29.5 \mu\text{m}$, la capa está constituida por martensita expandida α'_N , nitruro de hierro $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ y nitruro de cromo Cr_2N , mientras que con la técnica de tela activa se evitó la precipitación de nitruros.
- ❖ De los resultados de espectrometría WDS de rayos X, se encontró que la camada nitrurada sin tela activa presentó un valor máximo en el borde de 4.59% de nitrógeno y en el centro de 3.76% de nitrógeno en porcentaje en peso. Los valores elevados de nitrógeno se debe a la presencia de nitruros y la diferencia del contenido de nitrógeno a lo largo de la muestra es debido a la irregularidad del plasma en la superficie de la muestra durante el proceso de nitruración.
- ❖ El perfil de dureza presentó el mismo comportamiento del perfil de nitrógeno, mostrando que a medida que el contenido de nitrógeno disminuye la dureza también. Así mismo la dureza en el borde es mayor que el centro, siendo en el borde $1250 \pm 100 \text{ HV}0.05$ y en el centro $1100 \pm 100 \text{ HV}0.05$.
- ❖ De acuerdo con los resultados obtenidos del ensayo de esclerometría lineal instrumentada, la muestra nitrurada sin tela activa presentó un valor menor de carga crítica de falla $Lc1 \sim 7.2 \text{ N}$ en comparación con los valores obtenidos de las muestras nitruradas con tela activa. El coeficiente de fricción no fue homogéneo durante todo el ensayo, indicando la falta de homogeneidad en cuanto las propiedades de la capa nitrurada.

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las dos muestras nitruradas con tela activa, con el fin de estudiar el efecto del Cu disuelto en la martensita en la actividad del nitrógeno durante el proceso de nitruración a plasma.

Se recomienda realizar el proceso de nitruración a plasma sin tela activa para una muestra solamente solubilizada y comparar con la muestra solubilizada e envejecida, utilizando los mismos parámetros de nitruración y tratamientos térmicos realizados.

Se recomienda realizar ensayos de corrosión, con el fin de estudiar la resistencia a la corrosión de cada muestra y su relación con la presencia de nitruros, así mismo profundizar más en ensayos que midan las propiedades tribológicas de cada muestra.

CITAS

- [1] VALENCIA GIRALDO, Asdrúbal. Tecnología del tratamiento térmico de los metales. Editorial Universidad de Antioquia, 2nd ed. 2009, pp. 541–587.
- [2] “XVI- Tratamientos Térmicos De.” [Online]. visto en marzo 2015, Disponible:
http://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5_anio/metalografia/16-_TT_aceros_inoxidables_v2.pdf
- [3] MARINHO, Ricardo Reppold; PIANA, Luciano André y STROHAECKER, Telmo Roberto. Aplicação de nitretação a plasma em aço inoxidável 17-4PH. In 22º Congresso Brasileiro de Corrosão. (2002, August).
- [4] SUN, Yong y BELL, Tarsha. Sliding wear characterization of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. *Wear*, v. 218, MAY 1998. p. 34-42.
- [5] ZHANG, Z.L y BELL, Tarsha. Structure and corrosion resistance of plasma nitride stainless steel. *Surface Engineering* v1, 1985. Issue 2 p. 131-136.
- [6] ICHII, K.; FUJIMURA, K.; TAKASE, T., Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel, *Tech. Rep. Kansai Univ.* 27, 1986. p135–144.
- [7] KIM, S. K.; YOO J.S.; PRIEST J.M y FEWELL M.P. Characteristics of Martensitic Stainless Steel Nitrided in Low-pressure RF Plasma. *Surface and Coating Technology*. v.163, n.164, p. 380-385, 2003.
- [8] MANOVA, D.; MÄNDLE, S.; NEUMANN, H. y RAUSCHENBACH, B. Wear behavior of martensitic stainless steel after PIII surface treatment, *Surface and Coatings Technology*, v.200 Issues 1-4, p. 137-140, 2005.
- [9] LI, C. X. y BELL, T. Corrosion Properties of Plasma Nitride AISI 410 Martensitic Stainless Steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous Solution. *Corrosion Science*. v. 48, 2006. p. 2036-2049.
- [10] XI, Y.T.; LIU, D.X.; HAN, D.; HAN, Z.F. Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature, February 2008. *Acta Metallurgica Sinica* V. 21 p. 21–29.

- [11] MURAYAMA, M. HONO, K., and KATAYAMA, Y. "Microstructural evolution in a 17-4 PH stainless steel after aging at 400 °C," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 30, 1999. pp. 345–353.
- [12] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, "Standard Specification for Age-Hardening Stainless Steel Forgings: ASM A705/A705M – 95," vol. 86, no. Reapproved, 2012. pp. 10–11.
- [13] COLOMBIER, R y HOCHMANN, J. *Aceros Inoxidables Aceros Refractarios*, Urmo. Bilbao, 1968.
- [14] SORIANO VARGAS, O. "Descomposición de Fases en el Sistema de Aleación Fe-Cr," INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, 2009.
- [15] THELNING, K. E. - "Case Hardening", in *Steel and Its Heat Treatment*, Ed. McGraw-Hill, 1975.
- [16] FRANDSEN, R. B. ; CHRISTIANSEN, T and SOMERS, M.A.J; "Simultaneous surface engineering and bulk hardening of precipitation hardening stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, 2006. pp. 5160–5169.
- [17] ALVES, C Jr, *NITRETAÇÃO A PLASMA Fundamentos e Aplicações*. 2001, p. 122.
- [18] C. X. Li, T. Bell, and H. Dong, "A Study of Active Screen Plasma Nitriding," *Surf. Eng.*, vol. 18, no. 3, 2002. pp. 174–181.
- [19] ESPITIA, L. A. "Comportamento em desgaste por erosão cavitação, erosão – corrosão e em ensaios de microesclerometria linear instrumentada de um aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma em baixa temperatura, utilizando a tecnologia de tela ativa," Brasil: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.
- [20] MAGALHÃES DE SOUZA, Rômulo "Nitretação Iônica Sem Efeito De Borda: Desenvolvimento E Avaliação De Uma Nova Técnica". Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.
- [21] JANOSI, A.; KOLOZSVARY, S y KIS , z ; "Controlled hollow cathode effect: new possibilities for heating low-pressure furnaces, *Metal Science and Heat Treatment*," vol. 46, 2004. pp. 310–316.
- [22] C. X. Li ; ESFANDIARI, M. and DONG, H. "On the microstructure and phase identification of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening

- stainless steel,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, 2008. pp. 2969–2975.
- [23] K. H. Jack, “The Iron-Nitrogen System: The Preparation and the Crystal Structures of Nitrogen-Austenite and Nitrogen-Martensite,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 208, no. 1093, 1951. pp. 200–215.
- [24] G. J. Li, J. Wang, C. Li, Q. Peng, J. Gao, and B. L. Shen, “Microstructure and dry-sliding wear properties of DC plasma nitrided 17-4 PH stainless steel,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, 2008. pp. 1964–1970.
- [25] COOK, L. Low temperature active-screen plasma surface alloying of precipitation hardening stainless steels (Doctoral dissertation, University of Birmingham). 2012.
- [26] DIN 50190-3, “Hardness depth of heat-treated parts; determination of the effective depth of hardening after nitriding Standard by deutsches Institut fur normung e.v. (German national standard),” 1979.
- [27] TORO, A.; TSCHIPTSCHIN, A.P., Chemical characterization of a high Nitrogen stainless steel by optimized electron probe microanalysis. *Scr. Mater*, v. 63, 2010. p. 803-806.
- [28] ASTM C1624 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing, Annual book of ASTM standards, 2005.
- [29] SUN, Y and BELL, T. “Low Temperature Plasma Nitriding Characteristics of Precipitation Hardening Stainless Steel,” *Surface Engineering*, vol. 19. 2003. pp. 331–336.
- [30] CHRISTIANSEN, T ; K. V. Dahl, and SOMERS, M. A. J. “Nitrogen diffusion and nitrogen depth profiles in expanded austenite: experimental assessment, numerical simulation and role of stress,” *Materials Science and Technology*, vol. 24. 2008. pp. 159–167.

BIBLIOGRAFIA

COOK , Louise. , Cook. Low temperature active-screen plasma surface alloying of precipitation hardening stainless steels Master of Research (MRes). (Doctoral dissertation,Birmingham – U.K. : University of Birmingham, School Metallurgy and Materials, Junio). 2012.

DONG, H. Dong ;, ESFANDIARI, MM. Esfandiari, and LI, X. Y. Li , “On the microstructure and phase identification of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel,” En: Surface. and Coatings Technology. March, 2008. , Vvol. 202, N° 13, pp. 2969–2975, 2008.

ESPITIA SAN JUAN, A, Luis Armando. Comportamento em desgaste por erosão cavitação, erosão – corrosão e em ensaios de microesclerometria linear instrumentada de um aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma em baixa temperatura, utilizando a tecnologia de tela ativa. Tesis Doctoral. São Paulo: Universidade de São Paulo. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.

LI. C. X.; Li, BELL , TtT. and. Bell, and y DONG, H. Dong,. “A Study of Active Screen Plasma Nitriding. ,” En: Surface. Engineering.,. 2002. vol. 18, no. 3, pp. 174–181, 2002.

PINEDO, Carlos. Eduardo. PINEDO, “Estudo morfológico e cinético da nitretação por plasma pulsado do aço inoxidável martensítico aisi 420. Tesis Doctoral. O carlos eduardo pinedo,” São Paulo: Autarquia Associada a Universidade de São

Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2000.

TORO, A. and TSCHIPTSCHIN, A.P., Chemical characterization of a high Nitrogen stainless steel by optimized electron probe microanalysis. *Scripta Materialia* [online] 2010 Vol 63. [cited: 3 March 2016] p. 803–806 *Scr. Mater*, v. 63, p. 803-806, 2010. Available from SCIENCE DIRECT.