

Nitrocarburation Austenítica del Acero AISI-SAE 1020 con alcoholes y trietanolamina*

1020 AISI-SAE steel Austenitic Nitrocarburising with alcohol and triethanolamine

Carlos Bohórquez A.¹, Álvaro Castro P.²

RESUMEN

En el presente trabajo se pueden observar la microestructura y el perfil de microdurezas de la capa nitrocarburada a 700°C durante 4 horas de un acero AISI-SAE 1020, utilizando metanol, isopropanol y trietanolamina, el cual fue sometido posteriormente a temple en agua y revenido a 350°C durante 1 hora. El acero fue calentado inicialmente a 400°C durante 1 hora para oxidar parcialmente la superficie. A manera de ejemplo, se presenta previamente un análisis de la microestructura y propiedades obtenidas por otros investigadores en un acero con 0,5%C, utilizando gas endotérmico y diferentes cantidades de amoníaco.

PALABRAS CLAVE: tratamientos térmicos, tratamientos de superficie.

ABSTRACT

The present work shows AISI-SAE 1020 steel's nitrocarbide layer's microstructure and micro-hardness profile following 4 hours at 700°C using methanol, isopropanol and triethanolamine. The steel was then hardened by quenching it in water and then tempered at 350°C for 1 hour. Its surface had been partially oxidised by heating it at 400°C for 1 hour. An example is given of other researchers analysing microstructure and properties in steel having 0.5% C, using endothermic gas and different amounts of ammoniac.

KEY WORDS: thermal treatment, surface treatment.

Recibido: Noviembre 24 de 2004

Aceptado: Febrero 4 de 2005

I. Introducción

En el presente trabajo se pueden observar la microestructura y el perfil de microdurezas de la capa nitrocarburada a 700°C durante 4 horas de un acero AISI-SAE 1020, utilizando metanol, isopropanol y trietanolamina, el cual fue sometido posteriormente a temple en agua y revenido a 350°C durante 1 hora. El acero fue calentado inicialmente a 400°C durante 1 hora para oxidar parcialmente la superficie. A manera de ejemplo, se presenta previamente un análisis de la microestructura y propiedades obtenidas por otros investigadores en un acero con 0,5%C, utilizando gas endotérmico y diferentes cantidades de amoníaco.

II. Fundamentos del proceso

En la nitrocarburation austenítica la introducción de carbono y nitrógeno en la superficie del acero se lleva a

cabo en un rango de temperaturas que oscila entre 590°C y 720°C, para conseguir durante el temple una capa externa de carbonitruros soportada por una capa de martensita, las cuales se analizarán en detalle más adelante.

Este tratamiento termoquímico permite obtener características tales como:

- Resistencia al desgaste.
- Resistencia a la corrosión.
- Incremento en la resistencia a la fatiga.
- Reducción del coeficiente de rozamiento.
- Baja distorsión comparada con los procesos de carburización.
- Reducción de costos al utilizar aceros al carbono o de baja aleación.

1 M. Sc. Universidad Nacional de Colombia.

2 M. Sc. Universidad Nacional de Colombia. Profesor titular, acastrop@unal.edu.co

*Maestría en Ingeniería - Materiales y Procesos de Manufactura. Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá.

- Obtención de capas internas martensíticas que soporten los esfuerzos aplicados sobre la superficie de las piezas.
- Reducción de temperaturas del proceso en comparación con la carburización o la carbonitruración.

La utilización de bajas temperaturas disminuye la distorsión y elimina la posibilidad de que se presenten transformaciones de fase en la parte interna del acero, tan solo la superficie que ha sido modificada químicamente sufrirá modificaciones durante el enfriamiento rápido.

III. Generación de las atmósferas

A. Gas endotérmico y amoníaco

Uno de los procesos más conocidos utiliza gas endotérmico mezclado con amoníaco. El primero genera carbono y el segundo nitrógeno.

El gas endotérmico tiene por lo general la siguiente composición nominal: 35 a 40% N₂ - 15 a 25% CO - 0,3 a 04% CO₂ - 35 a 45% H₂ - 0,05 a 0,15% CH₄ y 0,2%.H₂O [1].

Tanto el monóxido de carbono como el metano pueden producir carbono que difunde sobre la superficie del acero, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Puesto que la cantidad de metano es muy pequeña, se puede asumir que el único gas efectivo para carburizar es el monóxido de carbono.

En cuanto al nitrógeno se refiere, su aporte se debe a la descomposición del amoníaco de acuerdo con la siguiente reacción:



El nitrógeno atómico difunde hacia el interior del acero, mientras que el hidrógeno atómico se transforma en hidrógeno molecular.

B. Alcoholes y trietanolamina

En el presente trabajo se utilizan sustancias orgánicas tales como alcoholes y trietanolamina para producir la atmósfera deseada. La ventaja de este proceso radica fundamentalmente en el bajo costo, tanto de los equipos como de los insumos utilizados.

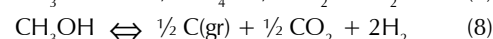
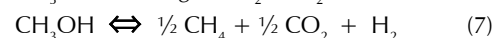
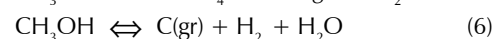
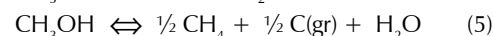
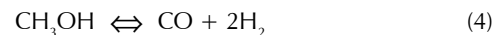
Los alcoholes más utilizados son el metanol y el isopropanol, los cuales generan en gran medida el carbono necesario para obtener las microestructuras deseadas. El metanol actúa como gas portador, y el isopropanol como activador. A continuación se presenta

en forma más detallada el comportamiento de cada uno de estos alcoholes.

1) Metanol

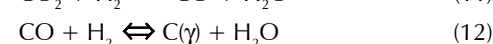
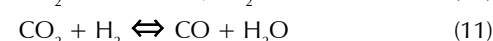
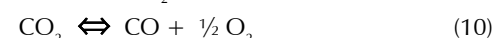
Estudios teóricos sobre la craquización del metanol indican que la atmósfera obtenida a temperaturas entre 850°C y 950°C debe estar constituida básicamente por hidrógeno y monóxido de carbono, además de cantidades pequeñas de vapor de agua, anhídrido carbónico y metano.

La pirólisis del metanol puede ocurrir de varias formas [2]



Dependiendo de la termodinámica y de la cinética del sistema, una de estas reacciones prevalecerá sobre las demás. Una condición para que ocurra una reacción es que el cambio de la energía libre de Gibbs (ΔG) sea negativa, además, la reacción que se puede presentar con mayor probabilidad a una determinada temperatura será aquella que tenga el menor valor de ΔG . Las curvas de energía libre (ΔG), correspondientes a las reacciones (1) a (5), se presentan en la Figura 1 y muestran que por encima de 700°C es muy factible que ocurra la reacción (1), con lo cual es posible obtener una mezcla gaseosa exenta de CO₂, CH₄ y C_{gr} a las temperaturas de carburización.

Por encima de los 700°C, los productos de la reacción, de acuerdo con la ecuación (1), son hidrógeno y monóxido de carbono. En este caso se presentarán las siguientes reacciones adicionales:



La reacción que más contribuye a la deposición de carbono en la superficie de los aceros es la del monóxido de carbono con el hidrógeno (12), ya que su velocidad de reacción es aproximadamente 40 veces más rápida que la producida por la descomposición del CO en carbono y CO₂.

2) Isopropanol

La utilización de isopropanol como líquido orgánico capaz de generar atmósferas carburizantes que brinden una cantidad de átomos de carbono suficientes para producir un mayor potencial de carbono, respecto al producido por el metanol a una misma temperatura y con niveles de goteo aceptables en cuanto a costos como a efectividad, permiten que sea empleado ya sea puro o diluido

con agua. El isopropanol (alcohol isopropílico) es un alcohol secundario y su fórmula puede ser escrita de varias maneras:

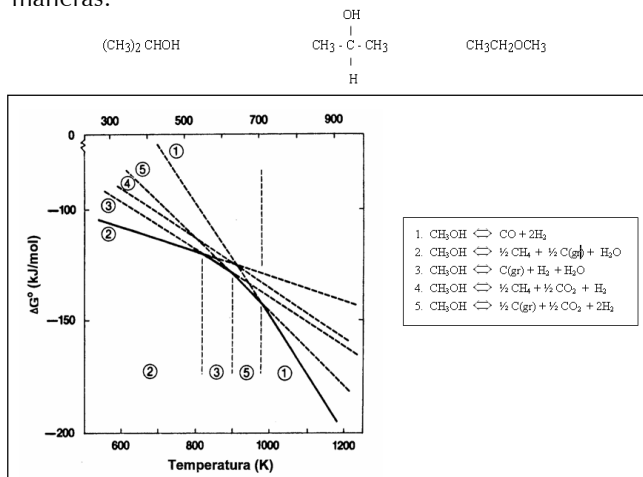
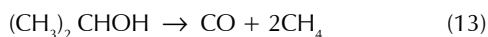
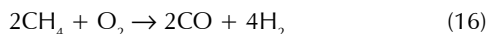
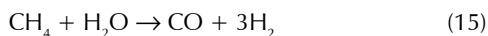
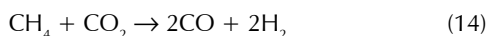


Fig. 1. Variación de la energía libre de Gibbs para varias reacciones de descomposición del metanol [2].

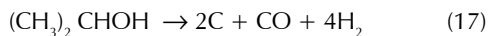
A temperaturas normales de tratamiento, superiores a 850°C, el isopropanol puro introducido en el horno se fracciona inmediatamente produciendo la siguiente reacción primaria:



El análisis de gases de los productos de la combustión indican que el fraccionamiento del metano es muy lento; sin embargo, los productos de las reacciones del metano con el bióxido de carbono, el agua o el oxígeno producen hidrógeno y monóxido de carbono de acuerdo con las siguientes reacciones:

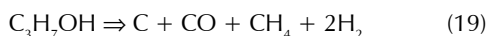


por tanto, si la temperatura se eleva o el tiempo se alarga, el fraccionamiento completo del isopropanol se puede representar mediante la siguiente reacción:



La reacción primaria produce una atmósfera con 66.4% CH_4 y 33.3% CO y el fraccionamiento total 80% H_2 y 20% CO .

A medida que la temperatura disminuye el isopropanol puede descomponerse de la siguiente manera:



En la Figura 2 se observa la cantidad de metano que produce cada una de estas reacciones.

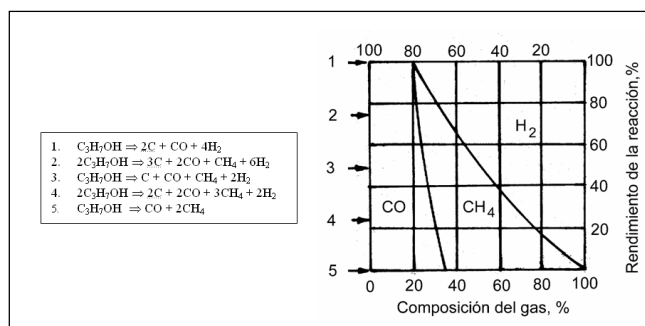
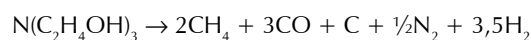


Fig. 2. Descomposición del isopropanol de acuerdo al rendimiento de la reacción.

3) Trietanolamina

La trietanolamina se descompone por encima de los 500°C de acuerdo con la siguiente reacción:



Como se puede analizar, los productos de la reacción son: 5,5%N, 33%CO, 22% CH_4 y 39% H_2

La utilización de mayor o menor cantidad del compuesto nitrogenado contribuye a producir diferencias de composición en la atmósfera del horno, en comparación con la atmósfera base sin adición de nitrurante.

4) Análisis de fases

Las fases presentes en las diferentes capas superficiales de los aceros nitrocarbados dependen de: 1) la temperatura de calentamiento y velocidad de enfriamiento, y 2) del tipo y cantidad de sustancias carburizantes y nitrurantes utilizadas en el tratamiento termoquímico.

Para analizar las microestructuras obtenidas es importante conocer los diagramas Fe-C-N a la temperatura del proceso. Las figuras 3 y 4 muestran los cortes isotérmicos a 600°C y 700°C.

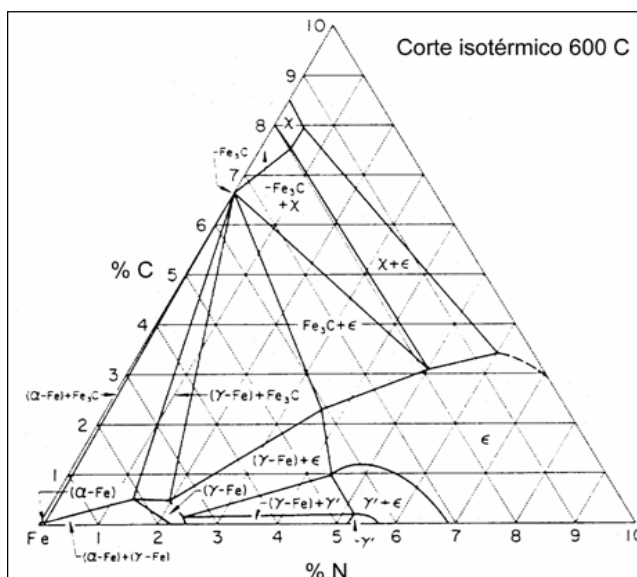


Fig. 3. Corte isotérmico del diagrama Fe-C-N a 600°C.

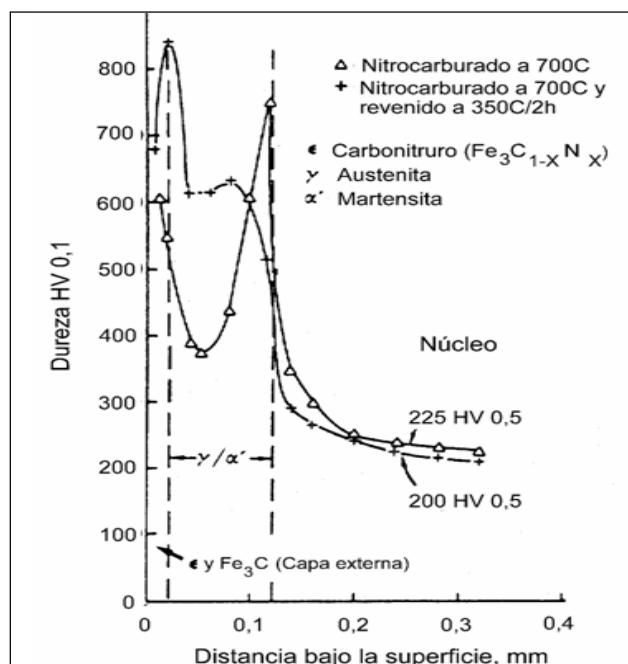


Fig. 6 . Perfiles de microdureza de un acero con 0,5% C - 0,22% Si - 0,7% Mn - 0,024% P - 0,028% S nitrocarbado a 700°C y luego templado (mezcla de 86% de gas endotérmico y 14% de amoníaco), y del mismo acero después de revenido a 350°C/2h. Las fases mostradas corresponden a las del acero templado [4].

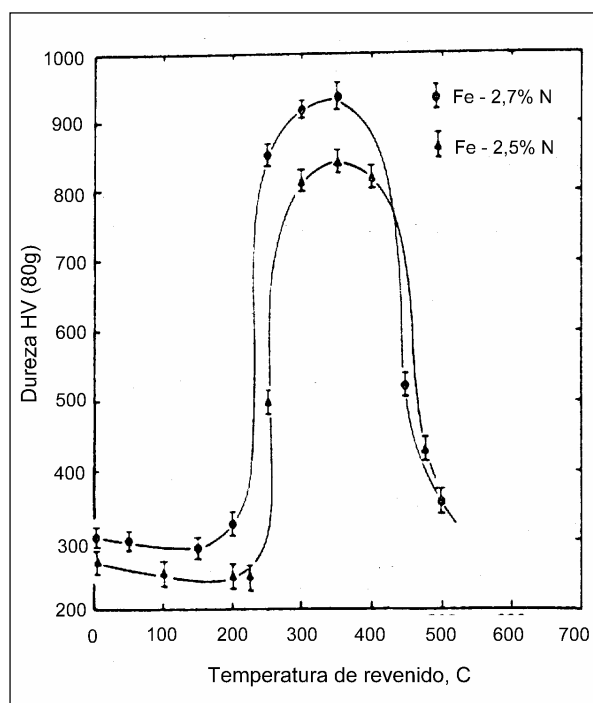


Fig.7. Variación de la dureza durante el revenido a diferentes temperaturas, durante 30 minutos, en la capa formada por martensita y austenita sin transformar en un acero con 0,5% C nitrocarbado previamente a 700°C. El máximo endurecimiento a 350°C es debido a la transformación de la austenita retenida en bainita fina y γ' (Fe₄N) [1].

IV. Resistencia al desgaste

Uno de los beneficios de la nitrocarbación austenítica es el mejoramiento de la resistencia al desgaste en los aceros debido, no solamente a la presencia de la capa compuesta, sino también al efecto que produce el substrato que la soporta, el cual, como se vio anteriormente, está formado por bainita, ferrita y cementita.

La Figura 8 muestra los resultados obtenidos durante el desgaste de tres pines de un acero En 32 (AISI-SAE 1016) bajo las siguientes condiciones: 1) recocido, 2) nitrocarbado a 700°C/1h en una atmósfera con amoníaco residual del 15% y temple posterior en aceite y 3) nitrocarbado, templado y revenido a 250°C durante 2 horas

El análisis de estos resultados llevó a la conclusión de que la naturaleza de la zona de difusión mejora notablemente la resistencia a la fatiga; sin embargo, se observó también que un revenido posterior hace que esta resistencia disminuya en aceros de bajo carbono [1].

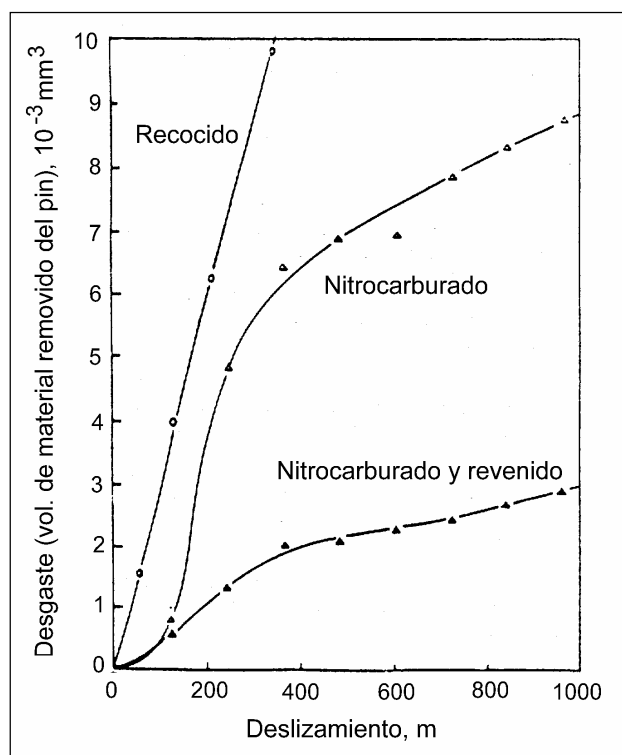


Fig. 8. Desgaste en un acero En 32 sometidos a diferentes tratamientos térmicos y termoquímicos. La nitrocarbación se realizó a 700°C/1h en una atmósfera con 85% de gas endotérmico y 15% de amoníaco. El revenido se hizo a 250°C/2h. El ensayo de desgaste *pin-on-disk* se llevó a cabo con una carga de 1N y una velocidad de deslizamiento de 2m/s.

Estudios de fatiga por flexión rotativa realizados en aceros sometidos a nitrocarbación ferrítica muestran que la resistencia a la fatiga es similar si está presente la capa de

compuestos (ϵ y γ') o si se ha removido, esto quiere decir que en este tipo de procesos los esfuerzos internos presentes en las zonas subsuperficiales, especialmente los de las zonas de difusión, juegan un papel muy importante en la resistencia a la fatiga.

A. Resultados obtenidos

La Figura 9 muestra las capas que se presentaron en la superficie de un acero AISI-SAE 1020 nitrocarburado a 700°C durante 4 horas en una atmósfera generada mediante goteo de metanol (85%), isopropanol (2%) y trietanolamina (13%), y luego enfriado en agua. Se debe anotar que el acero fue previamente oxidado mediante un calentamiento a 400°C durante 1 hora, ya que de acuerdo a resultados obtenidos en otras investigaciones [5], el oxígeno juega un papel importante en la obtención de la capa blanca. Como puede observarse, la microestructura superficial está formada por una capa blanca de $\epsilon/\text{Fe}_3\text{C}$ de aproximadamente 5 μm , la cual está sustentada por una capa de martensita (con poca austenita retenida cerca de la capa blanca), obtenida por efecto del enfriamiento drástico. El espesor total de la capa nitrocarburada es de 120 μm aproximadamente.

La Figura 10 corresponde al acero nitrocarburado y revenido a 350°C durante 1 hora. Tanto la capa blanca como la martensita revenida que la soporta presentan una mayor homogeneidad.

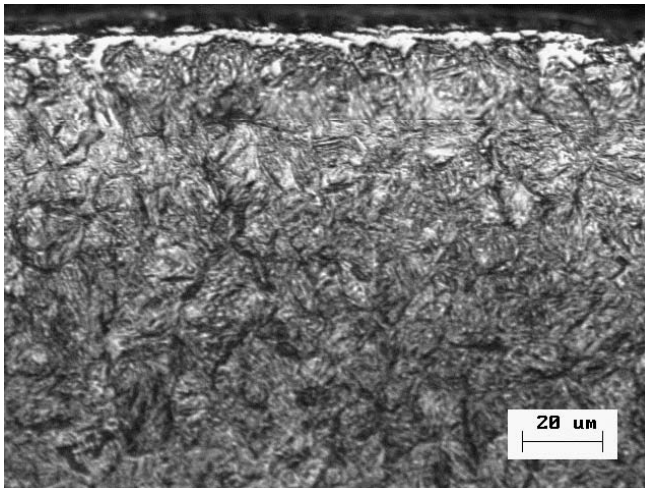


Fig. 9. Microestructura de la capa nitrocarburada en un acero AISI-SAE 1020 realizada a 700°C durante 4 horas utilizando metanol, isopropanol y trietanolamina. El enfriamiento se realizó en agua. Se observa la capa blanca y a continuación martensita. Espesor total de la capa 120 μm .

Un análisis de los perfiles de microdureza (Figura 11) permite concluir que:

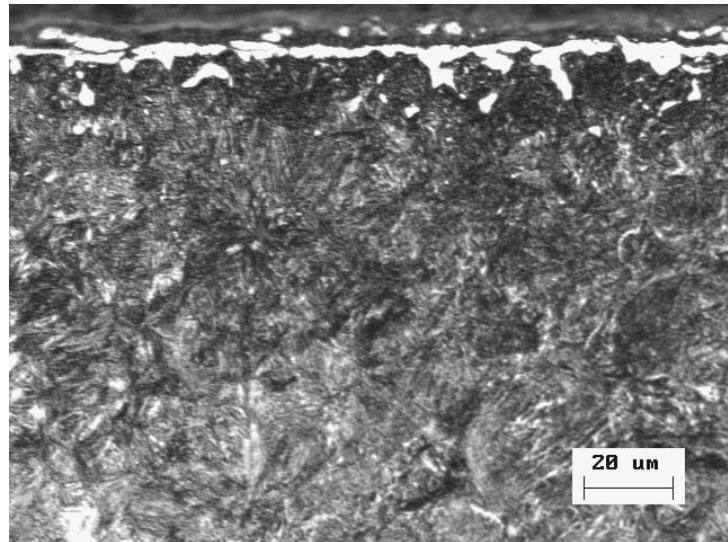


Fig. 10. Microestructura de la capa nitrocarburada templada y revenida en un acero AISI-SAE 1020. El tratamiento se hizo a 700°C durante 4 horas utilizando metanol, isopropanol y trietanolamina. El revenido se realizó a 350°C durante 1 hora. Se observa la capa blanca soportada por martensita revenida.

- Las durezas de la capa blanca son elevadas tanto en estado templado (900 HK aprox.) como revenido (700 HK aprox.).
- La poca austenita retenida que se obtiene después del temple cerca de la capa blanca (la cual se transforma en bainita nitrogenada), contribuye relativamente poco al incremento de la dureza durante el revenido.
- Las zonas templadas y revenidas tienen una dureza homogénea.

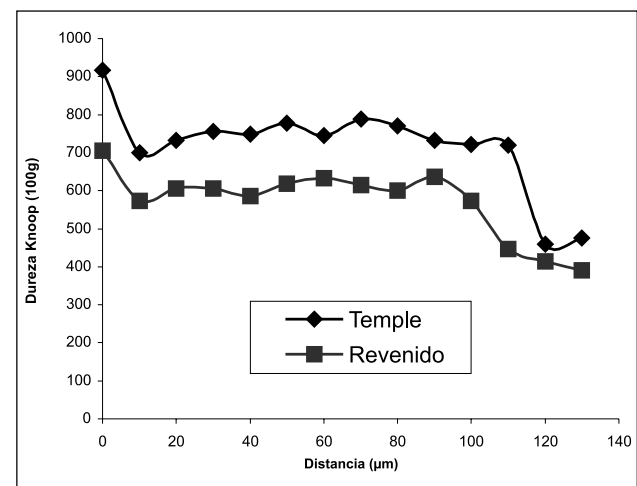


Fig. 11. Perfiles de microdureza de la capa nitrocarburada, templada y revenida obtenida en un acero AISI-SAE 1020 utilizando metanol (85%), isopropanol (2%) y trietanolamina (13%). El espesor total de la capa fue de 120 μm y el de la capa blanca de 5 μm aproximadamente.

- La martensita revenida a 350°C presenta durezas bastante altas (600 HK aprox.).

V. Conclusiones

- Es posible realizar la nitrocarburation austenítica utilizando metanol, isopropanol y trietanolamina.
- La capa blanca no es tan gruesa como la obtenida cuando se utiliza gas endotérmico y amoníaco, pero esta característica puede ser importante para muchas aplicaciones, inclusive habrá casos donde no se requiera la presencia del carbonitrógeno.
- Las capas de martensita y martensita revenida tienen durezas suficientemente elevadas para soportar adecuadamente los esfuerzos de compresión que se transmiten a través de la capa blanca, y en caso de que ésta no exista, se garantiza una buena resistencia al desgaste de las piezas nitrocarbureadas.
- La nitrocarburation con alcoholes y trietanolamina reduce los costos del proceso, en comparación con el método tradicional de gas endotérmico y amoníaco, por cuanto los equipos utilizados son más baratos y la producción de la atmósfera se realiza a partir de sustancias de relativamente bajo costo y fácil consecución.
- Los perfiles de microdureza del acero AISI-SAE 1020 (Figura 11) muestran un comportamiento diferente al del acero con 0,5%C (Figura 6). Se considera que ello es debido fundamentalmente a los siguientes motivos:
 - El nitrógeno aportado por la cantidad de trietanolamina utilizada en los ensayos es inferior al suministrado por el amoníaco, por este motivo el espesor de la capa blanca es menor.
 - Al no haber una excesiva cantidad de nitrógeno las temperaturas de inicio y fin de transformación martensítica (M_s y M_f) son más altas, eliminando prácticamente la presencia de austenita residual
- Durante el revenido no se presentan durezas superiores a las del temple, por no existir grandes transformaciones de austenita retenida en bainita nitrogenada.
- Las durezas después del revenido a 350°C corresponden, en su gran mayoría, a las obtenidas por la transformación de la martensita en ferrita y cementita, por esta razón sus valores son siempre inferiores a los del temple.
- La dureza en la capa blanca alcanza valores similares a los obtenidos cuando se utiliza amoníaco.
- Habría que investigar las ventajas y desventajas que presentan las variaciones abruptas de microdureza en las capas de martensita y martensita revenida obtenidas mediante gas endotérmico y amoníaco y compararlas con las generadas con alcoholes y trietanolamina donde las durezas son homogéneas.

Bibliografía

- [1] Bell T.; Kinali L.; Munstermann G., *Physical Metallurgy Aspects of the Austenitic nitrocarburing Process, Heat Treating of Metals*, 1987, 2, pp. 47-51.
- [2] M. Kostelitz, C. Pavee, A. Gimier, *Heat Treating Processes with Nitrogen and Methanol Based Atmospheres*, J. Heat Treating, Vol 2, No. 1, 1981.
- [3] Castro A., *Influencia de la nitrocarburation en las propiedades superficiales de los aceros no aleados*, 1er, Encuentro Nacional de Ciencia y Tecnología de Superficies, Acabados y Recubrimientos, Simedua, 1995.
- [4] Kiessling L., *The Constitution of Hardened Surfaces Produced by Low-Temperature Carbonitriding (Austenitic Nitrocarburing)*, *Heat Treatment of Metals*, 1978,4, pp. 95-99.
- [5] Bell T., *Nitrocementación Ferrítica*, Conferencias del Programa Multinacional de Metalurgia de la OEA, Argentina, 1976.