

1
L. Gu.



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

NITRURACION IONICA DE ACEROS DE HERRAMIENTA Y ALEADOS DE FABRICACION MEXICANA

TESIS MANCOMUNADA

Que para obtener el título de:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

Presentan:

JOSE LUIS ALBARRAN GOMEZ

JOSE TOMAS CISNEROS RIOS

RAUL LOVERA FRUTOS

EDUARDO FRANCISCO ROBLES PIEDRAS

MARCO ANTONIO VILLAGRAN ROLDAN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**"NITRURACION IONICA DE ACEROS DE HERRAMIENTA
Y ALEADOS DE FABRICACION MEXICANA"**

TESIS MANCOMUNADA

JOSE LUIS ALBARRAN GOMEZ

JOSE TOMAS CISNEROS RIOS

RAUL LOVERA FRUTOS

EDUARDO FRANCISCO ROBLES PIEDRAS

MARCO ANTONIO VILLAGRAN ROLDAN

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

1985



EXAMEN PROFESIONAL
FÍSICA

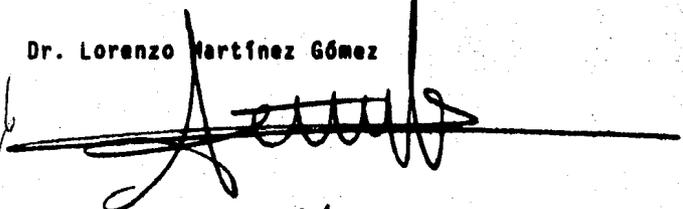
Jurado asignado según el tema:

- PRESIDENTE:** Prof. GUILLERMO F. SALAS BANUET
- VOCAL:** Prof. TERESITA ROBERT NUREZ
- SECRETARIO:** Prof. LORENZO MARTINEZ GOMEZ
- 1er. SUPLENTE:** Prof. BERNARDO FABIAN CAMPILLO ILLANES
- 2do. SUPLENTE:** Prof. GERARDO LOPEZ PERA

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Estado Sólido
Instituto de Física
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema: Dr. Lorenzo Martínez Gómez

pp. *[Handwritten initials]*


Sustentantes:

- José Luis Albarrán Gómez
- José Tomás Cisneros Ríos
- Raúl Lovera Frutos
- Eduardo Francisco Robles Piedras
- Marco Antonio Villagrán Roldán

[Handwritten signatures and initials]
 Raúl Lovera Fr. *[Handwritten signature]*
[Handwritten signature]

I N D I C E

AGRADECIMIENTOS	3
INDICE	9
INTRODUCCION	12
CAPITULO I	
DESCRIPCION DE LOS PROCESOS DE ENDURECIMIENTO	
SUPERFICIAL DE ACEROS	14
<u>1.1. Tratamientos Térmicos de Endurecimiento Superficial</u>	15
1.1.a. Temple Directo	15
1.1.b. Temple por Inducción	18
1.1.c. Temple a la Flama	24
1.1.d. Temple por Haz de Electrones	30
1.1.e. Endurecimiento Superficial con Láser	33
<u>1.2. Tratamientos Termoquímicos</u>	37
1.2.a. Carburización	37
1.2.b. Nitruración	41
1.2.c. Carbonitruración y Nitrocarburización	49
1.2.d. Implantación Iónica	53
1.2.e. Boronado	54
1.2.f. Endurecimiento Superficial por Formación de Carburos de Titanio, Vanadio y Cromo	56
<u>1.3. Nitruración Iónica</u>	57
CAPITULO II	
ASPECTOS TEORICOS Y PRACTICOS DE LA GENERACION DEL PLASMA	79
<u>II.1. Definición y Clasificación de Plasmas</u>	80
<u>II.2. Ecuaciones Básicas de la Teoría Cinética de los Gases</u>	84

II.3. <u>Colisiones en Plasmas</u>	86
II.4. <u>Descargas Eléctricas</u>	95
II.5. <u>Zona Catódica de la Descarga Luminosa</u>	101
II.6. <u>Análisis del Plasma</u>	104

CAPITULO III

SELECCION, CARACTERIZACION Y TRATAMIENTOS TERMICOS DE LOS ACEROS PARA NITRURACION IONICA	107
III.1. <u>Influencia de los Aleantes y Criterios de Selección de Aceros</u>	108
III.2. <u>Aceros Seleccionados y su Composición</u>	117
III.3. <u>Caracterización de los Materiales de Llegada</u>	120
III.4. <u>Templado y Caracterización de los Aceros</u>	130
III.5. <u>Revenido y Caracterización de los Aceros</u>	141

CAPITULO IV

DETERMINACION DE LAS CONDICIONES Y COMPORTAMIENTO DE LOS PARAMETROS DE OPERACION DURANTE LA NITRURACION IONICA	152
IV.1. <u>Equipos para Producir Vacío y Sistemas de Medición</u>	153
IV.2. <u>Descripción del Equipo Utilizado y Determinación de las Condiciones de Operación</u>	168
IV.3. <u>Comportamiento de los Parámetros de Operación</u>	175

CAPITULO V

RESULTADOS	186
V.1. <u>Caracterización de los Aceros Nitrurados</u>	187
V.1.a. <u>Preparación de las Muestras</u>	187

V.1.b. Medición y Gráficas de Microdureza	189
V.1.c. Metalografías de Caras Perpendiculares a la Superficie Nitrurada	199
V.2. <u>Estudio del Daño por Erosión con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</u>	208
V.3. <u>Estudio por Espectroscopía de Electrones Auger de los Aceros Nitrurados</u>	219
V.4. <u>Recopilación de los Resultados</u>	223
 CAPITULO VI	
DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	225
VI.1. <u>Discusión de Resultados</u>	226
VI.2. <u>Conclusiones</u>	230
VI.3. <u>Recomendaciones para Trabajos Posteriores</u>	231
 CAPITULO VII	
BIBLIOGRAFIA	232

INTRODUCCION

En un esfuerzo conjunto del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y del Instituto de Física de la UNAM se ha logrado desarrollar la instrumentación de la técnica de nitruración iónica en México. La nitruración iónica es un tratamiento termoquímico que se aplica en aceros para incrementar su dureza superficial, la resistencia a la fatiga, al desgaste y, en alguna medida, a la corrosión. Durante las últimas décadas, en países desarrollados, esta técnica ha encontrado aplicación industrial en gran escala para el acabado superficial de partes móviles de maquinaria. Piezas de la industria automotriz como cigüeñales, engranes, bielas, balancines, etcétera, se someten a nitruración iónica dando como resultados grandes incrementos en el tiempo de servicio, reproducibilidad y confiabilidad de las mismas.

La nitruración iónica ha sustituido, en los países desarrollados, a los procesos de nitruración gaseosa y líquida por ser estos menos eficientes, de calidad relativamente baja y focos de contaminación ambiental de amoníaco y cianuros. Los procesos de nitruración gaseosa y líquida se usan en México en escala comercial.

El presente trabajo reporta la experiencia en la aplicación de la técnica de nitruración iónica en ocho aceros especiales de fabricación nacional. Los ocho aceros, tipo AISI D-2, H-11, H-13, M-2, M-35, W-2, 4140 y 4320, fueron seleccionados por sus contenidos de cromo, molibdeno, manganeso y vanadio reconocidos internacionalmente por su susceptibilidad al tratamiento de nitruración.

La respuesta de los aceros al tratamiento de nitruración iónica fué positiva y variable como se esperaba. El incremento en la dureza superficial obtenido en los aceros varió de un 100 a un 450%. Estudios metalográficos y por espectroscopia Auger demuestran que la capa nitrurada alcanzó grosores de 100 a 150 micras.

Un panorama general de los diferentes procesos de endurecimiento de aceros se presenta en el Capítulo I. Se hace una revisión de los tratamientos térmicos y termoquímicos mencionando su aplicabilidad, sus ventajas y sus desventajas. En el Capítulo II se hace un breve análisis de los plasmas especialmente aquellos producidos por una descarga luminosa en una mezcla de nitrógeno con otros gases. En el Capítulo III se presentan los criterios de selección de cada acero de acuerdo a su composición y a la influencia de los elementos aleantes en el proceso. Se discuten también los tratamientos térmicos aplicados previamente y se hace un estudio metalográfico en cada paso del proceso previo a la nitruración. En el Capítulo IV se describe la instrumentación necesaria para el proceso de nitruración iónica, las condiciones de operación y el comportamiento de los parámetros a lo largo del experimento. En el Capítulo V se sintetizan los resultados obtenidos y en el Capítulo VI se exponen las conclusiones de este trabajo.

CAPITULO I

DESCRIPCION DE LOS PROCESOS DE ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL DE ACEROS

I.1. Tratamientos Térmicos de Endurecimiento Superficial.

I.1.a. Temple Directo.

El temple directo (llamado así para distinguirlo del temple a la flama o por inducción) puede considerarse también como un tratamiento de endurecimiento superficial, puesto que puede obtenerse una capa dura cuyo espesor depende de la templabilidad del acero.

El temple es un tratamiento térmico que consiste básicamente de tres etapas (Fig. I.1); a) calentamiento lento hasta la temperatura de austenización deseada, la cual es normalmente 50°C arriba de la línea A_{c3} (o A_1 en el caso de aceros hipereutectoides), b) un tiempo de permanencia que de acuerdo con la práctica debe ser entre 30 y 45 minutos por cada 30 mm de espesor de la pieza, y c) un enfriamiento rápido (el temple propiamente dicho), cuya severidad depende del espesor requerido de capa dura y de la templabilidad del acero, que es la distribución de dureza desde la superficie hasta el centro de una pieza y es función directa del contenido de aleantes del acero.

Un aumento en la templabilidad se manifiesta por un desplazamiento en las curvas Temperatura-Tiempo-Transformación (TTT) hacia la derecha y una disminución en la velocidad crítica de enfriamiento, lo cual depende de la composición del acero. Los elementos de aleación que aumentan la templabilidad son cromo, molibdeno, níquel, manganeso, carbono, entre otros.

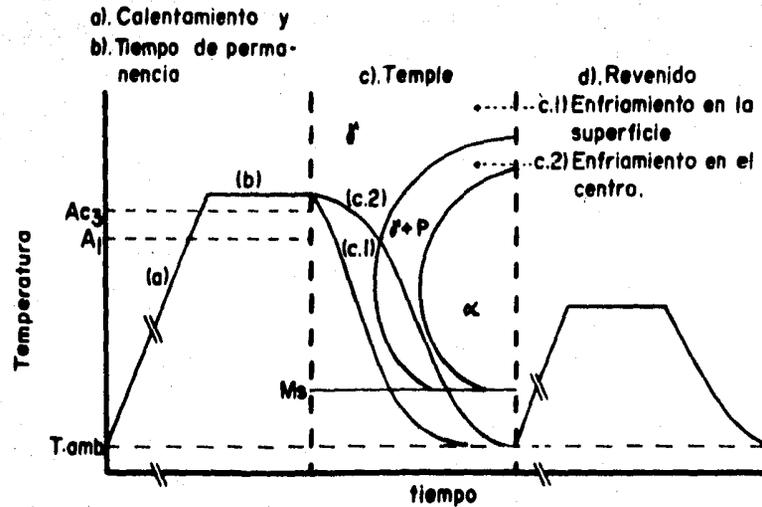


Fig. 1.1.- Ciclo térmico típico de temple y revenido.

La selección del medio de temple depende del espesor requerido en la capa dura y de la templabilidad del acero. Cuando se requiere una gran velocidad de enfriamiento, debido a una baja templabilidad, se usan agua o salmuera que absorben rápidamente el calor, pero que distorsionan la pieza. En cambio, si la templabilidad del acero es alta pueden usarse otros medios menos severos, como aceite mineral, sales fundidas y en algunos casos enfriamiento al aire, disminuyendo la distorsión de las piezas.

El objetivo principal del temple es endurecer el acero, ya sea completamente o en forma superficial, por la presencia de martensita, que se obtiene por un enfriamiento rápido de la austenita ($\gamma \rightarrow \alpha'$), aunque por la composición del acero pueden obtenerse otras estructuras que son indeseables porque ablandan el material, como austenita retenida (austenita que no se alcanza a transformar en martensita), y perlita o bainita, que se obtienen cuando se cruzan las líneas de transformación de las curvas TTT con la curva de enfriamiento.

El temple es un tratamiento térmico muy usado para aumentar la dureza de un acero, pero cuando se trata como endurecimiento superficial tiene inconvenientes como el de provocar descarburización de la superficie del acero, al tratar piezas de gran espesor se generan grietas debido a cambios dimensionales en la microestructura, se usan temperaturas elevadas y largos tiempos de permanencia, que implican un gasto enorme de energía y equipos de proceso.

Por este tratamiento se llegan a obtener valores altos de dureza de hasta 65 HRC (dureza que alcanza la martensita), depen-

diendo directamente del contenido de carbono.

Después de templado, el acero queda muy tensionado y por lo general no se usa directamente, sino que se somete a un revenido, que es un tratamiento a menor temperatura que sirve para eliminar las tensiones obtenidas por temple.

1.1.b. Temple por Inducción.

Este tratamiento de endurecimiento superficial se basa en el calor generado en la superficie de una pieza metálica por medio de una corriente inducida. El calentamiento se lleva a cabo con una bobina que induce una corriente alterna de alta o media frecuencia en la pieza. Como la bobina es generalmente de cobre electrolítico y la pieza de material ferroso, por la gran resistencia que opone esta la mayor parte de la energía se usa en calentar la pieza, sólo que el flujo de corrientes inducidas (corrientes de Foucault) no se distribuye uniformemente en la sección transversal de la pieza, sino que se concentra en las capas superficiales (efecto de película), calentando únicamente esta zona. Este fenómeno puede expresarse por (1)

$$I_x = I_0 \exp(-x/\delta),$$

donde I_x es la densidad de corriente a la profundidad x , I_0 es la densidad de corriente en la superficie y δ es la profundidad de penetración de las corrientes inducidas. δ depende de la frecuencia usada (f), de la resistividad (ρ) y de la permeabilidad (μ) de la pieza

$$\delta = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{10\rho}{f \cdot \mu}} = 0.503 \sqrt{\frac{\rho}{f \cdot \mu}}$$

donde δ , ρ , μ y f están en unidades del sistema internacional (MKS), y δ es la profundidad a la que se produce el 85% del calor generado y en la que la densidad de corriente se ha reducido a 36%.

El equipo necesario para el tratamiento consiste de una fuente de poder (AC) de alta frecuencia con controles, una bobina inductora de cobre electrolítico refrigerada con agua, un equipo para el sostén y colocación de las piezas durante el tratamiento de calentamiento y el subsecuente enfriamiento, y un sistema de dosificación y recirculación del medio de temple.

Por lo regular se usan entre 100 y 500 kHz, obteniendo capas endurecidas entre 1 y 1.5 mm. Cuando se aplican altas frecuencias y cortos tiempos de calentamiento se obtiene una capa dura delgada y lo contrario con pequeñas frecuencias y largos tiempos (Tabla I.1)(2).

El diseño de la bobina inductora depende de la forma de la superficie que se va a tratar y debe de cubrir exactamente el patrón de dureza requerido; existen infinidad de diseños, algunos de los cuales son mostrados en la Figura I.2. En la mayoría de los casos la pieza no se enfría suficientemente rápido por conducción (autotemple) para llevarse a cabo la transformación $\gamma \rightarrow \alpha'$, sino que por lo general se utiliza un medio de temple a base de agua y aceite, el cual se suministra eficientemente para un enfriamiento rápido, por lo que se necesita un buen sistema de recirculación y dosificación. En ocasiones se utiliza un polímero líquido soluble en agua para hacer un medio de temple plástico, logrando un patrón de dureza muy uniforme y un enfriamiento rápido.

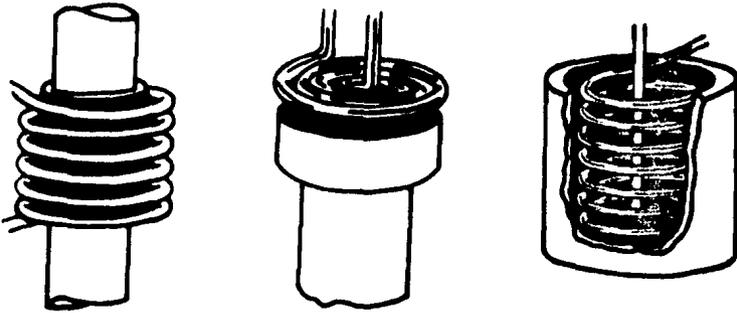


Fig. 1.2.- Algunos tipos de bobinas usadas para temple por inducción.

Tabla 1.1.- Condiciones para temple por inducción en aceros.

Profundidad de endurecimiento mm	Frecuencia kHz	Densidad de potencia aplicada W/mm ²
0.5/1.1	450	15 - 19
1.1/2.3	450	8 - 12
1.5/2.3	10	15 - 25
2.3/3.0	10	15 - 23
3.0/4.0	10	15 - 22
2.3/3.0	3	23 - 26
3.0/4.0	3	22 - 25
4.0/5.0	3	15 - 22

(2).

Los aceros óptimos para este tratamiento son los que contienen de 0.3 a 0.8% de carbono, aunque con más de 0.5% son susceptibles a fracturas si no se aplica cuidadosamente la técnica. Si se requiere, el núcleo de la pieza puede templearse y revenirse antes del temple por inducción.

Existen varios métodos de temple por inducción, los más comunes son los siguientes:

a. Método estacionario. En este se colocan el o los inductores sobre la superficie que se desea endurecer, la pieza permanece quieta o bien se rota aproximadamente a 200 rpm (1) para hacer un calentamiento homogéneo. Una vez que se ha alcanzado la temperatura de austenización adecuada en una capa, se produce el enfriamiento con agua, aceite, o mezclas de ambos, lo cual puede hacerse por rociado (Figura I.3) (3), y si se trata de piezas pequeñas, estas pueden sumergirse dejándose caer sobre el medio de temple, logrando de esta forma la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ en la capa superficial.

b. Método de avance progresivo. Para la realización de este se usan uno o varios inductores que barren la superficie austenizando una delgada capa que se va a endurecer, y enseguida de estos se va templando al administrar el medio de temple (Fig. I.4). El medio de temple puede ser el mismo refrigerante de la bobina, el cual debe estar entre 20 y 40°C. Una variación de este método puede hacerse cuando se trata de piezas largas y cilíndricas. En este caso se rota la pieza y el inductor avanza sobre ella calentándola y después enfriándola al rociar el medio de temple.

c. Temple de engranes. Cuando los engranes son pequeños el

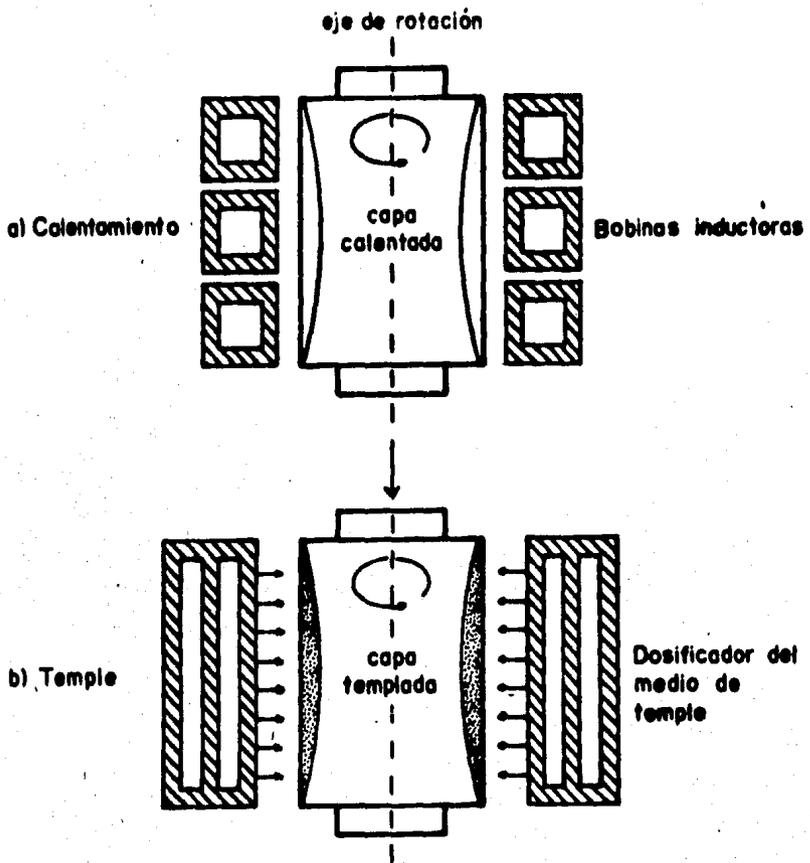


Fig.1.3.- Método estacionario de temple por inducción.

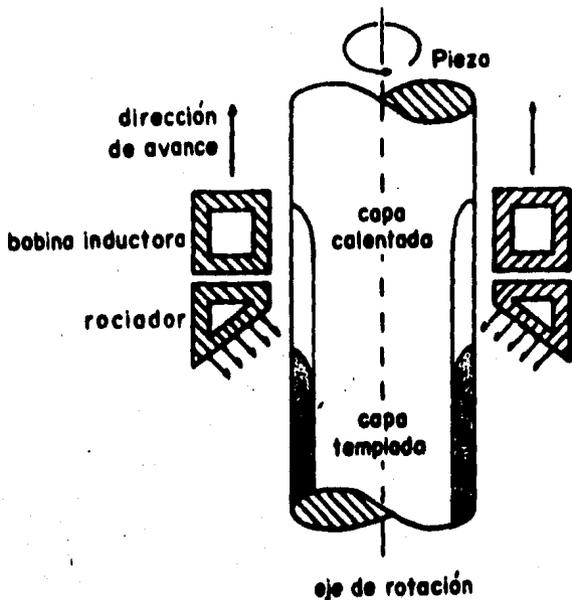


Fig. 1.4.- Método de avance para temple por inducción.

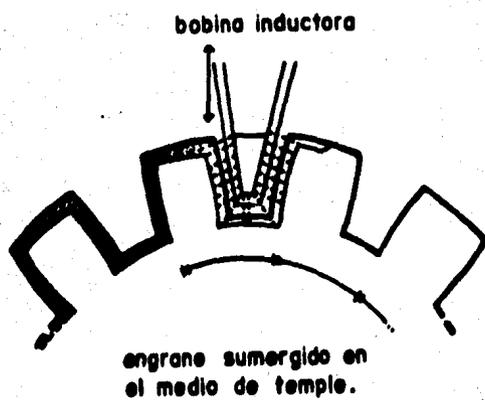


Fig. 1.5.- Temple por inducción de un engrane (diente a diente).

inductor rodea todos los dientes, llevándose a cabo el temple de todos al mismo tiempo, y cuando se trata de engranes muy grandes el temple se hace diente por diente, pues el inductor sólo abarca un diente. En un método más rápido (2) se hace el temple estando el engrane y el inductor sumergidos en el medio de temple (Fig. I.5).

Actualmente el temple por inducción es ampliamente usado por las ventajas que ofrece, pues se pueden tratar un gran número de piezas en un corto tiempo, después del tratamiento no se requiere un tratamiento posterior dado que la distorsión es mínima y no se forma cascarilla además se requiere poca mano de obra ya que se puede aplicar el tratamiento con equipos automáticos o semiautomáticos.

I.1.c. Temple a la Flama.

Este tratamiento térmico se basa en el calentamiento rápido de una delgada capa superficial de la pieza (cáscara), hasta superar la temperatura A_{c_3} , y obtener en esa zona una estructura austenítica. El calentamiento se realiza por medio de una flama de alta temperatura, producida por la combustión de gas con oxígeno o aire, o bien, gases de producto de combustión a gran velocidad, (Tabla I.2).

Tabla I.2. Gases usados en el temple a la flama (4).

Gas	Poder de calentamiento (MJ/m ³)	Temperatura de la flama (°C)		Relación usual oxígeno:gas
		con aire	con O ₂	
Acetileno	53.4	2325	3105	1.0
Gas doméstico	11.2-33.5	1985	2540	f(comp.)
Gas natural (CH ₄)	37.3	1875	2705	1.75
Propano	93.9	1925	2635	4.0

El siguiente paso, después del calentamiento, es un enfriamiento severo con agua, aire, aceite o mezclas de aceite-agua, para evitar las transformaciones a perlita o bainita y asegurar la transformación martensítica. De esta forma se obtiene una pieza con su estructura original en el centro, mientras que en la cáscara tratada se tiene una fase más dura, que mejora en el acero propiedades de resistencia al desgaste, a la torsión y a la fatiga.

El temple a la flama difiere del endurecimiento superficial por temple directo en que la dureza y profundidad de la capa con este último, depende de la templabilidad, mientras que en el temple a la flama depende de la velocidad con que se transfiere calor en el acero, lo que puede controlarse con la intensidad de la flama y la velocidad y forma de avance de la pieza o del quemador.

Este tratamiento puede obtenerse por los siguientes métodos:

- a). Temple a la flama en estado estacionario.

- b). Temple a la flama por avance lineal (progesivo).
- c). Temple a la flama por avance rotacional, y
- d). Temple a la flama por avance lineal-rotacional (4).

El método usado depende de la forma, tamaño y composición de la pieza, así como de la área que se desea tratar, la profundidad de la capa requerida y del número de piezas a tratar.

a). Método estacionario. Consiste en el calentamiento localizado con el uso de quemadores que tienen uno o varios orificios. seguido por el enfriamiento (temple) ya sea por inmersión o por rociado (Figura 1.6).

b). Método de avance lineal. Este procedimiento se utiliza para tratar piezas muy largas. Por lo general usa una cabeza móvil que recorre la pieza en forma lineal (pudiendo ser la pieza la que se mueve), con una velocidad usual entre 0.8 y 5.1 mm/s. previamente determinada. Esta cabeza contiene uno o varios quemadores de acetileno cuyo largo regularmente coincide con el ancho de la pieza, de tal forma que se caliente una cáscara por encima de Ac_3 . Enseguida se temple con agua a temperatura ambiente o con aire a gran velocidad que salen de un dispositivo que se encuentra también en la cabeza móvil (Fig. 1.7). De esta forma se logra la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ en una capa superficial continuamente a lo largo de la pieza. Cuando el ancho de la pieza es mayor de 1.5 m el tratamiento se hace generalmente en varias pasadas para cubrir toda la área por tratar.

c). Método de avance rotacional. Este se aplica para piezas redondas o semirredondas no muy largas, las cuales se hacen rotar ya sea horizontal o verticalmente, mientras que la superficie se

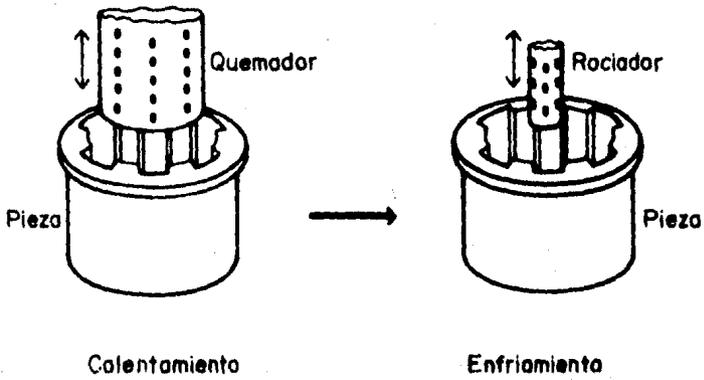


Fig.1.6 Método estacionario de temple a la flama.

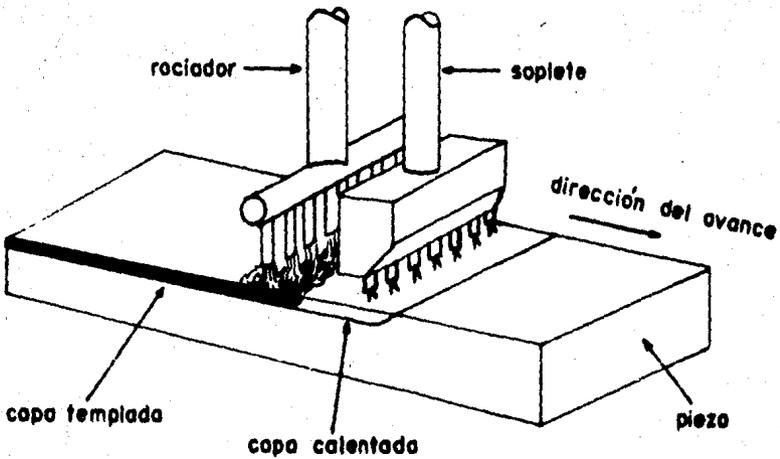


Fig.1.7.- Temple a la flama por avance.

va calentando en forma uniforme con quemadores. Una vez que ésta se ha calentado uniformemente hasta la temperatura de austenización deseada, se suspende el tratamiento y rápidamente se enfría por inmersión o por rociado con agua, aceite o mezclas de ambos.

Cuando se trata de piezas con diámetros más grandes, se rota la pieza y la superficie se va calentando y enfriando continuamente con un dispositivo similar al de b) (Fig. I.8). En este método también puede revertirse fácilmente la cáscara por las condiciones de tratamiento, aunque en todos los métodos debe hacerse un revenido a 200°C después del enfriamiento para eliminar tensiones.

d). Combinación de los métodos de avance lineal y por rotación. Es utilizado para piezas redondas o semirredondas que son muy largas para tratar por el método anterior. La pieza es movida rotacionalmente mientras se calienta y enfría continuamente con un dispositivo que se mueve linealmente por la pieza (Fig. I.9).

En todos estos métodos se usa un precalentamiento en horno alrededor de 500°C, cuando la superficie es muy irregular, cuando puede haber fallas por el brusco calentamiento y enfriamiento, o cuando es difícil la penetración de la flama durante el calentamiento.

El temple a la flama se usa generalmente en aceros de medio carbono (0.40 a 0.50% C), obteniendo mayor dureza (fluctuando sobre 65 HRC) al aumentar el contenido de carbono. La penetración de la dureza se favorece por la presencia de manganeso y los rangos usuales de capa endurecida están entre 1.3 y 6.4 mm, aunque en secciones muy gruesas se puede llegar a tener hasta 13 mm.

El temple a la flama tiene ventajas importantes con respecto

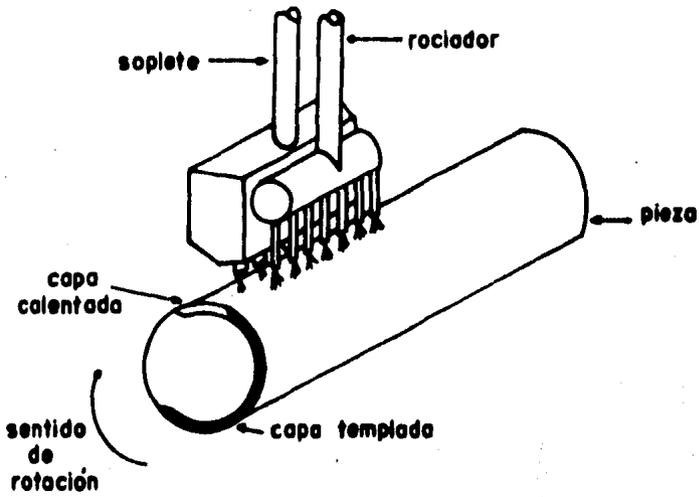


Fig. 1.8.- Temple a la flama. lineal por rotación

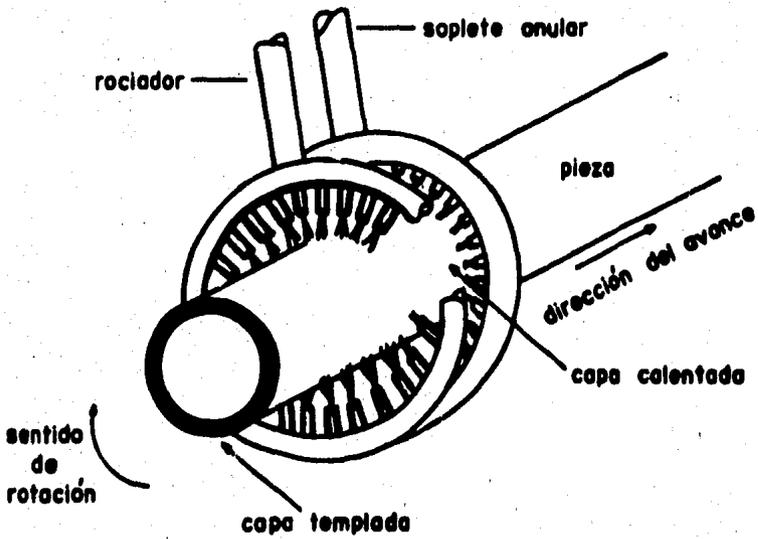


Fig. 1.9.- Temple a la flama por avance y rotación.

al temple convencional. Puede utilizarse sobre piezas grandes para las que por temple directo se requerirían hornos muy grandes, así como sistemas de enfriamiento complicados, tiene un mejor control y una mayor precisión del espesor y la dureza de la capa endurecida, lo que es muy importante en piezas de diseño muy complicado. El tratamiento puede hacerse sobre partes específicas de una pieza, se evita la descarburización, así como costosas operaciones de limpieza.

I.1.d. Temple por Haz de Electrones.

Este es un tratamiento de endurecimiento selectivo, en el cual la superficie de la pieza de acero, se calienta a una temperatura mayor a la de transformación por bombardeo directo o golpeo de un haz de electrones acelerados.

El ciclo de calentamiento es de 0.5 a 2.5 segundos, al término del cual el flujo de electrones se detiene para que la pieza se autotemple formando una estructura martensítica. La aplicación se hace sobre superficies maquinadas y no se requiere de un tratamiento térmico posterior.

Una pieza apropiada para este tratamiento debe cumplir los siguientes requerimientos (4,5).

1) El acero puede contener entre 0.2 y 1.0% C para producir el endurecimiento superficial.

2) El haz de electrones debe llegar libremente a la área sometida al tratamiento y tener un ángulo mínimo de golpeo de 25° .

3) La pieza debe maquinarse a las dimensiones deseadas.

4) Para prevenir interacción magnética o deflexión no inten-

cional del haz las piezas deben desmagnetizarse antes del endurecimiento.

5) Para aceros al carbono se requiere un total de ocho unidades de masa por cada unidad de masa de capa endurecida.

6) Las piezas pueden tratarse en una cámara de vacío a 5×10^{-2} torr o a presiones cercanas a la atmosférica, en aire o gas inerte.

El haz que se utiliza para el calentamiento, es producido por un cañón de electrones, cuyo esquema se muestra en la Figura I.10 (4).

Los electrones del haz escapan de un filamento incandescente. Son colimados para formar un haz compacto de muy alta energía y acelerados entre el ánodo y el cátodo. El ánodo tiene una pequeña perforación a través de la cual pasa el haz, que es colimado nuevamente para evitar la expansión debida a la repulsión mutua de los electrones.

En la región donde los electrones son emitidos y acelerados se tienen 10^{-5} torr, para proteger el emisor de la oxidación y prevenir la interferencia de los electrones que tienen baja energía.

Este proceso ha tenido gran aceptación porque tiene un sistema de control programable acoplado al generador del haz de electrones, con lo que la potencia del haz es controlada como una función del tiempo. El espesor de la capa depende únicamente del tiempo de aplicación del haz.

La área calentada debe enfriarse rápidamente para lograr un endurecimiento completo y evitar la formación de perlita, por eso

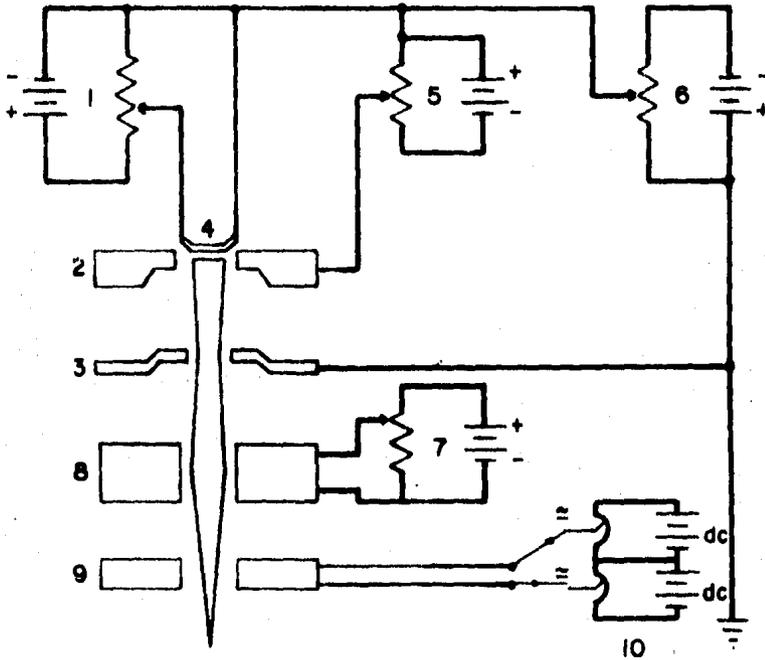


Fig.1.10.- Representación esquemática de un cañón de electrones.

- 1. Entrada de corriente al filamento. 2. Cátodo.
- 3. Anodo. 4. Filamento. 5. Fuente de voltaje de corriente directa. 6. Fuente del voltaje de aceleración. 7. Fuente de corriente del foco. 8. Bobina del foco. 9. Bobina de deflección. 10. Fuente de corriente del deflector.

esta técnica está limitada para su aplicación en aceros autotemplables. En un proceso de autotemple el enfriamiento de la austenita ocurre del interior hacia la superficie; por eso las capas internas se endurecen primero. Cuando ocurre la transformación de austenita a martensita se generan fuerzas compresivas biaxiales, que junto con la dureza forman capas con muy buena resistencia a la fatiga.

I.1.e. Endurecimiento Superficial con Láser.

El método se basa en el poder de calentamiento de un haz de láser, que al incidir sobre una pieza, parte de su energía es absorbida, produciendo un calentamiento localizado, demasiado grande para poder ser disipado por conducción en el material. Como el calentamiento de la superficie depende de la cantidad de energía que absorbe y puesto que los aceros tienen baja absorptividad (aproximadamente 4%), se usan recubrimientos químicos ($MnPO_4$, $ZnPO_4$, pinturas de grafito, silicio y carbono) que aumentan la absorptividad a un 90% o más, promoviendo con esto el calentamiento.

Para el tratamiento se usa un láser de alta potencia, que generalmente es de CO_2 y de onda continua (6). Se recomienda que el haz de láser sea de sección cuadrada o rectangular, con una densidad de potencia uniforme. El haz recorre la superficie que se va a tratar (Fig. I.11), cuando incide sobre una área caliente rápidamente una delgada capa superficial, alcanzando su temperatura de austenización. Al retirarse el haz la capa se enfría rápidamente por conducción, produciéndose continuamente la transforma-

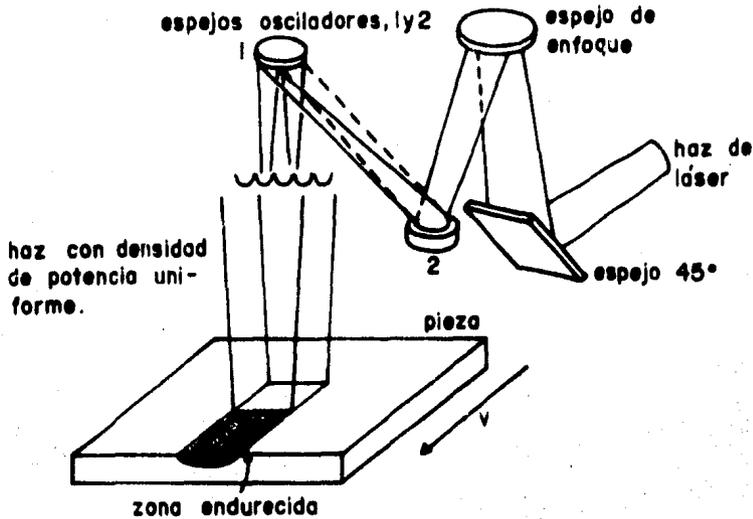


Fig.1.11.- Representación esquemática del endurecimiento por transformación con un haz de láser.

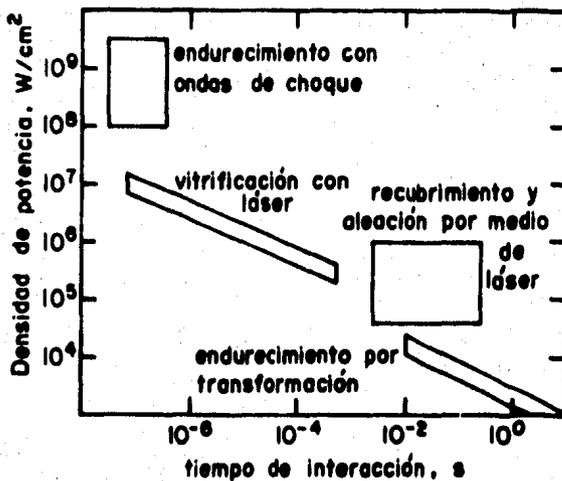


Fig.1.12.- Condiciones de operación para tratamientos de modificación superficial con láser.

ción; austenita - martensita por autotemple lo cual provoca el endurecimiento de esta zona.

La profundidad de la capa endurecida depende de la densidad de potencia usada, de la velocidad con que el haz recorre la superficie y de la templabilidad del acero (la densidad de potencia para el tratamiento varía en el intervalo de 500 a 5000 W/cm² y debe ser suficiente para austenizar la capa a endurecer. El tiempo de permanencia de una área bajo la acción del haz de láser, regularmente varía de 0.1 a 10 segundos, la Fig. I.12 (6) da más información al respecto). Cuando se aplican densidades de potencia elevadas y cortos tiempos de permanencia, se obtienen capas delgadas y altas velocidades de enfriamiento.

La temperatura superficial máxima es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de recorrido del haz sobre la superficie, por lo que si se aplica el doble en densidad de potencia, se necesita cuadruplicar la velocidad de barrido para obtener la misma temperatura superficial (4).

Los aceros con elevada templabilidad se pueden tratar con bajas densidades de potencia y bajas velocidades de barrido, mientras que en materiales con baja templabilidad, como los aceros de bajo y medio carbono, se requieren altas densidades de potencia (1000-1500 W/cm²) y de poco tiempo de permanencia (1 a 2 segundos), obteniendo alrededor de 0.25 y 1.3 mm de capa endurecida en aceros de bajo y medio carbono respectivamente. El espesor de la capa martensítica está limitado a 2.5 mm y en la mayoría de los casos se tiene sólo la mitad de este valor (4). Las ventajas que este método proporciona son:

- Se tienen ritmos de producción muy rápidos.
- Se tiene un buen control sobre la dureza y espesor de la capa endurecida, así como en el equipo, susceptible de computarizarse.
- Se pueden tratar fácilmente piezas grandes y de forma complicada con áreas de difícil acceso.
- El tratamiento puede llevarse a cabo en áreas selectivas.
- La distorsión de las piezas es mínima, y se eliminan costosas operaciones de maquinado y acabado.
- En la mayor parte no es necesario un medio de temple.
- El proceso se realiza limpiamente.

Este tratamiento está limitado industrialmente por el alto costo del equipo, pero existen gran variedad de sistemas láser que hacen costeable el método (4,6).

I.2. Tratamientos Termoquímicos

I.2.a. Carburización

La carburización es un tratamiento termoquímico austenítico en el que se eleva el contenido de carbono en la superficie de las piezas por difusión y se favorece la formación de una capa superficial, por la presencia de elementos de aleación tales como tungsteno, cromo, vanadio y otros que forman carburos muy estables, también se usa ampliamente en aceros al carbono.

El tratamiento se lleva a cabo teniendo el acero en fase austenítica, normalmente entre 850-950°C, enfriando después con un temple para obtener una alta dureza en la superficie y en el interior de las piezas.

La carburización se hace básicamente con medios sólidos, líquidos y gaseosos, aunque actualmente se encuentran en desarrollo métodos de carburización en lechos fluidizados (4), carburización iónica (7) y carburización en cámaras de vacío (4).

La profundidad de la capa que se obtiene depende de la temperatura y del tiempo de tratamiento, así como del material sometido. La concentración superficial del carbono al final del tratamiento es función del poder carburante del medio y la capa superficial obtenida debe tener una resistencia al desgaste semejante a la de un acero de alto carbono después de templado y revenido.

1. Carburización con medios sólidos (4,8).

El proceso consiste en introducir las piezas a tratar rodeadas de compuestos carburizantes en cajas de acero cerradas, llevándose después por calentamiento, hasta la temperatura de austenización, dándoles un tiempo de permanencia y finalmente un temple.

Los compuestos carburizantes son mezclas de coque o carbón de leña con compuestos químicos oxidantes, tales como carbonatos de bario y sodio, que al descomponerse según la reacción general



donde $G_m = Ba \text{ o } Na$,

proporcionando CO_2 que favorece la reacción de combustión



seguido por la reacción que se lleva a cabo en la superficie y que es la que proporciona el carbono al acero ($C_{(Fe)}$)



teniendo como constante de la reacción

$$K = \frac{(pCO)^2}{(pCO_2)}, \quad (1.4)$$

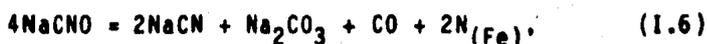
en la que pCO y pCO_2 son las presiones parciales del CO y CO_2 respectivamente, y a la relación que guardan se le llama el potencial de carburización.

Debido a que la austenita se satura de carbono, se requiere de una segunda austenización y temple, con el propósito de ajustar el contenido de carbono en la superficie al valor deseado.

Este proceso es desventajoso, pues requiere de mucha mano de obra, es inflexible y se tiene poco control de operación, además de requerir grandes tiempos de tratamiento y un gasto de energía e instalaciones muy alto con una baja eficiencia de operación.

2. Carburización en baño de sales (4,8).

Este método se emplea básicamente para obtener capas delgadas. El baño se compone de sales de metales alcalinos y de sales como NaCN y KCN, que son las que proporcionan el carbono para la formación de la capa. Las reacciones básicas del proceso son



de donde puede deducirse que en la reacción (1.6) se forma nitrógeno que penetra en el acero, y que la reacción (1.7) es la de carburización del mismo.

El espesor de la capa que se produce depende del tiempo de permanencia y de la concentración del baño de sales. Al aumentar la temperatura y el contenido de cianuro del baño, aumenta el contenido de carbono y disminuye el contenido de nitrógeno en la superficie de los aceros. Con este método se obtienen aumentos en la dureza hasta de 200% en la zona de tratamiento.

Las piezas a carburizar pueden ser de diferentes tamaños y formas, y su inmersión en el baño puede ser parcial o total, teniendo como ventajas sobre la carburización con sólidos transferencia de calor y facilidad para templar mayores. El principal

inconveniente es que el proceso es tóxico, aunque actualmente se buscan medios carburizantes menos peligrosos y más efectivos (8). Las piezas de forma complicada son difíciles de limpiar después del proceso, el cual está siendo sustituido por la versatilidad y las ventajas de la carburización con gases.

3. Carburización con gases (4,8).

Como se mencionó al hablar de la carburización con sólidos y con sales fundidas, el proceso de carburización con gases las ha ido sustituyendo debido a ventajas como la de incrementar la producción, proporcionar un mejor control del proceso y del resultado, tener la posibilidad de variar ampliamente la composición de la atmósfera y así obtener, de acuerdo al objetivo, un valor predeterminado de profundidad en la capa y del contenido de carbono en la superficie.

Como fuente de carbono se usan hidrocarburos diluidos que con la alta temperatura del proceso se descomponen depositando carbono sobre la superficie del acero. Normalmente se usan diluidos con nitrógeno para evitar la saturación de la superficie o también se usan los hidrocarburos solos en un reactor a baja presión, obteniendo el mismo resultado.

Los gases carburizantes más usados son el propano y el metano mezclados con oxígeno, los cuales absorben calor para descomponerse, favoreciendo la reacción



Por efecto de la presencia de hidrógeno de acuerdo con la reacción



se controla el potencial de carburización de la atmósfera y con ello la marcha del proceso.

Las reacciones (1.3) y (1.8) junto con



determinan la carburización gaseosa.

Se ha demostrado que la acción carburizante es independiente de la reacción y del efecto total de la atmósfera, y que los coeficientes de velocidad de las reacciones (1.3) y (1.9) son dos veces el de la reacción (1.8), que por ser la más lenta gobierna el efecto carburizante. Es por ello que se redefine el potencial de carburización como

$$r = \frac{p\text{H}_2\text{O}}{(p\text{H}_2)(p\text{CO})} \quad (1.10)$$

y dado que también se produce la reacción



los valores de $p\text{H}_2\text{O}$ y $p\text{CO}_2$ se usan como factores de control del potencial carburizante de la atmósfera.

1.2.b. Nitruración.

La nitruración es uno de los tratamientos termoquímicos que más se ha desarrollado en los últimos años. Es considerado un tratamiento ferrítico por el rango de temperaturas en el que se lleva a cabo (400 - 600°C). La finalidad de este proceso es obtener una capa superficial con propiedades de resistencia al

desgaste y a la corrosión, con una dureza mayor, en piezas que son sometidas a trabajo prolongado en condiciones de severo desgaste tales como cigüeñales, engranes, brocas, buriles y partes de maquinaria. Los aceros adecuados para nitrurar son aquellos que contienen elementos formadores de nitruros tales como aluminio, titanio, cromo, vanadio, manganeso, molibdeno y tungsteno (9), en concentraciones bajas, porque de lo contrario la penetración de nitrógeno en el acero se ve frenada y por eso se obtiene una capa más delgada de nitruros. Es posible nitrurar aceros al carbono, aunque se prefiere no hacerlo, porque se produce una capa frágil (1), además de que el incremento en dureza no es muy considerable (8). Son tres los procesos de nitruración que se están usando a nivel industrial, estos son Nitruración Gaseosa, Nitruración Líquida y Nitruración Iónica. En seguida se hablará de los dos primeros, y la Nitruración Iónica se analizará en un punto aparte de forma más amplia.

1. Nitruración Gaseosa.

En este proceso las piezas que se desean endurecer superficialmente son colocadas en un horno eléctrico o en una mufla de atmósfera controlada. Como medios nitrurantes se usan el amoníaco disociado y el nitrógeno, puros o diluidos con hidrógeno (10). Los mejores resultados en nitruración se obtienen usando mezclas de amoníaco-hidrógeno (11), amoníaco-hidrocarburos y nitrógeno-hidrógeno (10). En este tratamiento las variables más importantes son la temperatura, el tiempo de tratamiento y la concentración de nitrógeno atómico en la atmósfera, porque con las

dos primeras se puede controlar el tamaño de la capa endurecida y con la concentración las fases que se obtienen en la misma.

Puede decirse que la nitruración gaseosa se lleva a cabo en tres etapas (1).

- a) Disociación térmica del medio nitrurante.
- b) Absorción del nitrógeno por el acero, formando una solución sólida en la superficie, durante el primer período de saturación, para después formar el nitruro de hierro.
- c) Difusión del nitrógeno hacia el interior de la pieza. Este proceso se lleva a cabo entre 450 y 575°C. Cuando se usa el amoníaco se lleva a cabo la reacción de disociación catalítica sobre el acero



El $\text{N}_{(\text{Fe})}$ es el nitrógeno atómico que se produce, una cantidad de esta especie es retenida por el acero y la otra parte pasa a nitrógeno molecular muy rápidamente (Fig. 1.13). La disociación del NH_3 es un problema que se resuelve variando el flujo que pasa por el horno, y se determina haciendo la diferencia entre la cantidad de amoníaco que entra y la cantidad que sale. Este último se mide por medio de una pipeta de absorción o de un analizador infrarrojo.

Es recomendable mantener un grado de disociación entre 15 y 20% (10), para lograr los mejores resultados con la nitruración. Se define el potencial de nitruración (11) como la relación entre las presiones parciales de amoníaco e hidrógeno,

$$r = \frac{p_{\text{NH}_3}}{(p_{\text{H}_2})^{3/2}}. \quad (1.13)$$

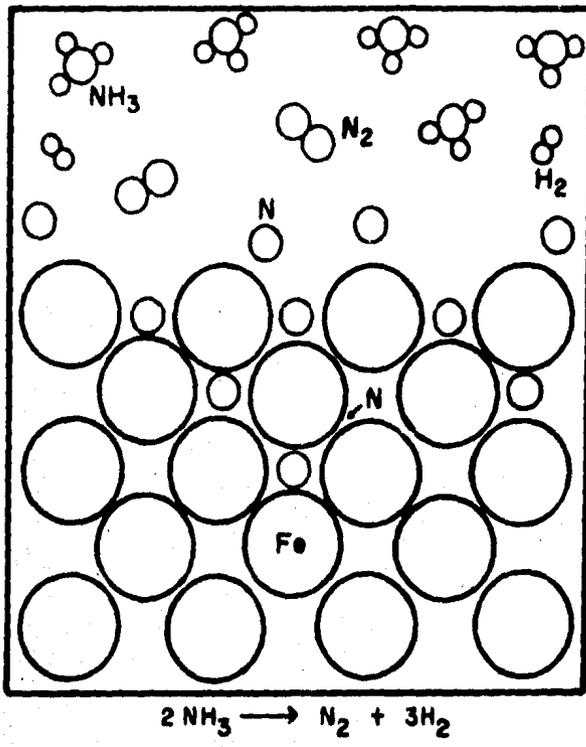


Fig. 1.13.- Mecanismo de disociación del amoníaco durante la nitruración gaseosa

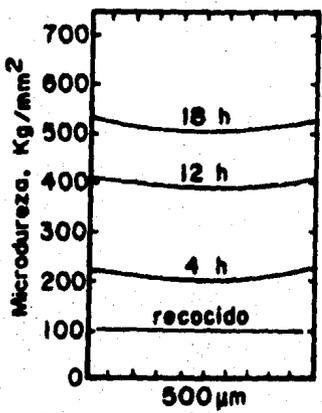


Fig. 1.14.-Influencia del tiempo de nitruración sobre la dureza.

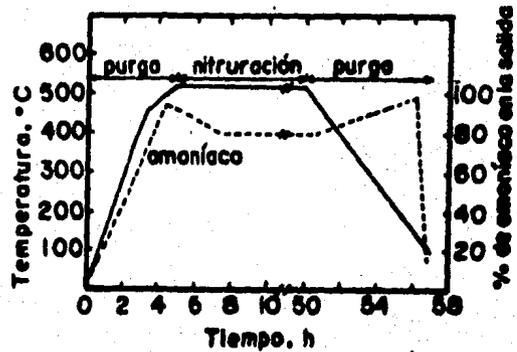


Fig. 1.15.- Representación esquemática de una rutina de nitruración convencional en Rolls Royce.

La fase más deseable en la capa de nitruros es la γ' por ser dura y dúctil, y para formarla cada acero tiene un potencial de nitruración característico, pudiéndose obtener una u otra fase (ϵ y γ') únicamente por variación de "r".

El amoníaco puro se ha dejado de usar ya que se obtienen mejores resultados cuando se diluye con hidrógeno o hidrocarburos. Las mezclas de nitrógeno con hidrógeno, se han empezado a usar para la nitruración, obteniéndose un mayor control sobre las capas nitruradas.

Las piezas que se desean nitrurar son introducidas al horno después de templar y revenir (12,13), con el propósito de reducir los cambios dimensionales que se producen durante la nitruración. La temperatura de revenido, debe ser siempre mayor a la temperatura de nitruración, para que no haya cambios de fase durante el tratamiento.

Después que se ha cerrado el horno, se purga y se llena con la mezcla de gases, se enciende y llega hasta la temperatura de tratamiento. Una vez alcanzada esta temperatura se inicia el flujo de gas, midiendo cada una o dos horas el grado de disociación del amoníaco a la salida. El tiempo de tratamiento varía entre 30 minutos y 100 horas, dependiendo de la profundidad y dureza de capa que se desea obtener en las piezas (Fig. 1.14) (9).

En este proceso se controla de manera satisfactoria el espesor de la capa blanca, manejando adecuadamente el flujo, la temperatura y el tiempo de operación. Se pueden llegar a obtener piezas con un acabado superficial bastante bueno, controlando las variables mencionadas.

2. Nitruración Líquida.

Este tratamiento se realiza en un baño de cianuros de potasio y sodio con una pequeña cantidad de carbonato de sodio que sirve como fundente, se opera en el rango de 510 a 590°C. Los tiempos de tratamiento varían entre 30 minutos y 2 horas como máximo, porque la penetración de nitrógeno es menor, dado que si se tienen las piezas por tiempos mayores a 2 horas dentro del baño se produce una oxidación superficial y como consecuencia una capa nitrurada heterogénea.

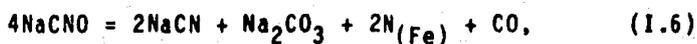
El baño está compuesto por KCN (30 - 40% en peso) y NaCN (60 - 70% en peso) (10) con un bajo porcentaje de carbonato de sodio y funde aproximadamente a 500°C. Durante los últimos años se ha optado por agregar una pequeña cantidad de cianato de sodio antes de iniciar la fusión con la finalidad de establecer un mayor control sobre la proporción de los mismos, lográndose obtener mejores resultados. Dentro del proceso esta proporción es muy importante ya que esta especie es la que da estabilidad, además de ser un indicativo de la utilidad de este (1), pues cuando se tienen porcentajes de cianato mayores del 45% se puede considerar que se ha iniciado la descomposición del baño perdiendo por esto su poder nitrurante.

Una forma de determinar si el baño continúa siendo útil es analizando el porcentaje de carbonatos formados, por análisis químico. Otra técnica consiste en enfriar hasta 400°C. Si las sales continúan en estado líquido se pueden seguir utilizando. Si no, es preferible desechar el baño teniéndose que preparar de nuevo.

Las sales se funden en un crisol metálico poco susceptible a la nitruración, porque de lo contrario el crisol se fragilizaría por envejecimiento, acortando su vida útil. Una vez que se han fundido las sales, se ajusta el baño entre 560 y 590^oC y se deja durante 24 horas para establecer la cantidad de cianatos entre 25 y 35%. De acuerdo con la reacción (I.5) los cianuros se oxidan para dar el cianato. Las piezas no deben introducirse al baño durante este período porque se oxidarían con facilidad. Las piezas pueden introducirse al baño a temperatura ambiente, pero para evitar el choque térmico es recomendable un precalentamiento de éstas a 400^oC. Varias reacciones ocurren durante el proceso. La oxidación de los cianuros produce cianatos



cuando el baño se sobrecalienta ocurre la reacción (I.6), y cuando se sobreoxida ocurre la reacción (I.14), las dos reacciones corresponden a la descomposición de los cianatos para formar carbonatos



el CO producido en ambas reacciones, al oxidarse forma CO₂ que interacciona a su vez con el cianuro produciendo nuevamente cianato



Cuando se considera terminado el tratamiento las piezas son

retiradas del baño, y cuando se necesita una mayor tenacidad se les hace un temple, si no, sólo se limpian con agua ya que las sales usadas son muy solubles, la superficie obtenida es muy homogénea y si es deseado un acabado brillante se puede desbastar de 1 a 5 μm (14), obteniendo una superficie como la lograda con el cromado.

Durante la década de los sesentas este proceso fué utilizado ampliamente, debido a que por inyección de aire al baño se logró un mejor control del contenido de cianatos. Otra de las innovaciones importantes fué el uso de crisoles de titanio para la fusión, ya que los crisoles de acero descomponían las sales al entrar en contacto con ellas, el proceso Tufftride (10), de patente alemana fué el primero que utilizó estas condiciones a nivel industrial.

A continuación se muestra la Tabla I.3, en la que se comparan los dos procesos de nitruración que han sido descritos y de ella se puede observar que están limitados en sus aplicaciones por factores muy diversos.

Tabla I.3. Comparación entre los procesos de Nitruración Gaseosa y Nitruración Líquida.

	NITRURACIÓN	
	Gaseosa	Líquida
- Estabilidad dimensional de las piezas	Mala	Regular
- Control sobre la composición de la capa	Malo	Regular
- Consumo de energía	Alto	Bajo
- Toxicidad	Alta	Alta
- Consumo de materiales en el tratamiento	Alto	Bajo
- Empleo de mano de obra	Alto	Alto
- Penetración de nitrógeno en el acero	Alta	Baja
- Control sobre el medio de nitruración	Malo	Regular
- Reproducibilidad de los resultados	Mala	Regular
- Tamaño de las piezas a tratar	Variable	Limitado
- Costo de mantenimiento	Alto	Alto
- Tiempo de tratamiento	Largo	Corto
- Forma de las piezas	Regular	Regular
- Flexibilidad	Limitada	Limitada

En México se usa comunmente la nitruración líquida, pese al peligro que representa el manejo de cianuros, tanto para los trabajadores de la planta como para el medio ambiente.

I.2.c. Carbonitruración y Nitrocarburiación.

Carbonitruración (4,7,8). Este procedimiento es semejante a la carburización gaseosa, ocupando además del medio carburizante

(hidrocarburos como propano y metano) un medio nitrurante (amoníaco), provocando así la formación de una capa de carbonitruros. La carbonitruración líquida con cianuros se usa poco por el peligro que representa. La concentración de amoníaco en la atmósfera varía entre 3 y 8% en volumen y depende de la cantidad de aleantes contenidos en el acero, disminuyendo el contenido de amoníaco en la atmósfera al aumentar la concentración de aleantes para evitar la formación de austenita retenida. Al aumentar el amoníaco crece la porosidad de la capa superficial.

La carbonitruración se hace a temperaturas menores (790°C) que las empleadas en la carburización (900°C) pues así se obtiene una concentración mayor de nitrógeno en la superficie, que aumenta el campo de estabilidad de la austenita. El nitrógeno se forma por la disociación del amoníaco.



Se pueden someter a este tratamiento aceros al carbono (más de 0.25% C) y aleados de diferentes series, obteniendo una capa con un espesor entre 0.075 y 0.75 mm, con buenas cualidades de dureza y resistencia al desgaste.

Para endurecer el núcleo de las piezas usualmente se realiza un temple posterior al tratamiento de carbonitruración, el cual se puede hacer en agua o aceite, dependiendo del uso a que será destinada la pieza. El revenido de estos aceros varía entre 160 y 220°C , y en general la capa obtenida se ablanda menos que la que se obtiene por carburización.

Los tiempos de tratamiento son menores que para la carburi-

zación gaseosa, pero el control es empírico y su aplicación está limitada.

Debido a que la superficie queda austenítica y el centro permanece con otra estructura que depende de la templabilidad, se pueden obtener distorsiones considerables y microgrietas en el material, esto puede evitarse en la nitrocarburoización.

Para la nitrocarburoización (4,7,8,15,16) se han empleado métodos de sales fundidas, con mezclas de gases, y también se ha empezado a ensayar el tratamiento en atmósferas de vacío sobre aceros al carbono y aleados. De estos procedimientos el más importante en la producción industrial es el de sales fundidas, pues cuando se usan gases no se obtienen resultados reproducibles debido al desconocimiento de los factores que controlan la formación de la capa de carbonitruros.

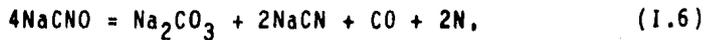
Con este tratamiento se busca proporcionar resistencia al desgaste por la formación de una capa superficial de carbonitruros y aumentar las propiedades de fatiga por la retención del nitrógeno en la capa de difusión.

La capa, para tener las mejores propiedades de resistencia al desgaste, debe estar formada del carbonitruro ϵ y tener de 20 a 25 μm de espesor, obtenida en un máximo de 3 horas de tratamiento.

Para la nitrocarburoización con líquidos (16) se usan sales de cianuro a 570°C, pero por el peligro que representan se ha buscado sustituirlas por sales como tiocianatos (proceso Tufftride). Para nitrocarburoar con sales se tienen dos procesos principalmente (Tufftride y Sulfinuz) y algunas variantes, llevando todas un temple al final.

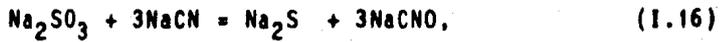
En el proceso Tufftride al baño de sales se le inyecta aire

seco para promover la retención del nitrógeno y carbono de las reacciones



La reacción (1.6) se explica como una descomposición catalítica, por efecto de la temperatura de la superficie de la muestra. Con este proceso se obtienen entre 8 y 20 μm de espesor de capa entre 2 y 3 horas de tratamiento.

En el proceso Sulfinuz la reacción (1.5) se acelera por la presencia de sulfitos de tal forma que ocurre la reacción (1.16), evitando así la inyección del aire seco



a esta reacción la siguen la (1.6) y la (1.3). El sulfuro de sodio reacciona formando sulfuro de hierro en la superficie, que es microporosa. Se obtienen espesores entre 10 y 20 μm con 3 horas de tratamiento. En ambos procesos la capa que se obtiene es del carbonitruro ϵ (hcp) con una baja cantidad de Fe_4N y Fe_3C .

En la nitrocarburoización con gases también se desea obtener la capa de carbonitruro ϵ (15), y para lograrlo se usan mezclas de amoníaco con gases que contienen carbono y oxígeno, en el rango de 450-590°C. Este tratamiento con gases tiene un manejo empírico y sus resultados no son reproducibles.

En este caso las fuentes de nitrógeno y carbono son



$$y \quad 2CO = C_{(Fe)} + CO_2. \quad (1.3)$$

Del estudio de los resultados de la nitrocarburoización con sales y con gases se ha observado que con un aumento en el contenido de oxígeno (hasta 2%) se favorece la formación de la capa así como su profundidad y que la porosidad es menor cuando se usan contenidos de oxígeno en la atmósfera cercanos a 2%. Con el azufre se ha encontrado una relación similar.

Las ventajas de este proceso es su relativa rapidez, el mejoramiento en propiedades y la estabilidad dimensional debida a la ausencia en transformaciones de fase. Los tiempos de tratamiento, la profundidad y propiedades de la capa son similares en los tratamientos con sales, gases y al vacío.

1.2.d. Implantación Iónica (17,18,19,20,21).

Es un proceso que usa un haz de iones acelerados en vacío (10 a 100 KeV y 5 mA en el haz; y 10^{-5} torr) para producir cambios físicos y químicos previamente seleccionados, en superficies de piezas, para obtener propiedades como resistencia a la corrosión y al desgaste, catalíticas y de lubricación entre otras. Para este tratamiento se puede usar cualquier sustrato de implantación y se puede implantar cualquier ión, obteniendo mayor solubilidad que la marcada por el diagrama de fases, formando así una capa fuera del equilibrio termodinámico, lo que lo hace diferente de otros procesos que tienen el mismo objetivo.

Prácticamente se pueden implantar una o más especies que no forman parte de las fases obtenidas de colada, haciendo esto en

forma sucesiva sin descomponer las anteriores.

El proceso de implantación iónica es uno de los llamados fríos (los iones implantados no penetran por límites de grano como en procesos de difusión tradicionales y las capas están limitadas a 1 μm de espesor), aunque la temperatura del sustrato puede modificarse para activar la difusión, durante y después del proceso, para obtener una capa de mayor espesor.

En el proceso se monitorean continuamente la densidad de corriente, energía de aceleración del haz, dosis y presión de vacío.

El consumo de energía es mínimo, no deforma los materiales, es limpio y poco tóxico, su aplicación es importante cuando la difusión de una especie en otra es mínima. El equipo de proceso es muy costoso, pues requiere de un acelerador de partículas y sistemas de alto vacío.

Se ha aplicado a herramientas de conformado, dados de estampado y trefilado, rodillos de laminación, herramientas de corte (buriles, brocas, machuelos y otros) lográndose una vida en servicio entre 3 y 6 veces mayor que cuando no se usa implantación iónica u otros tratamientos.

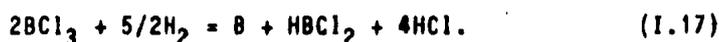
I.2.e. Boronado.

El boronado o boronizado es un proceso en el que se suministra boro a la superficie por medio de gases, líquidos, sólidos o plasma que lo contengan, con el objetivo de formar una capa de boruros de hierro (FeB y Fe_2B) que son duros y resistentes a la corrosión (22,23,24,25,26,27).

Se consideran aceros adecuados para boronizar los que tienen baja concentración de aleantes, pues el formador de boruros es el hierro.

El tratamiento con gases consiste en depositar boro sobre la superficie, entre 3 y 6 horas como máximo. De acuerdo con la fuente de boro se tienen las siguientes alternativas:

1. Reducción de un haluro con hidrógeno entre 750 y 790°C

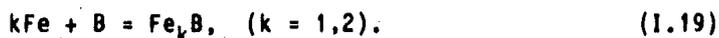


2. Pirólisis de un hidruro entre 700 y 1200°C



3. Pirólisis de compuestos orgánicos; trimetil de boro a 550°C y 10 torr, y acetylacetonato de boro a 300°C.

Una vez llevada a cabo la deposición de boro ocurre la reacción



Este procedimiento con gases es contaminante y requiere de un tratamiento a alta temperatura para formar la capa de difusión.

En el tratamiento con líquidos se trabaja entre 800 y 1000°C, y se utilizan dos métodos con sales fundidas de bórax, boro o B_2O_3 disueltas en fluoruros, hidróxidos o carbonatos de litio, sodio o potasio.

1. Deposición de boro con electrólisis, en el que la pieza se conecta al cátodo y la densidad de corriente aplicada es directamente proporcional al espesor del depósito que se obtiene.

2. Deposición del boro contenido en el baño por efecto de la adición de reductores fuertes (B_4C y SiC), durante 1 a 5 horas a

950°C.

El boronado con sólidos se hace rodeando la pieza con polvos que contienen B_4C o boro amorfo, $NH_4 \cdot HF$ (como activador) y Al_2O_3 (como antiaglutinante) y calentándola entre 800 y 950°C durante 6 a 24 horas en un horno de atmósfera inerte.

Para boronar se usan también pastas compuestas de B_4C y un fundente, pero se oxida superficialmente el metal, alargando el proceso.

Durante todos estos procesos existe una gran deformación de las piezas y en la superficie se forman boruros de hierro blandos (FeB) y en la capa de difusión boruros de hierro duros (Fe_4B). Para aumentar la profundidad de la capa se somete a un tratamiento térmico posterior (recocido a temperatura menor a 1050°C) evitando el temple, porque fragiliza la capa boronada y provoca que se desprenda del sustrato. Se tiene un gasto de energía muy grande y un gran deterioro, por corrosión, de los equipos. El tratamiento más usado es el que emplea polvos como medio borurante y la duración del tratamiento depende del espesor de capa que se desea.

El boronado con plasma se hace a 5 torr, conectando la pieza al ánodo con 60 mA/cm² en un plasma de BCl_3 , usando 780°C para el tratamiento, por lo que se ahorra mucha energía.

Con este tratamiento se pueden usar aceros de baja aleación en lugar de aceros inoxidables en medios corrosivos.

I.2.f. Endurecimiento Superficial por Formación de Carburos de Titanio, Vanadio y Cromo.

La formación de carburos en la superficie, diferentes a los de hierro, es otro proceso de endurecimiento superficial que

consiste en someter a una pieza carburizada a interacción con polvos del metal o metales de los que se desea formar la capa (28,29).

Para este tratamiento se usan aceros de bajo carbono y metales como titanio, vanadio y cromo, que forman TiC , VC , $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 y Cr_3C_2 , siendo el más duro el carburo de titanio, seguido por los carburos de vanadio y cromo.

La operación se hace a temperaturas cercanas a $1000^{\circ}C$ y los períodos de tratamiento dependen de la profundidad de la capa deseada, la cual está limitada a la obtenida por carburización.

Las ventajas del proceso son que se obtiene alta dureza y con ello una alta resistencia al desgaste, propiedades de resistencia a la corrosión, y el uso de aceros sin aleación, que tienen un precio accesible.

Como desventajas, además de las inherentes a la carburización, se encuentran la gran distorsión de las piezas después de la formación del carburo metálico, el alto precio de los metales usados para recubrir, el alto consumo de energía y el gran deterioro de los equipos.

1.3. Nitruración Iónica.

También llamada nitruración en plasma o en descarga gaseosa, este proceso hace uso de un plasma que contiene nitrógeno ionizado y de un campo eléctrico controlado, que provoca la aceleración de los iones y su penetración por impacto sobre la superficie de la pieza, formando una capa dura de nitruros de hierro y de los elementos aleantes presentes, llamada capa nitrurada o capa de

nitruros.

Para la generación del plasma se usa un recipiente que funciona como ánodo y en el que se hace vacío, en tanto que la pieza por nitrurar funciona como cátodo. El plasma se genera en la cámara con una presión de vacío y aplicando una diferencia de potencial en la zona conocida como anormal de una curva voltaje-corriente (Fig. I.16) (7,8,30,31,32).

La aplicación del voltaje y la corriente hacen que se forme una franja luminosa que rodea la pieza independientemente de su forma (Fig. I.17). La franja luminosa es producida por la excitación de los átomos (ionizados y neutros) cercanos a la superficie catódica (31,32,33). Una descripción más detallada de los fenómenos que suceden tanto en la generación como dentro del plasma, se dan en el Capítulo II.

En el choque de los iones del plasma sobre la superficie, parte de la energía se disipa calentando la pieza, por lo que para este tratamiento no necesariamente se requiere de un sistema de calentamiento exterior.

Los parámetros que se miden y que sirven para controlar el proceso de formación y composición de la capa son (30,31,32,33,34,35,36,37) el voltaje, la densidad de corriente, la proporción de nitrógeno e hidrógeno dentro de la cámara, la presión en la cámara, la temperatura de la pieza y el tiempo de tratamiento. El control de estos parámetros permite mantener estable la descarga y lograr reproducibilidad en los resultados de la nitruración.

El intervalo de voltaje necesario para generar el plasma

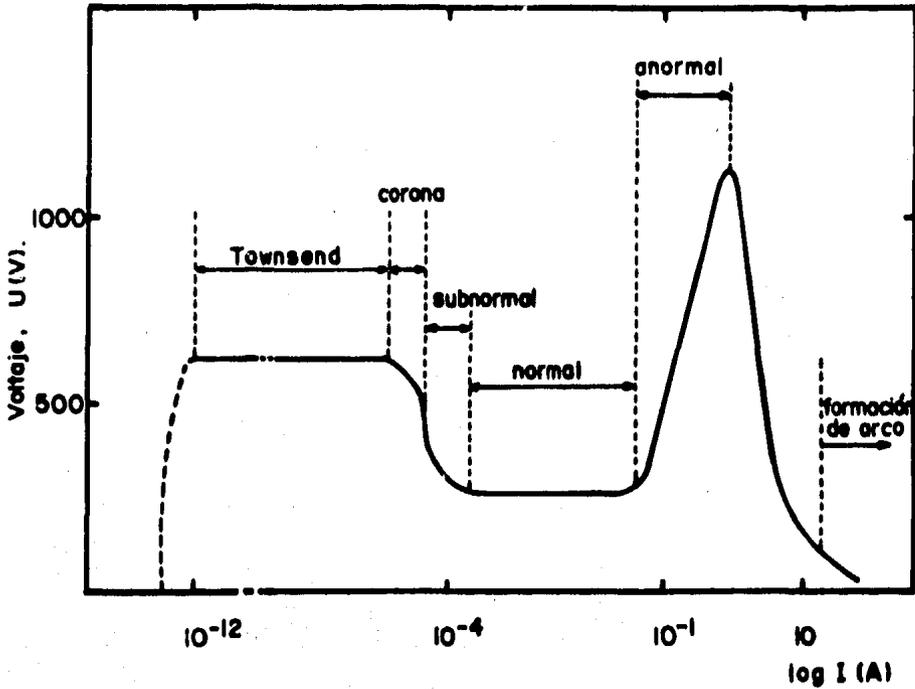


Fig. 1.16.- Zonas de la curva Voltaje-Corriente para una descarga luminosa.

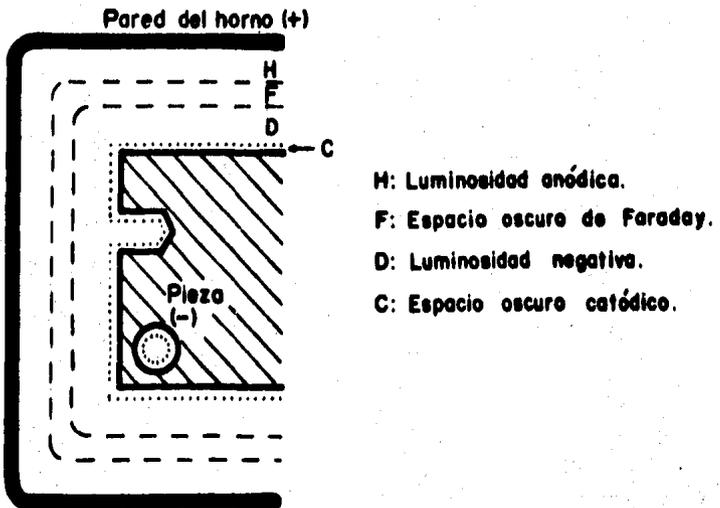


Fig. 1.17.-Partes de una descarga luminosa.

varía directamente con la presión de vacío dentro de la cámara. Cuando el voltaje es muy alto se pueden formar arcos que desestabilizan la descarga. La temperatura de la pieza es función del voltaje y de la presión en la cámara, pues estos controlan la frecuencia y la energía con que las partículas chocan sobre la superficie catódica.

La densidad de corriente catódica limita el valor del voltaje a un máximo, pues al aumentar la superficie catódica disminuye el voltaje aplicable para generar una descarga estable.

Los gases que se utilizan en la generación del plasma pueden ser inertes o reactivos. Los gases inertes (hidrógeno y argón) se usan sólo para calentar la pieza y limpiar por erosión la superficie. Cuando se usa hidrógeno se puede eliminar la capa de óxido que pasiva las superficies de materiales como aceros inoxidable, superaleaciones u otras. Cuando se usa argón la erosión de la superficie es mayor que cuando se usa hidrógeno, debido al mayor peso atómico del primero (21,32).

Los gases reactivos que se usan como fuente de nitrógeno para el tratamiento son el amoníaco y el nitrógeno. Aunque ambos se pueden usar solos para nitrurar, comúnmente se usan diluidos con hidrógeno para controlar el espesor de la capa de compuestos o capa blanca.

El amoníaco diluido con hidrógeno es la fuente tradicional de nitrógeno en la nitruración con gases, sin embargo, en la nitruración iónica su uso está más limitado porque se requieren depósitos especiales para el gas y un horno con alta temperatura (900-950°C) para su disociación, así como sistemas de limpieza y

secado, lo que además de provocar una inversión mayor en equipo, representa molestias para los operadores.

El nitrógeno es la mejor fuente y se usa en mezclas con mayor proporción de hidrógeno. Este medio nitrurante tiene la ventaja de no requerir sistemas de almacenamiento especiales, y se puede comprar la mezcla preparada, o bien los gases por separado y mezclarse de acuerdo con las necesidades, metiéndose así a la cámara para hacer el tratamiento lo que permite tener atmósferas de contenido de nitrógeno variable haciendo más versátil el manejo y mayor el control de los resultados. Los contenidos de nitrógeno en la atmósfera son bajos para evitarse la formación de la capa blanca, la cual aumenta cuando el contenido de nitrógeno aumenta (Fig. I.18).

Dentro de la cámara y durante el tratamiento se usa un vacío que se mantiene entre 0.1 y 20 torr. En este intervalo de presiones se pueden esperar condiciones de plasma en la zona anormal.

La temperatura de tratamiento es un parámetro que sirve para controlar el espesor de la capa nitrurada, su valor depende del voltaje aplicado y del tipo de material que se somete al tratamiento. Esta temperatura tiene un límite superior, que es la temperatura de transformación de ferrita en austenita (592°C), pero no tiene un límite inferior, por lo que la nitruración iónica puede hacerse a una temperatura menor (350°C) que la del intervalo usual de nitruración ($450\text{-}575^{\circ}\text{C}$), con el consiguiente ahorro de energía.

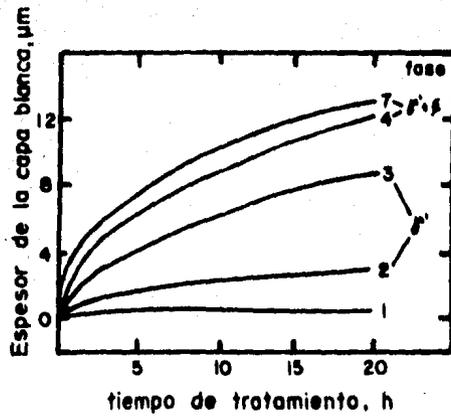


Fig. 1.18.- Efecto del contenido de nitrógeno (el número mayor indica un contenido más alto de nitrógeno) en la atmósfera sobre el espesor de la capa blanca en acero H-13 a 570 °C.

Tabla 1.4.- Parámetros de operación e intervalos recomendados para un tratamiento de nitruración iónica (31,32,36, 37).

Parámetros	Intervalos
Voltaje (voltios)	100-1500
Densidad de corriente (A/cm ²)	0.5×10^{-3} - 3×10^{-3}
Presión (torr)	0.1-20
Temperatura de la pieza (°C)	menor a 592
Atmósfera nitrurante	$80\text{H}_2 + 20\text{N}_2$
Tiempo de tratamiento (horas)	10-20

La operación de un tratamiento de nitruración iónica consiste de las siguientes etapas básicas que pueden modificarse según la planta:

1. Colocación de las piezas dentro de la cámara y su conexión como cátodo, así como limpieza de la atmósfera al hacer un vacío de 10^{-5} torr.
2. Purga de la cámara con la mezcla de gases para nitrurar y ajuste de la presión hasta el valor deseado para la operación.
3. Elevación gradual del voltaje, para promover el calentamiento y la limpieza superficial de la pieza, hasta la temperatura de tratamiento.
4. Control del proceso a través de la medición de los parámetros durante todo el tratamiento.
5. Apagado del plasma y enfriamiento de la pieza con la circulación de un gas inerte, hasta alcanzar la presión atmosférica.
6. Descarga del sistema eléctrico y vaciado de la cámara.

Las piezas nitruradas se pueden usar sin someterse a ningún

tratamiento mecánico, térmico o químico extra.

Tabla I.5.- Ejemplo de rutina de trabajo de una planta de nitruración iónica (7,38,39).

Fases de operación	Parámetros		
	T(°C)	P(torr)	V(volts)
1. Colocación de las piezas	-	-	-
2. Vacío inicial	-	0.075	-
3. Purga de la mezcla	-	-	-
4. Calentamiento	140	0.15-0.30	0-100
	140-280	0.30	150
	280-360	0.075	200-300
	360-480	0.1125	300-500
5. Trabajo	510-540	0.11-0.15	500
6. Enfriamiento	150-180	-	-

Una planta industrial de nitruración iónica consiste (7,8,31) de una cámara de vacío, una unidad de potencia, un sistema de bombas de vacío, un sistema de alimentación de gases para nitruración y una unidad de control (Figuras I.19 y I.20).

La cámara debe permitir la obtención de un vacío de 10^{-5} torr, funcionar como ánodo durante el proceso y tener versatilidad, comodidad en su manejo y acceso, así como un volumen de trabajo apropiado.

La unidad de potencia consiste de una fuente de poder que debe suministrar el voltaje y la corriente necesarios para provo-

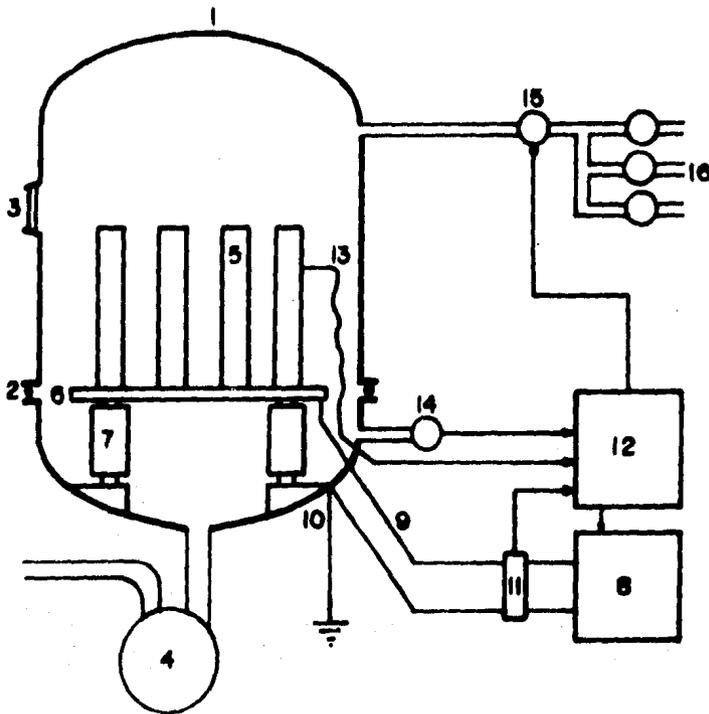
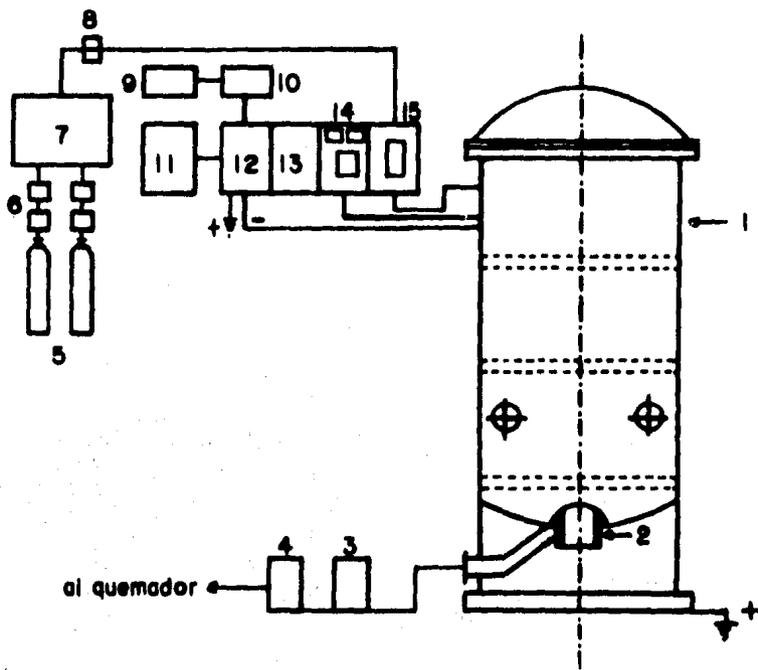


Fig. 1.19.- Planta para nitruración iónica.

1. Cámara para vacío. 2. Junta de sellado. 3. Mirilla. 4. Bomba mecánica de vacío. 5. Piezas para el tratamiento. 6. Placa de soporte. 7. Soportes aislantes. 8. Fuente de poder de corriente directa. 9. Línea de corriente a las piezas (-). 10. Conexión de la cámara como ánodo y conexión a tierra (+). 11. Controlador análogo de corriente y voltaje. 12. Consola de control y regulación. 13. Termopar. 14. Indicador de vacío. 15. Válvula de regulación del paso de gases. 16. Manipulación de gases.



1. Cámara de vacío.
2. Anodo interno.
3. Sistema de vacío.
4. Sistema de vacío rotatorio.
5. Cilindros con NH_3 .
6. Filtros para separación de aceite.
7. Unidad de preparación del gas.
8. Adsorbente.
9. Cubículo de alto voltaje.
10. Transformador.
11. Bobina de reactancia.
- 12, 13. Archivos eléctricos.
14. Tablero de control.
15. Tablero de dosificación de gases.

Fig. 1.20.- Esquema de una planta industrial de nitruración iónica.

car la descarga

El sistema de bombas de vacío debe ser capaz de evacuar la cámara en el menor tiempo posible, así como mantener el vacío durante todo el proceso.

El sistema de alimentación de gases consiste de tanques de almacenamiento de los gases o de la mezcla, un mezclador y un sistema de limpieza. Cuando se usa amoniaco se requiere, además de lo mencionado, de un horno para disociación.

La unidad de control debe ser capaz de mantener en valores estables los parámetros de operación, para mantener estable la descarga y permitir la obtención de resultados reproducibles. La planta puede estar equipada con un microprocesador que registre y controle la variación de los parámetros del tratamiento.

Los materiales empleados para la nitruración (Fig. 1.21) deben llevar en su composición elementos formadores de nitruros; titanio, aluminio, vanadio, tungsteno, cromo, molibdeno y silicio. Los aceros para nitruración se han clasificado según su composición, y por su respuesta al tratamiento en términos de dureza superficial tienen el orden siguiente:

1. aceros con aluminio,
2. aceros con cromo, molibdeno y vanadio,
3. aceros con bajo cromo y molibdeno, y
4. aceros al carbono sin aleantes.

Una explicación más amplia del efecto de los aleantes y su contenido sobre la dureza y la penetración del nitrógeno se da en el Capítulo III.

Las piezas que se van a nitrurar con este método pueden

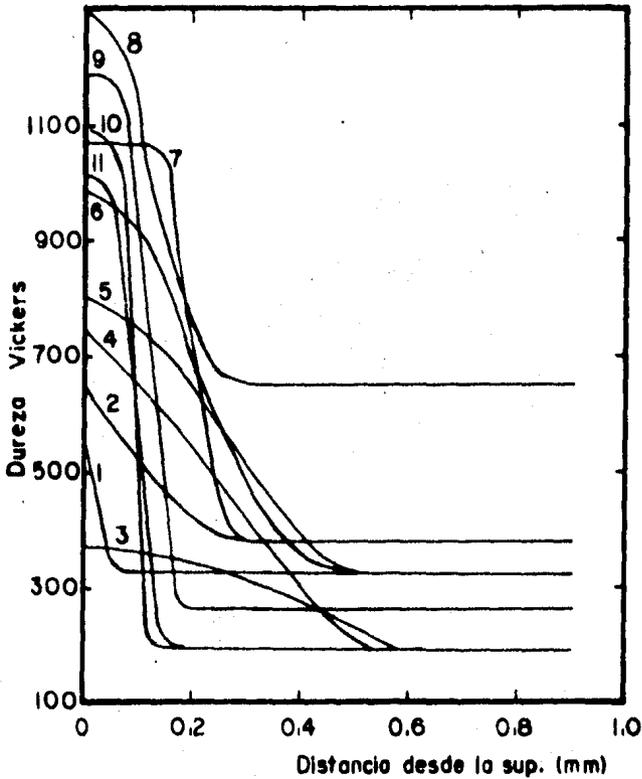


Fig. 1.21.- Perfiles de dureza para varios materiales sometidos a nitruración iónica.
 1, Hierro gris; 2, Hierro dúctil; 3, AISI 1040; 4, Acero para carburización; 5, Acero de baja aleación; 6, Acero para nitruración; 7, Acero para trabajo en caliente con 5% de Cr; 8, Acero para dados trabajado en frío; 9, Acero inoxidable ferrítico; 10, AISI 420; 11, Acero inoxidable 18-8.

tener cualquier forma y ser tan complicadas como se necesiten para su uso, pues se obtiene nitruración uniforme sobre toda la superficie por un ajuste adecuado de la presión dentro de la cámara, el voltaje aplicado y la densidad de corriente catódica (8,31). La nitruración uniforme se debe a que la superficie de la pieza es equipotencial (8), lo que quiere decir que la descarga luminosa es uniforme sobre toda la superficie, independientemente de la distancia de la pieza a la pared de la cámara (32).

La pieza debe meterse al tratamiento de preferencia libre de grasa o aceite para favorecer la velocidad del proceso así como evitar la formación de arcos que desestabilizan la descarga. Para la limpieza de la superficie se usan disolventes orgánicos que cumplen con el objetivo de separar el aceite o la grasa presente.

Se pueden nitrurar iónicamente piezas de diferente tamaño, forma y composición simultáneamente por simple ajuste de los valores de los parámetros de operación.

Cuando se desea evitar la nitruración en alguna zona se usan "máscaras" de acero de bajo carbono que se pueden poner y quitar fácilmente. Como las máscaras se deforman igual que la pieza durante el proceso se evita la formación de grietas. Cuando la nitruración se quiere evitar en huecos estos se tapan con alguna pasta. El uso de máscaras y pastas para evitar la nitruración es posible porque la descarga es incapaz de penetrar un espacio menor que el espacio oscuro de Hittrorf (32).

La pieza, al igual que en la nitruración gaseosa, usualmente se mete en la condición de revenido al tratamiento. El revenido de la pieza puede hacerse a diferentes temperaturas, pero se ha encontrado (8,11) que en general al aumentar la temperatura de

revenido la dureza de la capa nitrurada disminuye, aunque se tiene una temperatura de revenido para la cual la dureza de la capa es máxima (Fig. 1.22).

La capa nitrurada se puede dividir en capa de compuestos (capa blanca) y capa de difusión. La composición y la velocidad de formación de la capa superficial de compuestos se puede controlar con los parámetros de operación.

El mecanismo de penetración del nitrógeno durante la nitruración iónica es difusional inter y transgranularmente. La nitruración gaseosa convencional ocurre principalmente por difusión intergranular (31).

No existe consenso sobre los mecanismos de formación de nitruros durante el proceso en el plasma. Según Edenhofer los nitruros se forman con el nitrógeno y los vapores del hierro y los aleantes, producidos por el desprendimiento por impacto de iones en la superficie metálica. Estos nitruros de composición inicial FeN se depositan sobre la superficie metálica y se descomponen en nitruros menores de $Fe_{2-3}N$ (ϵ) y Fe_4N (γ') desprendiendo nitrógeno que penetra además del que regresa al plasma como aparece en la Fig. 1.23 (31).

La composición de la capa de compuestos se controla ajustando el contenido de nitrógeno en la atmósfera, el cual cuando es alto se forma la fase no metálica llamada capa blanca, por el aspecto que tiene al microscopio, y que consiste de los nitruros de hierro ϵ y γ' . La capa blanca generalmente es indeseable porque es porosa y muy frágil por lo que genera microfracturas que son el origen de fallas por fatiga (40). Generalmente se presenta

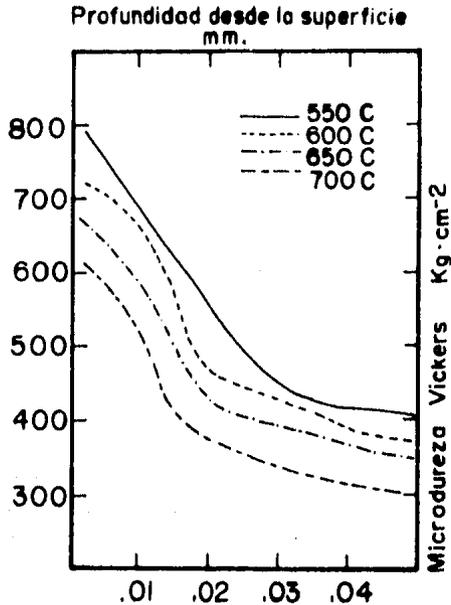


Fig.1.22. Efecto de la temperatura de revenido sobre la dureza y penetración en el tratamiento de nitruración gaseosa.

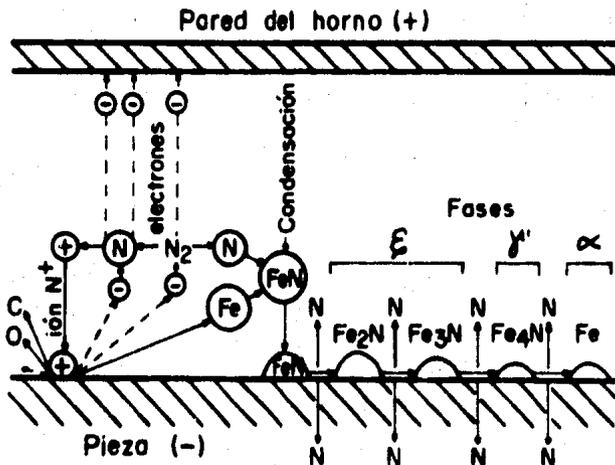


Fig.1.23. Representación esquemática del mecanismo de nitruración iónica propuesto por B. Edenhofer.

como una mezcla de las fases ϵ (hcp) y γ' (fcc), aunque se pueden formar selectivamente cada una ajustando la composición de la atmósfera de tratamiento. Usando un contenido elevado de nitrógeno en la atmósfera junto con hidrógeno y metano se forma la fase ϵ que es dura y muy frágil, mientras que la fase γ' es dúctil y se forma usando una atmósfera de hidrógeno con muy bajo contenido de nitrógeno (Fig. I.18).

Para el control de la formación de la capa blanca se han usado dos métodos. Uno consiste en la formación de la capa blanca y su posterior eliminación, y el otro en el tratamiento de la pieza en una atmósfera con un nivel de nitrógeno controlado (41).

En el primer método de control se nitrura el acero aunque se forme la capa blanca, la cual después se descompone usando un plasma inerte de hidrógeno o de argón. Durante la descomposición de la capa blanca ocurren la difusión del nitrógeno hacia la atmósfera de la cámara, la penetración del nitrógeno hacia la zona de difusión, y la erosión por bombardeo con iones de gases inertes.

El tratamiento de eliminación de la capa con el gas inerte puede hacerse aumentando la temperatura de la pieza, pero se obtiene una caída de dureza considerable, mientras que casi no aumenta la penetración. Cuando la eliminación de la capa se hace a una temperatura igual o menor a la del tratamiento la reducción de dureza no es mucha y la capa es más dúctil (Fig. I.24) (41).

Cuando se usa un nivel controlado de nitrógeno en la atmósfera la eliminación de la capa blanca consiste en usar un contenido de nitrógeno tal que no se nuclea la fase γ' , pero que la zona

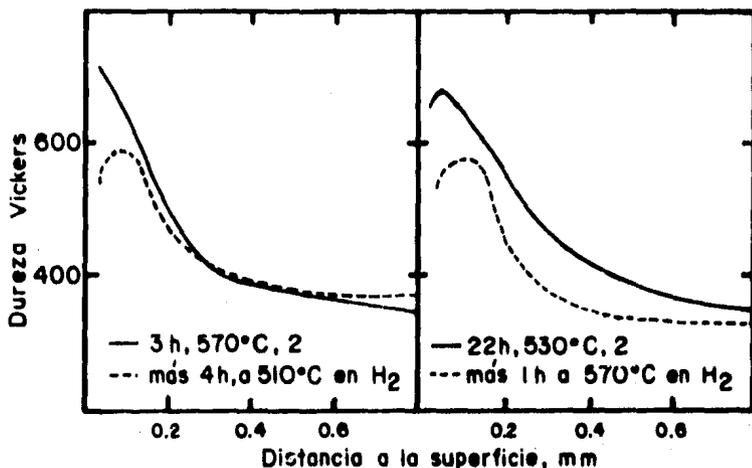


Fig. 1.24.- Caída de dureza después del tratamiento de eliminación de la capa blanca y efecto del tiempo de tratamiento y la temperatura de postratamiento.

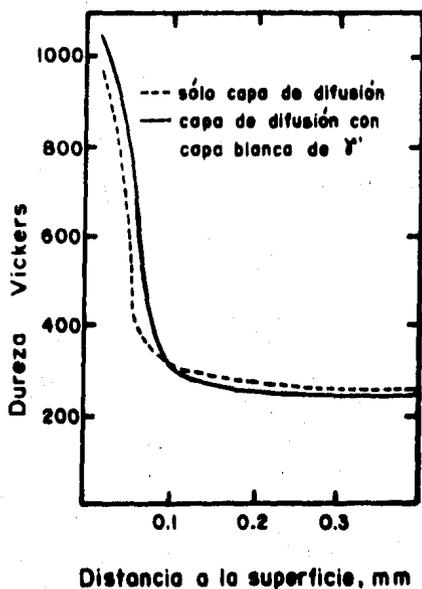


Fig. 1.25.- Comparación entre la dureza obtenida por nitruración iónica a 570°C en un acero H-13 con y sin capa blanca.

de difusión esté saturada para lograr una dureza y profundidad similares a las obtenidas cuando se forma la capa blanca, con la ventaja de tener una mayor ductilidad (Fig. I.25).

La zona de difusión de la capa nitrurada está formada de una dispersión de nitruros de los elementos aleantes. La variación de la dureza con la profundidad en la zona de difusión depende de la cantidad y del tipo de aleantes que contiene el acero, para los cuales se han encontrado tres formas de interacción con el nitrógeno, de las cuales se hace una presentación más detallada en el Capítulo III.

Como resultado del impacto de los iones sobre el sustrato se produce un cambio en la topografía de la superficie (Fig. I.26) (42), la cual depende de la energía con que los iones golpean así como su masa, y de la masa y composición del sustrato (43). La erosión del sustrato se lleva preferencialmente sobre los límites de grano y sobre zonas blandas (fases o inclusiones).

En nitruración iónica la erosión tiene importancia, pues cuando es intensa puede provocar un aumento en la porosidad de la capa superficial formada, y generar grietas que pueden ser el origen de la fractura de las piezas (40). La porosidad se reduce aumentando el contenido de cromo en el acero (44,45).

La influencia que la erosión tiene sobre los resultados de la nitruración se ha expresado por dos corrientes:

1. La que considera (31) que la erosión juega un papel muy importante sobre los resultados obtenidos en la nitruración, pues produce la separación de átomos metálicos de la superficie por el impacto del ión N^+ , formación de FeN en la

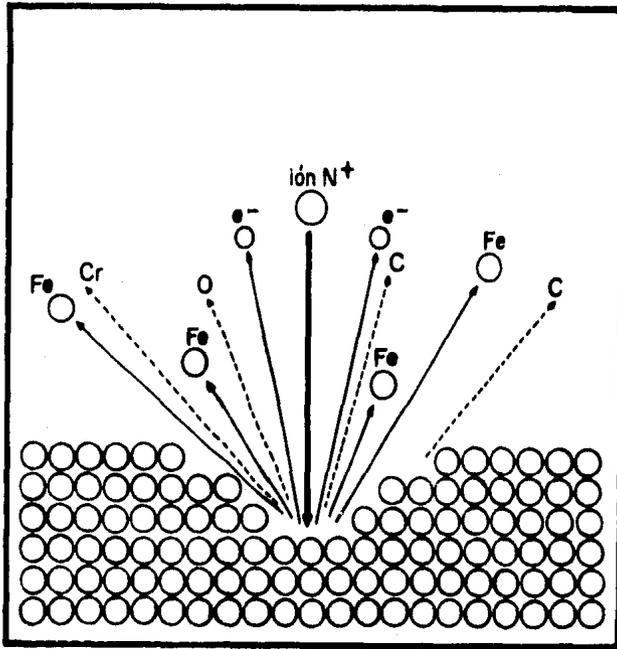


Fig.1.26.- Representación esquemática del mecanismo de erosión durante la nitruración iónica.

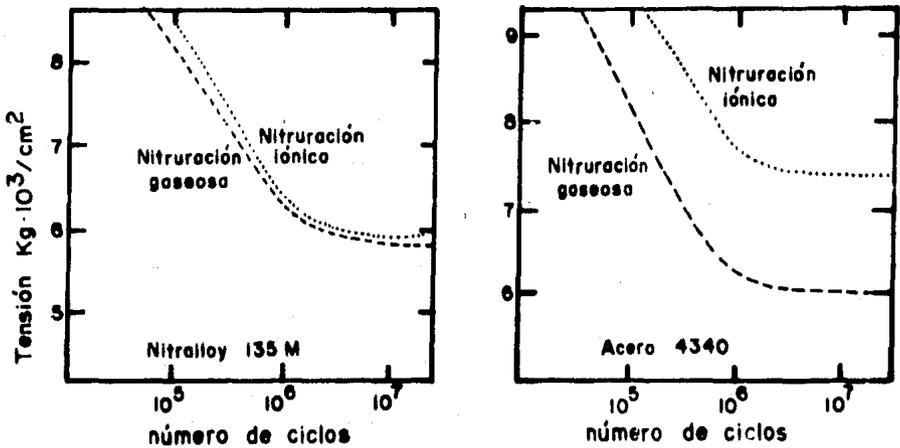


Fig.1.27.- Comparación entre nitruración gaseosa y nitruración iónica en pruebas de fatiga para dos diferentes contenidos de aleación.

zona luminosa cercana a la superficie y la condensación del FeN en la superficie y su posterior descomposición en nitruros menores (Fe_{2-3}N y Fe_4N).

2. La que dice (32) que el endurecimiento logrado es independiente de la erosión, y que por tanto la erosión no controla el proceso de nitruración, la cual es provocada por el ión tipo NH_n^+ , donde n vale entre 1 y 5.

Las principales ventajas de la nitruración iónica son (7,8,34,36,37,46):

1. Por las características de equipotencialidad del cátodo se tiene una nitruración uniforme, aún en poros y grietas superficiales. El tratamiento permite un control preciso de la composición de la capa de compuestos y su espesor, el cual no varía después de 15 horas de tratamiento (Fig. 1.18). Al saturar la superficie y penetrar rápidamente el nitrógeno, se reduce el tiempo de tratamiento a un intervalo de 1/2 a 1/3 del usado para nitruración gaseosa, lo que redunda en una mayor producción.
2. Se puede tratar casi cualquier material ferroso (Fig. 1.21), aún los que tienen pasivada la superficie permanentemente. Para meter las piezas al tratamiento no se requiere pulir o lijar, pues la superficie se limpia por erosión, y después del tratamiento no se requiere lavar ni pulir la superficie.
3. El uso de "mascaras" permite lograr una nitruración selectiva, evitando la formación de fracturas al deformarse la máscara igual que el material sometido a tratamiento. Las máscaras pueden usarse varias veces, favoreciendo la economía del

proceso.

4. Las piezas que se someten a nitruración en una misma corrida pueden ser de diferente composición y de tamaño variable. Durante el tratamiento las piezas no se deforman, pues este se produce a temperaturas inferiores a las usadas en nitruración líquida y gaseosa además de que se evita su sobrecalentamiento, y manteniendo una temperatura uniforme dentro de la pieza que se controla por la conducción de calor, evitando transformaciones de fase y segregación de carbonitruros.
5. Con la nitruración iónica se logra reproducibilidad en los resultados, pues el control del tratamiento se hace básicamente con los parámetros eléctricos que se manejan, obteniendo por ello propiedades superficiales superiores a las obtenidas con los tratamientos de nitruración convencionales, con más larga vida en servicio de las piezas (Fig. 1.27), gastando en ello muy pocos insumos e instalaciones, con muy bajo costo de operación, mantenimiento y reparación.
6. El tratamiento es muy flexible en su operación, y para los pocos operadores que requiere ofrece un ambiente de trabajo silencioso, limpio (en el lugar de trabajo y en la atmósfera del lugar) y nada peligroso, sin riesgos de contaminación.

Como desventajas del proceso se pueden contar la de necesitar equipos de vacío y personal capacitado para operarlo

La aplicación del tratamiento de nitruración iónica a piezas de uso industrial se incluye en la Tabla 1.6.

Tabla I.6. Nitruración iónica, aplicación en varios sectores industriales.

Sector industrial	Materiales	Componentes
Dados para moldes	Aceros de alta velocidad, de herramientas trabajados en frío y caliente, maraging.	Dados de forja y extrusión, brocas, machuelos y buriles.
Engranés	Aceros para nitruración de baja aleación.	Engranés de todo tipo.
Plásticos	Aceros tipo D, maraging, e inoxidables.	Dados y tornillos de extrusión
Automotriz	Aceros para nitruración de baja aleación y de herramienta	Cigñales, engranes y otros.

CAPITULO II

ASPECTOS TEORICOS Y PRACTICOS DE LA GENERACION DEL PLASMA

II.1. Dedición y Clasificación de Plasmas.

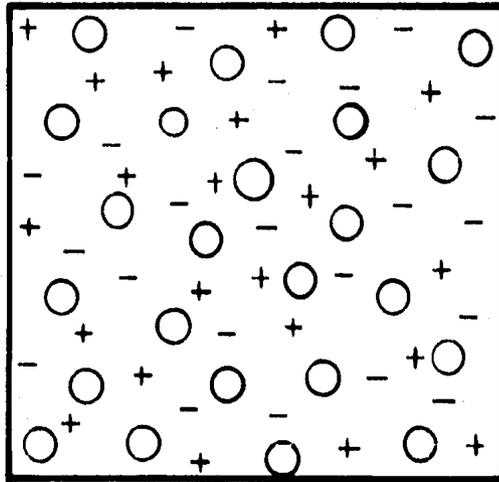
Un plasma es un gas que se encuentra ionizado (en diferente cantidad según el tipo) y que consiste de una mezcla de partículas con cargas positivas (iones) y negativas (iones y electrones) en igual número, y un número variable de átomos o moléculas neutras (50,51,52,53). En la Figura II.1 se representa esquemáticamente un plasma.

Una concepción errónea (54) que se ha difundido de los plasmas, es que necesariamente son gases altamente ionizados y a muy alta temperatura, pero esto no siempre es cierto, pues existen diversos tipos de plasmas y muy diversas formas de generarlos (53). Es por ello que un concepto, que hemos podido comprobar, se encuentra mal entendido entre los metalúrgicos, es el de la temperatura de un plasma. Esto se debe fundamentalmente a que en los procesos más conocidos, sobre todo del sector siderúrgico, el plasma es el medio que se usa para transferir calor a la chatarra para fundirla, o para reducir los minerales que tienen alto punto de fusión (54,55), sin embargo, existen plasmas que tienen una baja temperatura.

Un grupo de plasmas, llamados térmicos o de equilibrio, tienen temperaturas de iones y electrones casi iguales, y la relación de campo eléctrico aplicado/presión (E/P) es pequeña.

Los plasmas no térmicos o en desequilibrio tienen una temperatura de los electrones mucho mayor que la del gas (iones y neutros), y una relación E/P grande. En la Tabla II.1 se mencionan algunas características en diferentes tipos de plasmas.

Los términos plasma y descarga luminosa tienden a usarse



o átomos neutros.
- electrones.
+ iones.

Fig. II.1.- Representación esquemática de un plasma.

Tabla 11.1.- Características de diferentes tipos de plasmas.

PROCESO	IONIZACIÓN (eV)	DENSIDAD DE ELECTRONES (cm ⁻³)	TEMPERATURA EN (eV) ^a	
			IONES	ELECTRONES
Descarga Lumínosa.	10 ⁻⁵	10 ⁸ -10 ⁹	0.03	1-5
Arco Eléctrico	10 ⁻²	10 ⁹ -10 ¹⁰	0.03	1-5
Plasma Sintético.	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	10 ⁸ -10 ⁹	0.50	1-5
Descarga Fotoionizada.	10 ⁻³	10 ⁸ -10 ⁹	0.10	1-3
Plasma Multipolo.	10 ⁻³ -10 ⁻²	10 ⁸ -10 ¹⁰	0.30	1-5
Descarga Penning.	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	10 ⁸ -10 ¹²	0.1-0.5	1-10
Tubos de Choque.	10 ⁻¹	10 ¹⁶	1+	1+
Descarga R.F.	10 ⁻³	10 ⁷ -10 ⁹	0.3	1-5
Descarga E.C.R.	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	10 ⁹ -10 ¹⁰	0.5	1-10
Descarga I.C.R.	10 ⁻²	10 ¹⁰	10	10
Plasma de Láser.	0.1-0.5	10 ¹⁶	100	100
Plasmas Alcalinos	0.3-0.5	10 ⁹ -10 ¹¹	0.2-0.3	0.2-0.3

^a 1 eV = 11504 °K = 1.6 x 10⁻¹² erg.

como sinónimos, pues se acepta que las descargas luminosas son plasmas no ideales con dos o más grupos de electrones (33,51), cada uno con su temperatura. Los electrones del primer grupo, llamados primarios, provienen del cátodo con alta energía, en otro grupo están los secundarios que se componen de electrones de baja energía producidos por la ionización y electrones primarios que han perdido mucha energía. Un tercer grupo, el más abundante, está compuesto por los electrones que se han calentado por la temperatura del plasma, siguen la distribución de Maxwell-Boltzman y son los responsables de mantener las densidades de iones (n_i) y electrones (n_e) (densidad del plasma (53)) en la descarga (33,56). La temperatura de los electrones de una descarga luminosa a pesar de ser muy alta no repercute en la temperatura del plasma por su baja capacidad calorífica (33). La temperatura de iones y neutros es muy parecida, porque básicamente ganan energía por el choque con otras partículas. En la Tabla II.2 (33,53) se presentan los parámetros típicos para las partículas en una descarga luminosa.

Tabla II.2. Parámetros típicos para las partículas de una descarga luminosa con un grado de ionización de 10^{-5} .

PARTICULA	MASA (g)	DENSIDAD ₃ (n_p) (cm ⁻³)	VELOCIDAD v, cm/s	T E M P E R A T U R A K eV	
neutros	6.6×10^{-23}		4.0×10^4	273	0.025
iones	6.6×10^{-23}	$10^8 - 10^9$	5.2×10^4	500	0.040
electrones	9.1×10^{-28}	$10^8 - 10^9$	9.5×10^7	23200	2.000

II.2. Ecuaciones Básicas de la Teoría Cinética de los Gases.

En un gas ionizado se distinguen esencialmente tres temperaturas diferentes, la de los átomos neutros, la de los iones y la de los electrones. La temperatura en cada caso depende de la energía cinética con que se mueve la partícula, que está dada por

$$1/2 mv^2 = 3/2 kT \quad (II.1)$$

en la que m es la masa, v^2 la velocidad cuadrática media asociada y T la temperatura de la partícula. k es la constante de Boltzmann y tiene un valor de 1.38×10^{-16} erg/K. El producto kT caracteriza la energía promedio.

La distribución de Maxwell-Boltzmann considera dn partículas de un total de n , con valores de velocidad entre v y $v+dv$ que se encuentran en equilibrio térmico

$$\frac{dn}{dv} = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{m}{2kT} \right]^{3/2} v^2 \exp \left[- \frac{mv^2}{2kT} \right] \quad (II.2)$$

La densidad del flujo de partículas que llegan al cátodo tienen la relación siguiente con su velocidad

$$J = nv/4, \quad (II.3)$$

la cual tiene dimensiones de número de partículas/área-tiempo.

La presión de un sistema puede conocerse a partir de la velocidad de las partículas contenidas en el recipiente

$$P = \rho v^2 / 3, \quad (II.4)$$

en la que ρ es la densidad del gas. La presión que existe en un sistema afecta el camino o trayectoria libre media de las parti-

culas, λ , que es definido como la distancia promedio que recorre una partícula sin chocar elásticamente con otra. Al aumentar el valor de P , disminuye λ . Cuando la presión en un sistema es alta, el comportamiento de los átomos es dominado por las colisiones, esto se conoce como flujo viscoso (laminar o turbulento), mientras que a baja presión el flujo se llama molecular (33,56,57).

Si d es la dimensión de un sistema de vacío, cuando $\lambda \gg d$ se tiene flujo molecular; cuando $\lambda = d$ el flujo se conoce como de transición o de Knudsen, y cuando $\lambda \ll d$ se tiene flujo viscoso (33,56,57).

Otros conceptos que se relacionan con λ son la probabilidad de colisión, g , y la frecuencia de colisión, f , que dependen del tamaño de las partículas involucradas y se definen (33)

$$g = 1/\lambda \quad (II.5)$$

y
$$f = v/\lambda. \quad (II.6)$$

A 1 torr para hidrógeno y nitrógeno vale 4.4×10^3 y 8.55×10^3 cm el camino libre medio, respectivamente (56).

Un concepto alternativo, más general y por tanto más usado que la trayectoria libre media, es la sección efectiva de colisión (33,52), y se relacionan por medio de

$$q = 1/n\lambda, \quad (II.7)$$

donde n es el número de moléculas por volumen, q es la sección efectiva de colisión de cada molécula que depende de su energía y determina la probabilidad de que una partícula que atraviesa el plasma pueda chocar con otra, produciendo efectos como ionización, excitación u otros.

11.3. Colisiones en Plasmas.

Las partículas normalmente tienen dos tipos de energía, la energía cinética o de movimiento y la energía interna o potencial.

Las colisiones entre partículas pueden ser elásticas o inelásticas. Una colisión elástica o simple es aquella en la que sólo se transfiere energía cinética y en la que una partícula cambia de dirección sin alterar significativamente su velocidad e intercambia menos de $10^{-3}\%$ de su energía (56). (Fig. 11.3.a.).

Las colisiones más importantes son las inelásticas, en ellas ocurren cambios de energía cinética y potencial, y son de dos clases (56,51). En una primera clase se agrupan las colisiones donde la energía transferida produce excitación, ionización o adhesión. En la segunda clase se agrupan las inversas a las de primera clase (relajación y neutralización) y las colisiones de transferencia de carga. En colisiones inelásticas las pérdidas de energía varían entre 10 y 24 eV (56).

Los procesos macroscópicos más importantes en una descarga luminosa son (33,52,56) la orientación de las partículas en su trayectoria por el campo; difusión, ionización y excitación de las moléculas del gas; dispersión y formación de grupos de iones; adhesión y separación de electrones y moléculas; recombinación de electrones con iones e intercambio de carga; disociación.

Las colisiones inelásticas que producen ionización controlan la estabilidad de la descarga luminosa. La ionización se produce por la colisión inelástica de una partícula con un átomo produciendo que un electrón en su interior pase de un nivel cuántico $n=i$

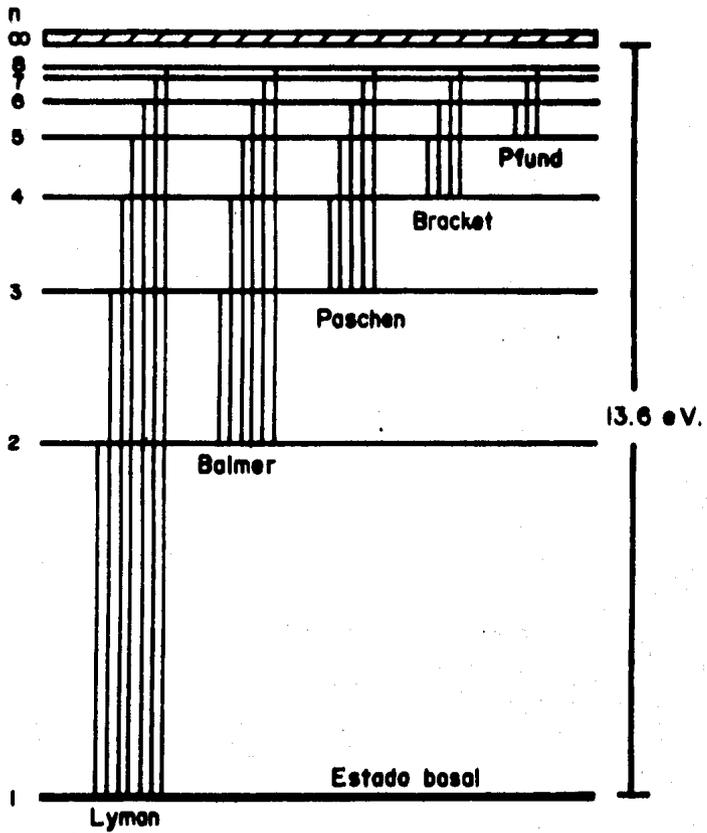


Fig.11.2.- Series espectrales para hidrógeno atómico.

al nivel $n=\infty$, como se muestra en la Fig. II.2.

La descarga luminosa se autosostiene cuando ocurre una reacción entre un electrón primario y un átomo



donde resultan un ión y dos electrones secundarios (Fig. II.3.b.), los cuales se calientan en el plasma hasta alcanzar una energía suficiente para producir más ionizaciones. Para ionizar un átomo o una molécula se necesita una energía mínima llamada potencial de ionización, que para la primera ionización vale (56,58)

Potencial de ionización, v	átomo o molécula
----------------------------	------------------

13.6

H

15.4

H₂

14.5

N

15.6

N₂

Otras formas menos importantes de producir ionización son la activación térmica provocada por el impacto con átomos en su estado fundamental o con la pared de la cámara, y la fotoionización que se produce por interacción con fotones.

Cuando en algunos de los procesos mencionados se excede el potencial de ionización, el exceso de energía normalmente se transfiere al electrón en forma de energía cinética.

La excitación de un átomo o molécula puede provocarse térmicamente, por el impacto de un electrón, ión o fotón, y se representa con un asterisco. El potencial de excitación es la energía mínima que se requiere para el proceso.

En una colisión de excitación un electrón primario pierde energía cinética, pero es desviado, y un electrón interno pasa de un nivel electrónico inferior a uno superior (Figura II.2 y II.3.c.), o dicho de otra forma, de un número cuántico n menor a uno mayor.

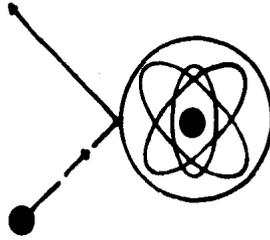
La relajación es el proceso inverso a la excitación, es decir, el proceso en el que el electrón que se encuentra en un nivel electrónico superior (inestable) pasa a uno inferior, y la diferencia de energía entre los niveles electrónicos de la transición corresponde a la emisión de un fotón con un valor de energía cuantizada entre ambos niveles de acuerdo con la ley de Planck (Figura II.2 y II.3.d.) (56,58,59).

$$h\nu = E_2 - E_1. \quad (II.8)$$

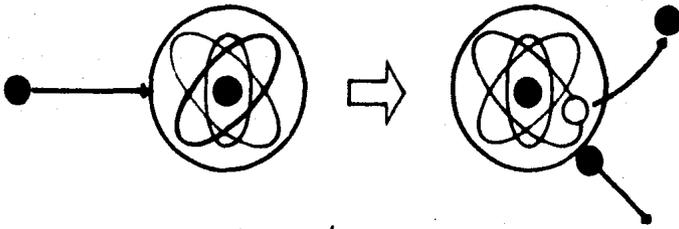
Como consecuencia de esta emisión de fotones la descarga tiene zonas luminosas con energías entre 1.7 y 3 eV que son visibles por el ojo humano, pero tiene otras que no lo son y que sin embargo pueden detectarse usando técnicas como la espectroscopia de emisión óptica (33,56), que permite analizar los contenidos de diferentes iones en la descarga luminosa (33,56,60).

La recombinación de un electrón y un ión es el proceso inverso a la disociación, y se produce en teoría al coalescer dos partículas para formar un átomo neutro (Fig. II.3.e.). En general para la recombinación se necesita de la participación de un tercer cuerpo (33,56)(pared del recipiente u otro átomo o molécula)(Fig. II.3.f.).

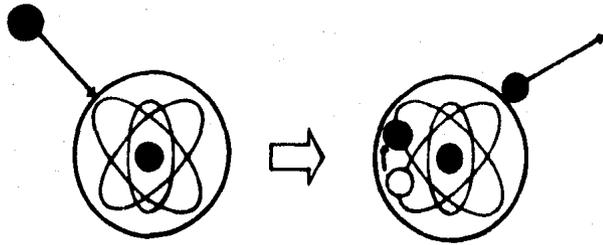
La probabilidad de recombinación disminuye al aumentar la velocidad relativa de las partículas y al disminuir la presión en el recipiente. La energía en exceso de la recombinación puede



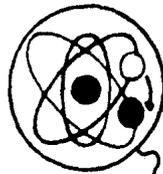
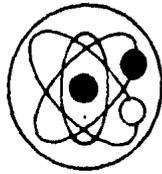
a. Choque elástico



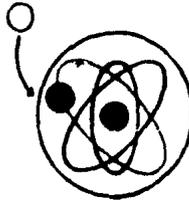
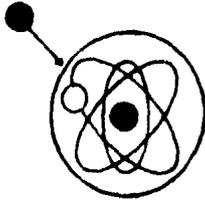
b. Ionización



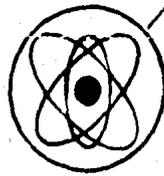
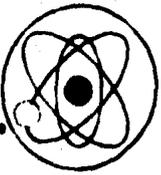
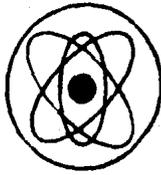
c. Excitación



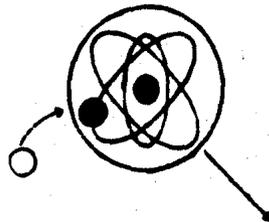
d. Relajación.

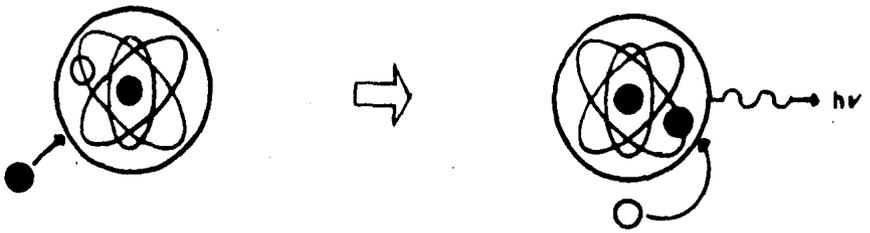


e. Recombinación por choque de dos partículas.

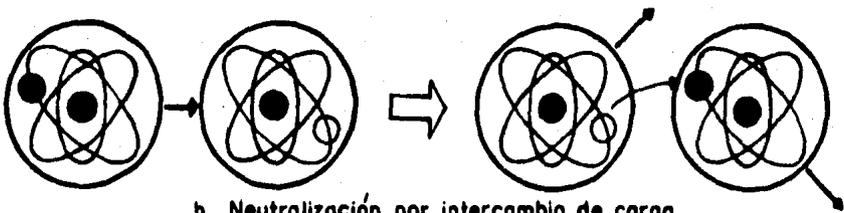


f. Recombinación por choque de tres partículas.





g. Recombinación con emisión de luz.

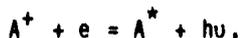


h. Neutralización por intercambio de carga.

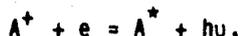
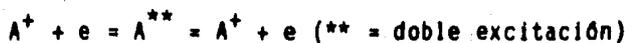
Fig. 11.3.- Algunos procesos de colisión de importancia en descargas luminosas.

aparecer aumentando la velocidad de las partículas, excitando al átomo, como radiación o como energía en un tercer cuerpo (calor en las paredes del recipiente (Fig. II.7)) (33,56).

La recombinación puede llevarse a cabo (56) por choque con electrones con emisión de radiación (Fig. II.3.g.)



dielectrónica



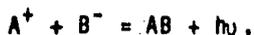
por la participación de tres cuerpos



y provocando disociación



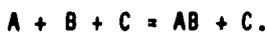
La recombinación por choque de iones puede llevarse con emisión de radiación,



por neutralización mutua (Fig. II.3.h.),



y por recombinación de tres cuerpos

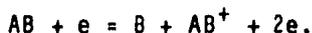
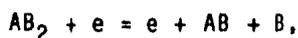


La disociación consiste en romper el enlace de una molécula, y en descargas luminosas es frecuente que suceda por el choque de un electrón (56)



y depende de cambios en la separación de los núcleos después de provocar transiciones electrónicas (33,51,56,61). Un resultado normal de la disociación es un aumento en la actividad química de

las especies (33,51,62). La disociación puede acompañarse por ionización,



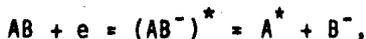
Cuando un electrón se adhiere a un átomo con alta afinidad electrónica, se forma un ión negativo, y puede ser con emisión de luz,



por choque con una tercera partícula,



o provocando disociación



La interacción ión-neutro puede provocar intercambio de carga o ionización. La transferencia de carga puede llevarse entre átomos iguales (transferencia de carga simétrica), en la que sólo se transfiere momentum, por lo que no es importante en zonas oscuras



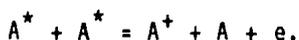
como es el caso del espacio oscuro del cátodo (63). Cuando la transferencia de carga es entre átomos diferentes se llama asimétrica



Esta ionización se produce cuando el ión tiene muy alta velocidad. Cuando un átomo excitado es metaestable y choca con un átomo neutro, este último puede ionizarse



o bien cuando chocan dos metaestables y la energía es suficiente para ionizar a uno de los dos,



Cuando un electrón choca con un átomo excitado se puede provocar la ionización más fácilmente, pues se requiere de menos energía para lograrlo,



El coeficiente de electrones secundarios es el número de electrones que salen al ser golpeada una superficie por una partícula, depende del tipo y energía de la partícula así como de la superficie (limpieza, rugosidad, etc.). La emisión de electrones secundarios es importante, porque puede cambiar la corriente neta y el potencial de la superficie, así como aumentar su densidad de carga.

II.4. Descargas Eléctricas.

Las descargas eléctricas pueden clasificarse de manera general en descargas Townsend, luminosas y en arcos, y son una manifestación de la conducción de electricidad a través de los gases.

Como se muestra en la Fig. 1.16, existen dos tipos de descargas luminosa, normales y anormales. Las descargas normales tienen como característica que al aumentar la corriente el voltaje permanece constante, y que las superficies de los electrodos no se cubren completamente por la luminosidad de la descarga (Fig. II.6), por lo que la densidad de corriente es constante (52,56) y un espacio de carga controla el fenómeno (33).

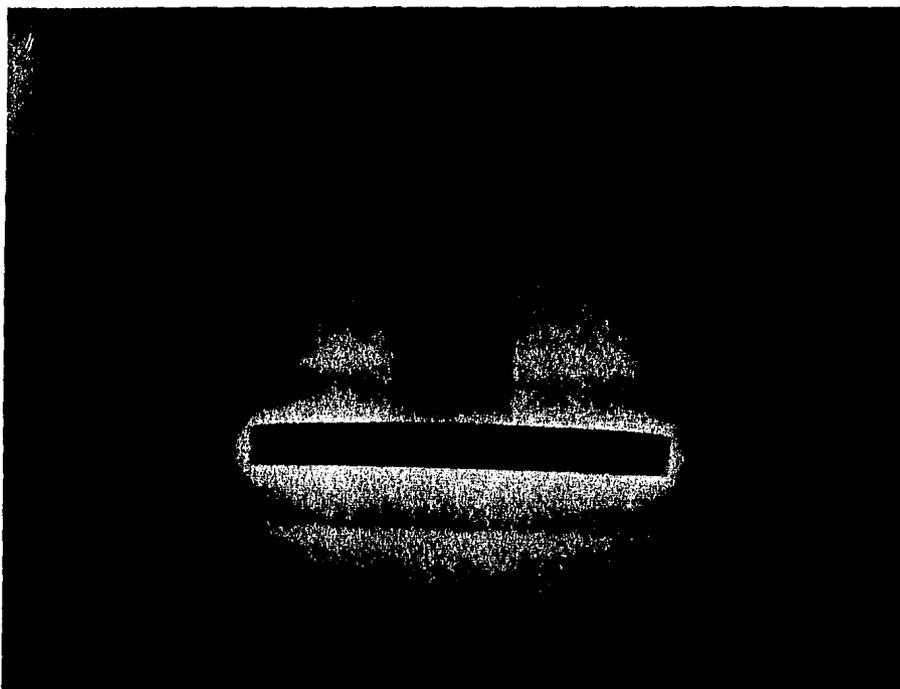


Fig. II.4. Nitruración iónica con una descarga anormal.

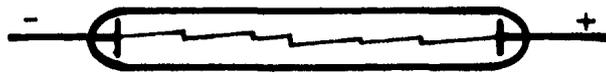
En la descarga luminosa anormal, al aumentar el potencial la corriente también aumenta (Fig. I.16), el espacio oscuro del cátodo se reduce y aumenta la luminosidad envolviendo completamente los electrodos (Fig. II.4). Por eso en nitruración iónica se usan las descargas luminosas anormales.

Al aumentar la corriente, la luminosidad cercana al cátodo también aumenta, haciéndose menos uniforme y resaltando unas manchas sobre la superficie del cátodo. Al seguir aumentando la corriente las manchas son más brillantes y producen una contracción de la luminosidad catódica hacia ellas, provocando un calentamiento rápido del cátodo y una disminución del voltaje al formarse un arco (33,52,56).

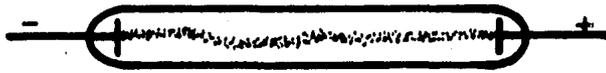
A este proceso se le conoce como transición luminosidad-arco y depende del estado y tipo de superficie catódica, geometría del sistema, pureza del gas y de la presión (Fig. II.5).

La geometría del sistema define la importancia de los procesos de colisión (33,56), pero en general los principios de operación de la descarga son los mismos.

La Fig. II.6 (33,52,64) representa una descarga luminosa normal, con sus diferentes regiones entre el ánodo y el cátodo. Estas regiones son la luminosidad catódica (B) que está separada del cátodo por el espacio oscuro primario o de Aston (A) (también llamado espacio de carga catódico), y de la luminosidad negativa (D) (Figuras I.17 y II.7) (región de Debye), por el espacio oscuro de Crookes-Hittorf (C) que aumenta su espesor al disminuir la presión. La luminosidad catódica no siempre se presenta (33,52,56) pero es una manifestación de la excitación de átomos



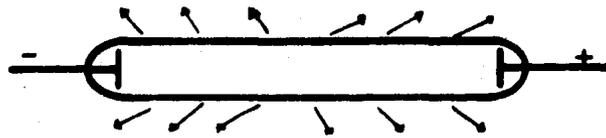
760 Torr, 100 KV, arco.



40 Torr, 10 KV, descarga
en forma de cinta.

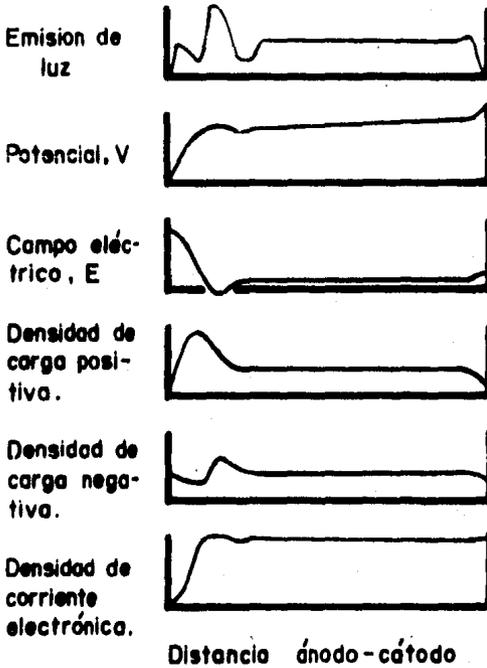


1 Torr, descarga luminosa



<0.01 Torr, fluorescencia

Fig. 11.5.- Tipos de descarga que se dan al variar la presión dentro de la cámara.



- A Espacio oscuro de Aston.
- B Luminosidad catódica.
- C Espacio oscuro catódico (de Crooke-Hittorf).
- D Luminosidad negativa.
- F Espacio oscuro de Faraday
- G Columna positiva.
- H Espacio oscuro anódico.
- I Luminosidad anódica.

Fig.11.6.- Regiones de una descarga luminosa normal.

que se erosionan del cátodo (52), por ello al total de (A) y (C) se le conoce como espacio oscuro catódico.

Después de la luminosidad negativa se encuentra el espacio oscuro de Faraday (F), y en seguida de él viene la luminosidad llamada columna uniforme positiva (G) que es la más cercana en su comportamiento al plasma (33) además de ser la zona que ocupa la mayor parte de la separación entre el ánodo y el cátodo. Al final de la columna positiva está el espacio oscuro anódico (H) separado del ánodo por la luminosidad anódica (I).

De todas estas partes mencionadas, las más importantes tanto para mantener la descarga como para la nitruración iónica son las zonas oscuras de los electrodos y la luminosidad negativa, pues al juntarse el ánodo y el cátodo permanecen sin alterarse, lo que no sucede con la columna positiva y el espacio oscuro de Faraday, que después de cierta distancia desaparecen (33,52,56). Aunque para que permanezcan el (A), (B), (D) e (I) se necesita que la separación ánodo-cátodo sea mínimo dos veces el espacio oscuro catódico (33).

Cuando los ánodos y los cátodos que se usan para la descarga están perforados o tienen relieves muy marcados (como en el sistema descrito en el Capítulo IV, Figura IV.9) aparecen unas líneas rectas perpendiculares que son llamados rayos catódicos y anódicos, y que corresponden a electrones e iones libres de alta velocidad (56).

La aparición de espacios oscuros depende del tipo de gas al que se aplica la descarga, y se debe a que en esas zonas las velocidades de los electrones y de los iones disminuye, evitándose la excitación y la ionización, y favoreciéndose la difusión de

partículas. Cuando sucede emisión de energía en estas zonas, generalmente es en la parte invisible del espectro (51,52,56,64).

En la Fig. II.6 se muestra la variación de diversos parámetros con la separación ánodo-cátodo. La medida de estos parámetros se hace con las llamadas técnicas de prueba que se describen ampliamente en la literatura (33,50,51,62,64,65).

Para determinar las zonas y sus características se usan técnicas de medida como la distribución de luminosidad y el análisis espectrográfico (espectrometría de masas y espectroscopía), entre otros (33,56).

II.5. Zona Catódica de la Descarga Luminosa.

La zona catódica comprende el espacio oscuro del cátodo y la luminosidad negativa, y es de gran importancia para la nitruración iónica. En el plasma de una descarga luminosa las colisiones más importantes para mantener la densidad del plasma son la excitación y la ionización, así como los procesos inversos, es decir la creación y destrucción de pares iónicos. Esto se logra con el suministro de energía mediante un campo eléctrico, que también influye en el movimiento de las partículas cargadas.

El mayor efecto del campo eléctrico se observa sobre los electrones por su menor masa. Los iones no son muy afectados por el campo porque, al igual que los neutros, ganan movimiento por choque con otras partículas.

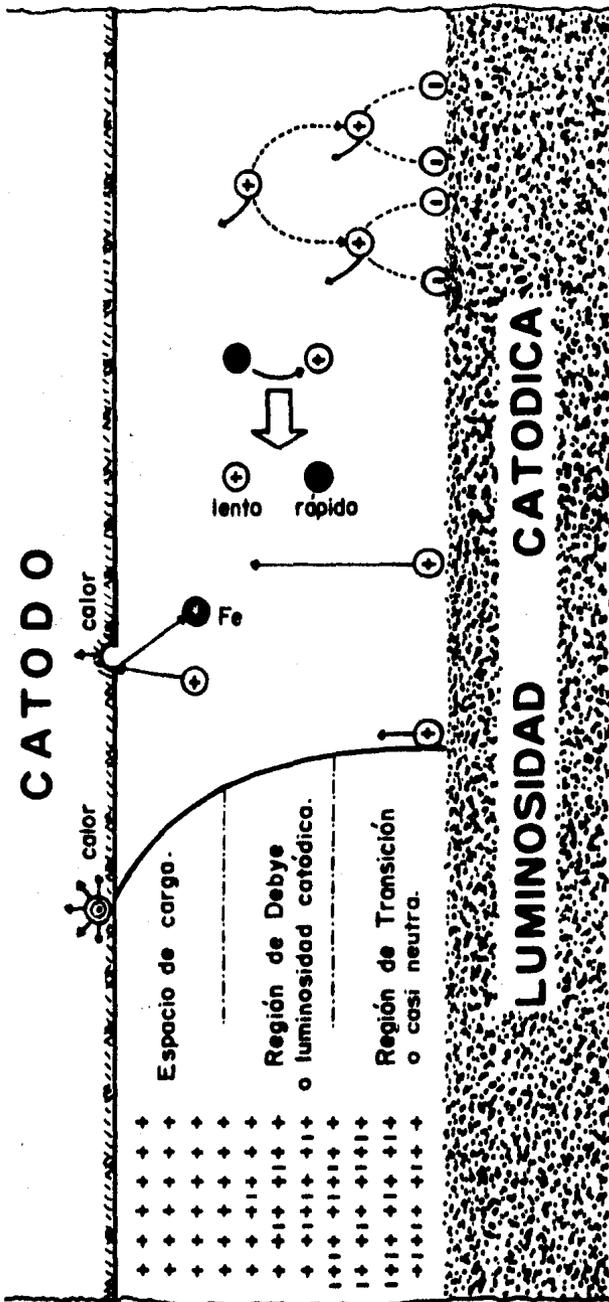
El plasma no depende del campo eléctrico (salvo en el caso en que existen electrodos que están cargados) (Fig. II.6), es

decir es equipotencial y más positivo que el resto del sistema, pues como los electrones se mueven mucho más rápido que los iones, se crea un gradiente de carga (33,52,56) (Fig. II.7) que produce la difusión de cargas positivas y negativas, llamada difusión ambipolar.

El cátodo se encuentra cargado negativamente respecto al plasma. A la diferencia de potencial entre el cátodo y el plasma se le conoce como caída catódica, pues representa una pendiente cuesta abajo para los iones y cuesta arriba para los electrones (Fig. II.6), que provoca que los iones, que al azar entran al espacio oscuro catódico, se aceleran con una energía proporcional a la caída catódica (en ausencia de colisiones) para golpear al cátodo y producir su calentamiento (Fig. II.7). Como consecuencia de la diferencia de potencial cátodo-plasma y del rápido movimiento de los electrones, alrededor del cátodo se forma una franja de cargas positivas (Fig. II.7) llamada espacio de carga, en el cual la densidad de iones y electrones es una función de la posición.

En el plano en que las densidades de iones y electrones son iguales, termina el espacio de carga, pero antes del sistema no perturbado (columna positiva o plasma) aparece una región de transición casi neutra (luminosidad negativa) en la que se inicia la caída catódica y la velocidad de los iones que entran al espacio oscuro aumenta (Fig. II.7).

El espacio oscuro del cátodo se puede dividir en tres zonas (33) (Fig. II.7), una región casi neutra en la que los iones inician su aceleración hacia el cátodo. Una región, llamada región de Debye, en la que la densidad de electrones disminuye rápidamen-



Producción de pares iónicos.

Intercambio de carga.

ión que al entrar se acelera.

Impacto que produce erosión del cátodo.

ión que se acelera y se implanta.

Partes y variación del voltaje en el espacio oscuro del cátodo (Hittorf y Aston).

Representación esquemática de la distribución de cargas.

Fig. 11.7.- Procesos de colisión, variación de voltaje y distribución de carga en el espacio oscuro del cátodo.

te hasta hacerse cero, y una región (espacio de carga) limitada al flujo de corriente que tendría densidad electrónica cero cuando la emisión de electrones del cátodo fuera nula.

Existe evidencia experimental (63) de que todos los iones se originan en la luminosidad negativa o muy cerca de esta; que la ionización es mínima y la transferencia de carga en el espacio oscuro catódico es del tipo simétrico (Fig. II.7); que el campo eléctrico disminuye linealmente hasta cero desde la intercara espacio oscuro-luminosidad negativa hasta la superficie catódica (Figura II.6 y II.7).

II.6. Análisis del Plasma.

El análisis del plasma se puede hacer por espectroscopía y por espectrometría de masas. Por espectroscopía se analizan las longitudes de onda de la luz que se emite, para conocer las transiciones electrónicas que se producen, y por espectrometría de masas se determina la relación carga/masa de una molécula, y consecuentemente, la especie iónica de que se trata.

Del análisis del plasma por espectrometría de masas se ha encontrado (62) que los iones que se presentan en una descarga luminosa en la región cercana al cátodo son (32,62,65) el N^+ , N_2^+ , N_3^+ , N_4^+ , NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ , NH_4^+ , NH_5^+ , N_2H^+ , $N_2H_2^+$, y que su cantidad depende de la relación hidrógeno-nitrógeno en la mezcla usada para la nitruración.

En la Tabla II.3 se muestran los iones que se presentan, su mecanismo de formación (65) y su distribución en por ciento para

Tabla II.3 Mecanismos de formación de iones y su distribución en % para una mezcla 80% H₂ - 20% N₂.

ION	MECANISMOS DE FORMACION	DISTRIBUCION (%)
H ⁺	—	86.6
N ⁺	$N_2 + e \rightarrow N^+ + N + 2e$	0.05
N ₂ ⁺	$N_2 + e \rightarrow N_2^+ + 2e$	0.02
N ₃ ⁺	$N_2^{+*} + N_2 \rightarrow N_3^+ + N$ $N^+ + 2N_2 \rightarrow N_3^+ + N_2$	
N ₄ ⁺	$N_2^+ + 2N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$	
N ₂ H ⁺	$N_2^+ + H_2 \rightarrow N_2H^+ + H$ $N_2^{+*} + H \rightarrow N_2H^+ + e$ $N_4^+ + H_2 \rightarrow N_2H^+ + N_2 + H$	
N ₂ H ₂ ⁺	—	1.04
NH ⁺	—	0.16
NH ₂ ⁺	—	1.62
NH ₃ ⁺	$NH_2^+ + NH_2 \rightarrow N_2 + NH_3^+$	6.80
NH ₄ ⁺	$NH_3 + H_2 \rightarrow NH_4^+ + H$ $NH_3^{+*} + NH_3^{+*} \rightarrow NH_4^+ + NH_2^-$ $NH_2^+ + NH_3 \rightarrow N_2 + NH_4^+$	2.80
NH ₅ ⁺	—	0.50

una mezcla de 80% H₂-20% N₂, frecuentemente usada industrialmente para la nitruración iónica (32,62).

Se ha observado (62) que al aumentar el contenido de hidrógeno en la mezcla, la concentración de iones nitrógeno disminuye, mientras que la cantidad de iones combinados hidrógeno-nitrógeno aumenta (Tabla II.3).

Las especies más importantes en el proceso de nitruración iónica son los compuestos N₂H₂⁺, NH₂⁺, NH₃⁺, NH₄⁺ y NH₅⁺. La absorción de nitrógeno ionizado y molecular contribuye de manera poco significativa.

Los mecanismos de nitruración hasta ahora propuestos no explican el efecto del hidrógeno contenido en los iones sobre los resultados de la nitruración.

Un efecto importante que sirve para acelerar la nitruración, es la intensificación de la descarga (66,67,68), la cual consiste en alimentar electrones extra a la descarga luminosa por medio de un cañon electrónico, para incrementar la densidad de iones y hacer más probable su entrada a la luminosidad negativa.

CAPITULO III

SELECCION, CARACTERIZACION Y TRATAMIENTOS TERMICOS DE LOS

ACEROS PARA NITRURACION IONICA

III.1. Influencia de los Aleantes y Criterios de Selección de Aceros.

Se consideran aceros adecuados para nitruración aquellos que en su composición incluyen elementos formadores de nitruros, tales como aluminio, titanio, vanadio, cromo, molibdeno, manganeso, tungsteno y silicio (1,4,8,9,10,13,44). La presencia de estos en el acero tiene un efecto diferente en cada caso, dependiendo de su concentración, sobre las propiedades de la capa obtenida después de la nitruración (Fig. III.1). De acuerdo con los aleantes que tiene cada acero se pueden clasificar en (13):

1. Aceros con aluminio (0.85-1.0%), conocidos como nitralloy steels (4,13), con los cuales se obtienen capas muy duras y frágiles, pero poco profundas.

2. Aceros con cromo (2.5-3.5%), molibdeno y vanadio, con los que se obtienen durezas menores a las de los aceros con aluminio, pero con buenas propiedades mecánicas y con buena profundidad de la capa.

3. Aceros de baja aleación con cromo (1.0%) y molibdeno (0.2%), en este caso se obtienen capas muy delgadas y un mínimo en la dureza superficial, pero tienen mejores propiedades que los aceros sin aleación.

4. Aceros al carbono sin aleación, en estos, después de la nitruración se obtiene una capa muy frágil de nitruros de hierro (capa blanca) que también es muy porosa, por lo que tienen un uso muy limitado.

El efecto del contenido de aleantes sobre la profundidad de

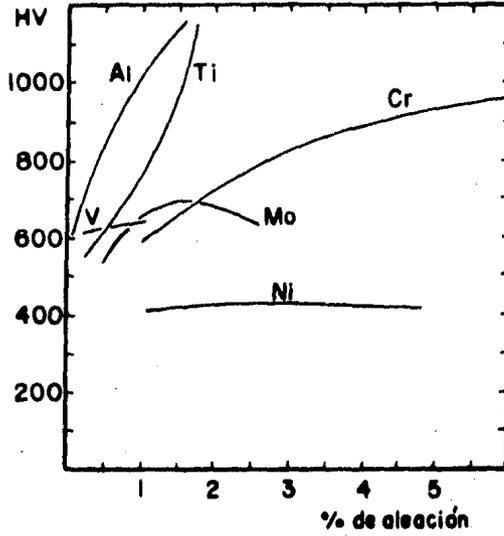


Fig. III.1. Influencia de los elementos aleantes sobre la dureza de aceros nitrurados

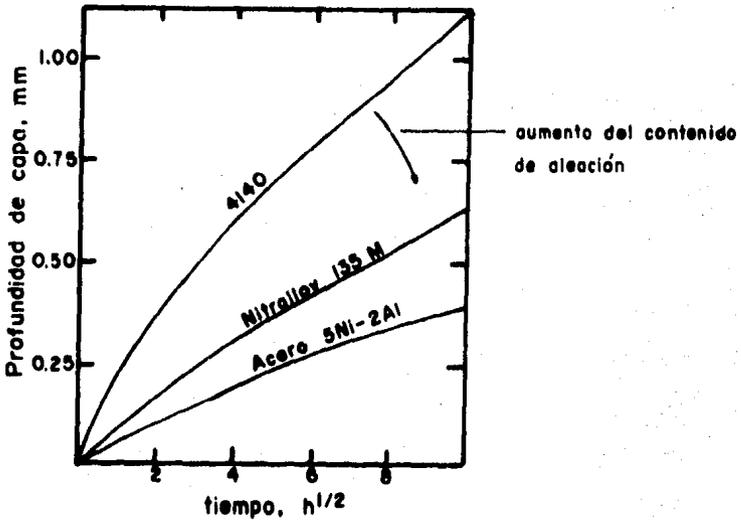


Fig. III.2.- Efecto del contenido de aleación sobre la profundidad de la capa endurecida.

la capa endurecida en tres aceros se muestra en la Fig. III.2.

Las propiedades que cada elemento de aleación imparte en estos aceros se discuten brevemente a continuación.

El carbono normalmente se usa en un valor medio (0.4%), estabiliza la austenita (elemento gammágeno) y al aumentar su contenido aumenta la dureza obtenida por temple. En la nitruración la presencia del carbono hace posible la formación de carbonitruros de los aleantes (8,9,31,69,70).

El cromo es un fuerte formador de nitruros y estabiliza la ferrita en los aceros (elemento alfégeno), aumenta la resistencia a la corrosión por la formación de CrN (10). Cuando se encuentra en cantidades mayores a 12% en los aceros forma $Cr_{23}C_6$, que limita la cantidad de cromo disponible para formar nitruros, provocando la obtención de una capa muy porosa y poco endurecida por nitruración (45).

El vanadio es un importante formador de nitruros de gran dureza, es alfégeno y refina el grano (1). Produce nitruros y carbonitruros de forma regular (71).

El molibdeno forma nitruros y carburos. Es alfégeno, mejora la tenacidad de las piezas y evita la fragilidad que suelen presentar los aceros al permanecer mucho tiempo a temperaturas cercanas a $500^{\circ}C$, porque disminuye el coeficiente de actividad del nitrógeno disuelto, favoreciendo la formación de precipitados (9).

El tungsteno es alfégeno, importante formador de carburos y no tiene importancia como formador de nitruros (71).

El silicio es alfégeno pero no es importante formador de carburos y nitruros (12).

El manganeso es gammágeno, no es importante formador de

carburos y nitruros, pero proporciona maquinabilidad y afina las propiedades mecánicas de los aceros (9).

El níquel es gammágeno, no forma carburos y nitruros, pero mejora considerablemente la templabilidad del acero (12).

El titanio es un elemento alfaégeno y es un fuerte formador de carburos y nitruros de alta dureza (71).

De todos los mencionados los que tienen un efecto mayor endureciendo la superficie por nitruración son el titanio, aluminio y vanadio, pero se usa el aluminio con este objetivo. El cromo permite obtener una alta dureza con ductilidad en la capa. La dureza obtenida se aproxima al valor logrado con aluminio cuando el contenido de cromo en el acero es alto. Del molibdeno, más que aprovechar su efecto como formador de nitruros, el cual no es muy importante, se usa la propiedad que tiene de reducir el peligro de fragilización. El tungsteno así como el silicio y el manganeso, tiene poca importancia como formador de nitruros.

Para la selección de un acero para nitruración se deben tomar en cuenta los efectos combinados de los diferentes aleantes sobre la profundidad, porosidad, dureza, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión de la capa obtenida, para obtener los mejores resultados.

Basándonos en estos criterios buscamos en el mercado nacional aceros con aluminio, pero no se fabrican comercialmente, por lo que seleccionamos aceros con diferentes contenidos de cromo para determinar su efecto en los resultados de penetración de nitrógeno y del aumento en la dureza superficial, además de variar el contenido de carbono y la presencia de elementos como vanadio,

molibdeno, tungsteno, manganeso, silicio y níquel.

La interacción de los aleantes con el nitrógeno se ha clasificado en tres tipos de acuerdo con el cambio en dureza con respecto a la profundidad de la capa (13,72,73).

A. Interacción fuerte con fácil nucleación del precipitado.

En esta interacción la difusión del nitrógeno limita el proceso, se presenta con los aleantes que muestran un calor de formación muy negativo (Tabla III.1) como aluminio, titanio y vanadio, aunque también con concentraciones de cromo cercanas al 5%. Para estudiar este tipo de interacción se ha propuesto el modelo conocido como de oxidación interna (72), el cual considera que el aleante disuelto no se mueve (no difunde) y reacciona inmediatamente que llega el nitrógeno (que debe tener una concentración constante en la superficie del acero) y además que el producto de solubilidad ($K_s = (N)(\text{aleante})\%_0$) es despreciable (Fig. III.3.a.).

B. Interacción débil con difícil nucleación del precipitado.

Este tipo de interacción lo presentan los aceros que contienen molibdeno y tungsteno. La nucleación del precipitado sucede hasta que la región de reacción está sobresaturada de nitrógeno y por tanto la velocidad de endurecimiento está limitada por la reacción de formación del nitruro. Para describir este tipo de interacción no existe un modelo sencillo (Fig. III.3.c.).

C. Interacción media. El caso de las aleaciones Fe-Cr.

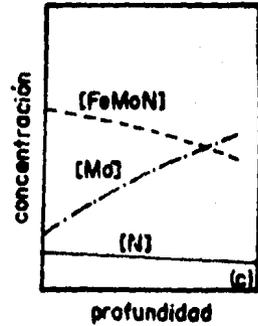
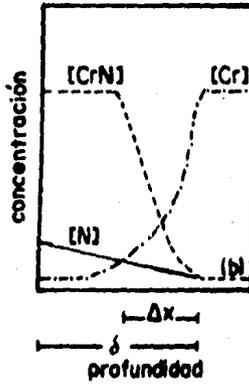
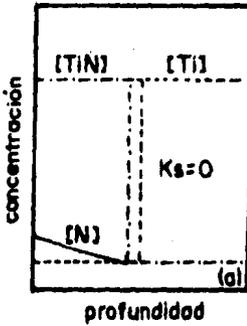
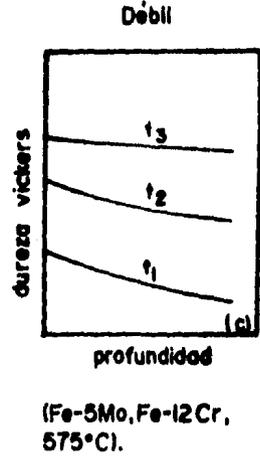
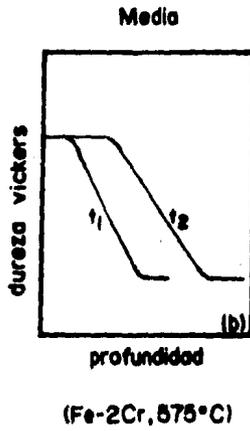
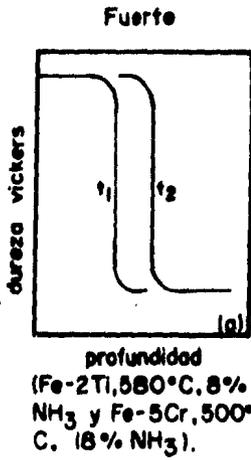
Los aceros conteniendo cromo presentan este tipo de interac-

ción. La forma de la curva dureza versus profundidad depende en este caso de la temperatura, que al aumentar hace menos definida la intercara (K_s tiende a cero). Meijering ha propuesto una relación de proporcionalidad que define la difusividad de la intercara (Fig. III.3.b.).

En la Fig. III.3 se muestran las curvas típicas de interacción de los tres tipos con los modelos propuestos para estudiarlas, y en la Tabla III.1 se muestran los valores de energía libre, ΔG , y del calor de formación, ΔH , de algunos carburos y nitruros de los elementos de aleación.

En la Tabla III.1 los valores de ΔH de los compuestos dan una idea del tipo de interacción. Cuando el valor es muy negativo es más fuerte la interacción.

Tipos de interacción:



Fuerte (oxidación interna).

$$\delta^2 = \frac{2[N]}{r[A]} Dt$$

MODELOS:
Medio (Meijering):

$$\frac{\Delta x}{\delta} = \frac{K_s}{[N][A]}$$

Débil:

no existe.

Fig. III.3.-Curvas típicas de interacción Nitrógeno-Aleantes y modelos de penetración.

TABLA III.1.- Entalpias y energías libres de formación de carburos y nitruros en KJ/mol. (74,75,76,77).

Compuesto	C A R B U R O S			
	$\Delta H_f(25^\circ\text{C})$	$\Delta H_f(400^\circ\text{C})$	$\Delta G_f(25^\circ\text{C})$	$\Delta G_f(400^\circ\text{C})$
AlC	-49.54	-36.22	-56.99	-72.13
Cr ₃ C ₂	-22.50	-11.60	-28.59	-41.01
Cr ₄ C	-23.50	-12.08	-31.04	-45.59
Cr ₇ C ₃	-43.30	-21.17	-57.61.	-85.39
Cr ₂₃ C ₆	-94.70	-28.87	-138.17	-221.99
Fe ₃ C	+5.40	+15.81	-1.82	-15.69
Mn ₃ C	-3.60	+6.14	-10.64	-23.81
Mn ₇ C ₃	-26.50	-3.77	-43.52	-75.03
MnC ₂	-115.30	-108.21	-123.65	-137.21
MoC	-2.40	+1.79	-4.85	-9.75
Mo ₂ C	-11.00	-4.90	-15.68	-24.29
Ni ₃ C	+9.00	+18.91	+1.43	-12.64
SiC	-17.50	-14.17	-18.68	-21.57
TiC	-44.00	-40.10	-45.73	-49.60
VC	-24.10	-20.57	-26.07	-30.09
VC _{0.8}	-24.50	-21.19	-26.53	-30.52
V ₂ C	-35.20	-28.09	-39.46	-47.54
WC	-9.57	-5.74	-11.88	-16.47
W ₂ C	-11.00	-3.13	-16.81	-27.64

TABLA III.1. (continuación)

Compuesto	N I T R U R O S			
	$\Delta H_f(25^\circ\text{C})$	$\Delta H_f(400^\circ\text{C})$	$\Delta G_f(25^\circ\text{C})$	$\Delta G_f(400^\circ\text{C})$
AlN	-76.50	-73.02	-77.99	-81.38
CrN	-29.40	-25.00	-39.74	-36.60
Cr ₂ N	-30.50	-23.54	-35.78	-45.56
Fe ₂ N	-0.90	+5.80	-8.12	-20.22
Fe ₄ N	-2.60	+8.95	-13.72	-32.97
Mn ₄ N	-30.50	-16.61	-41.20	-60.70
Mn ₅ N ₂	-48.80	-30.32	-62.16	-87.02
Mo ₂ N	-16.60	-9.88	-22.86	-33.67
Si ₃ N ₄	-178.00	-167.29	-186.05	-200.83
TiN	-80.75	-76.66	-82.91	-87.42
VN _{0.465}	-31.60	-28.52	-33.50	-37.25
VN	-55.90	-47.83	-54.55	-59.69

III.2. Aceros Seleccionados y su Composición.

Tomando como base los puntos expuestos se escogieron los siguientes aceros.

Aceros de herramienta.

Acero D-2. Acero para trabajado en frío (alto carbono y alto cromo). Se usa comunmente en troqueles, dados para deformado en frío, dados para marcar, dados de laminación, punzones, cuchillas, dados para extrusión en frío, broches y mandriles.

Acero H-11. Acero para trabajado en caliente (al cromo). Se usa comunmente en troqueles para moldes, punzones, herramientas de penetración, mandriles, herramientas de extrusión, dados de forja y componentes estructurales de alta resistencia.

Acero H-13. Acero para trabajado en caliente (al cromo). Se usa comunmente en troqueles para moldes, moldes permanentes, corazones, puntas de eyectores, pistones, dados de extrusión y dados de forja.

Acero M-2. Acero para trabajo a alta velocidad (al molibdeno). Se usa comunmente en tarrajas, fondos de molinos, exprimidores, molinos cortadores, brocas, herramientas de corte, punzones de embutir, mandriles para roscas, herramientas de conformado, sierras, herramientas de torno y cepillo, cinceles.

Acero M-35. Acero para trabajo a alta velocidad (al molibdeno). Se usa comunmente en herramientas pesadas para tornos y cepillos, brocas, molinos cortadores, herramientas de corte y herramientas sujetadoras.

Acero W-2. Acero templable en agua, de alto carbono. Se

usa comunmente en herramientas de herrería, herramientas para trabajado de madera, cinceles para trabajado en frío, dados de conformado y remachadoras.

Aceros aleados.

Acero 4140. Acero aleado al cromo-molibdeno. Se usa comunmente en aceros para fabricación de partes de maquinaria y fabricación de engranes.

Acero 4320. Acero al cromo-niquel-molibdeno. Se usa comunmente en aceros para cementación, pernos, piñones, engranes, sin-fines y otras partes similares.

TABLA III.2

Composicion nominal de los aceros denominación A.I.S.I. utilizados.

Acero	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	%W	%V
D-2	1.65	0.30	0.30	12.00	—	0.70	0.50	0.09
H-11	0.40	1.00	0.30	5.25	—	1.35	—	0.40
H-13	0.37	1.00	0.35	5.25	—	1.35	—	1.05
M-2	0.82	0.40	0.40	4.20	—	5.00	6.40	1.90
M-35	0.83	0.60	0.25	4.10	—	5.00	6.30	1.90
W-2	1.10	0.25	0.25	—	—	—	—	0.20
4140	0.42	0.25	0.65	1.00	—	0.20	—	—
4320	0.17	0.25	0.50	1.60	1.50	0.30	—	—

III.3. Caracterización de los Materiales de Llegada.

Por la conveniencia de tener registradas las evoluciones del material hasta antes de entrar al tratamiento de nitruración se llevaron a cabo estudios metalográficos y de microdureza en cada paso de la preparación del material, a los cuales se les hizo la preparación metalográfica típica, consistiendo en:

- Montaje en resina epóxica termofija (baquelita).
- Desbaste hasta lija 600.
- Pulido hasta alúmina de 0.05 μm .

Para determinar que los materiales se encontraban listos para el ataque químico, se revisaron al microscopio a 600X, aprobándose aquellos que presentaban una zona amplia (toda la muestra) que permitiera el análisis metalográfico.

El paso siguiente fué el ataque químico a las superficies preparadas, para determinar los microconstituyentes de cada material. Se hicieron medidas de microdureza al azar, obteniéndose un promedio. La Tabla III.3 muestra los resultados obtenidos.

A continuación se muestran las metalografías de cada material después del ataque químico, junto con su análisis de microestructuras.

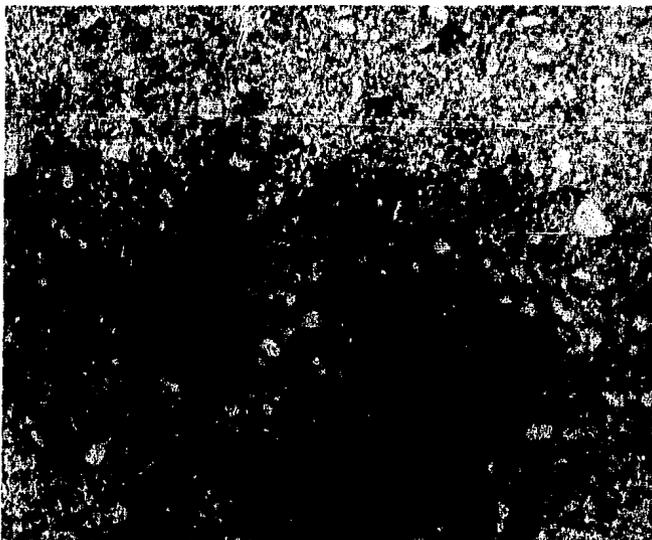


Fig. III.4. Acero D-2 de llegada, a 539 X, atacado con nital al 2%. Este material presenta una matriz de perlita y ferrita mezcladas, además de una dispersión de partículas de carburos masivos y partículas globulares de carburos más pequeñas, los carburos son principalmente de los elementos de aleación.



Fig. III.5. Acero H-11 de llegada, a 1280 X, atacado con nital al 3%. La estructura consiste de una matriz de ferrita, observándose bien definidos los límites de grano de tonalidad más oscura. Presenta una fina dispersión de partículas de carburos globulares, que son reconocidos por la tonalidad más clara.

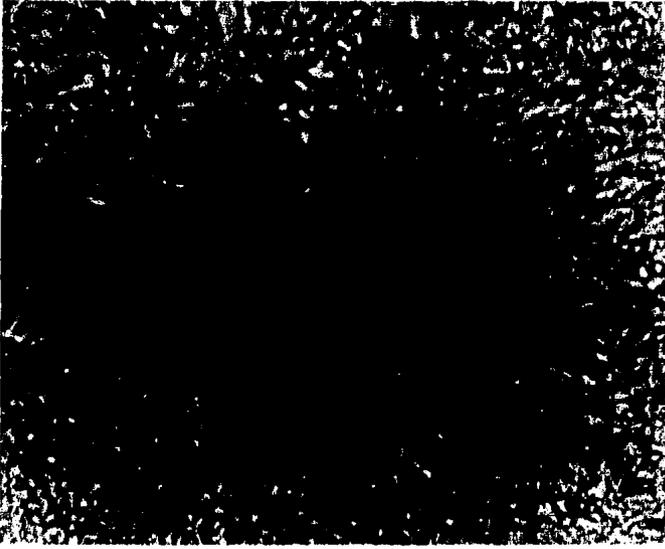


Fig. III.6. Acero H-13 de llegada, a 960 X, atacado con nital al 4%. Se observan pequeñas partículas de carburos esferoidales sobre una matriz de perlita y ferrita, los granos son de forma irregular, se aprecian pequeñas partículas de carburos sobre los límites de grano.



Fig. III.7. Acero M-2 de llegada, a 960 X, atacado con una mezcla de ácido nítrico, ácido acético, glicerol y ácido clorhídrico. La estructura presenta una matriz ferrítica conteniendo muy pequeñas partículas de carburos de los elementos de aleación y otros de forma masiva bastante más grandes, dos de estos últimos se aprecian en la fotografía.



Fig. III.8. Acero M-35 de llegada, a 960 X, atacado con nital al 5%. Los microconstituyentes presentes son carburos globulares sobre una matriz de ferrita y perlita, ésta última difícilmente observable en la micrografía. Se aprecia un tamaño más o menos homogéneo en los carburos.

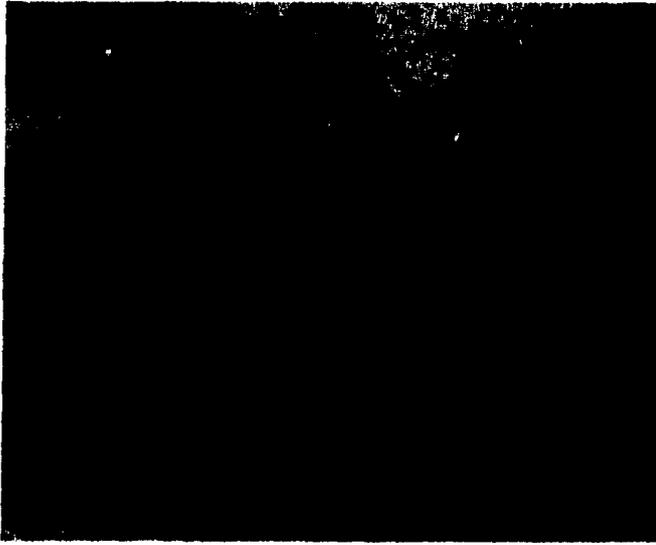


Fig. III.9. Acero W-2 de llegada, a 960 X, atacado con nital al 3%. La matriz es una mezcla de perlita y ferrita, en esta micrografia se observan los carburos de color más oscuro y de forma esferoidal, se aprecian con bastante claridad la mayor proporción de granos de perlita.

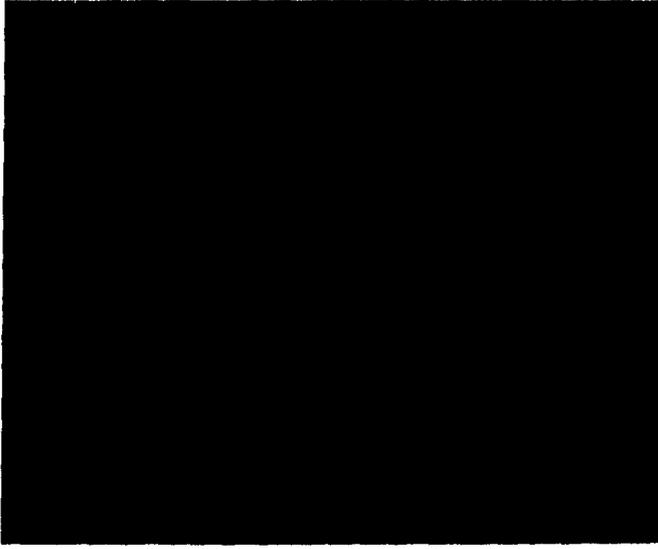


Fig. III.10. Acero 4140 de llegada, a 960 X, atacado con nital al 2%. La estructura está compuesta por pequeñas partículas de carburos globulares finamente dispersos, sobre una matriz de perlita y ferrita, algunos límites de grano se alcanzan a resolver muy claramente.



Fig. III.11. Acero 4320 de llegada, a 960 X, atacado con nital al 2%.

La matriz es casi completamente ferrítica, presenta pequeños granos de perlita, se observa que el tamaño de grano es muy pequeño en comparación con el acero anterior. Presenta pequeñas partículas de carburos globulares dispersas.

TABLA III.3

**Caracterización de microdureza en los aceros de llegada.
(15 g. de carga)**

ACERO	Medidas de Microdureza (HV: Kg/mm²)	Microdureza Promedio (HV: Kg/mm²)
D-2	258, 365, 303, 197, 276.	276
H-II	207, 213, 207, 207, 207.	208
H-13	231, 252, 225, 252, 238.	239
M-2	289, 271, 226, 240, 266.	258
M-35	228, 208, 219, 225, 217.	220
W-2	252, 231, 225, 238, 240.	237
4140	238, 238, 232, 232, 232.	235
4320	252, 245, 252, 245, 252.	249

III.4. Templado y Caracterización de los Aceros.

Todos los aceros fueron maquinados en forma suave, con el fin de obtener una solera de aproximadamente 3 mm de espesor, este maquinado se hizo por dos razones: El equipo de microscopía electrónica requería de estas dimensiones para la observación de las muestras. Además se trataba de tener condiciones similares a las que se presentan industrialmente, ya que antes del tratamiento de nitruración con plasma el acero es maquinado para darle la forma de la pieza que se va a emplear. Como se recomienda en la práctica industrial, se hicieron los tratamientos térmicos de templado y revenido sobre cada uno de los aceros (I.4).

En la Tabla III.4, se muestran los parámetros del templado, y a continuación, en las Figuras de la III.12 a la III.19 se presentan las micrografías y el análisis metalográfico de cada uno de los materiales templados. Para finalizar el apartado se presenta en la Tabla III.5 las microdurezas promedio tomadas a cada uno de los aceros.

TABLA III.4

Condiciones del temple de los aceros.

ACERO	Temperatura de Austenización, (°C)	Medio de Enfriamiento.	Severidad del Medio.
D-2	1000	Aire	0.02
H-11	1000	Aceite	0.25-0.3
H-13	1000	Aceite	0.25-0.3
M-2	1000	Aceite	0.25-0.3
M-35	1000	Aceite	0.25-0.3
W-2	800	Agua	0.9-1.0
4140	850	Agua	0.9-1.0
4320	850	Aceite	0.25-0.3

El tiempo de permanencia a la temperatura de austenización fue de 30 a 45 minutos por cada 25 mm. de espesor.

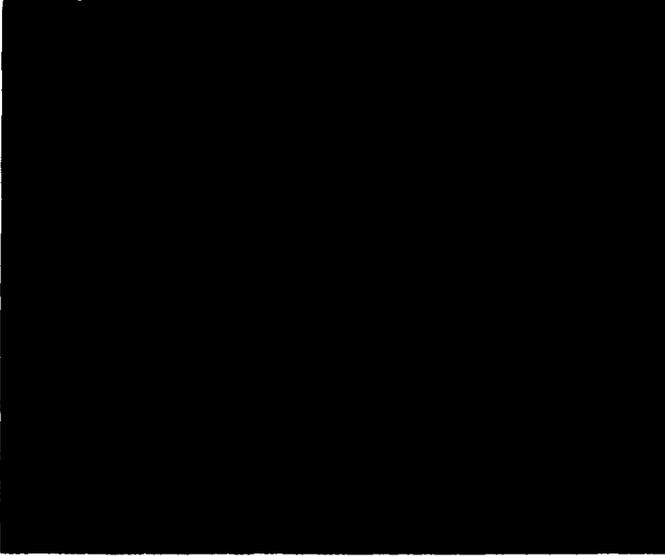


Fig. III.12. Acero D-2 austenizado a 1000°C , templado en aire quieto, a 539 X, atacado con nital al 2%. La matriz consiste de granos de martensita con pequeñas partículas esferoidales de carburos finamente dispersados. Se puede observar que los límites de grano no están claramente revelados, en la parte central de la micrograffa se pueden detectar tenuemente.



Fig.III.13. Acero H-11 austenizado a 1000°C , templado en aceite, a 960 X, atacado con nital al 3%. Se observa con cierta claridad la matriz martensítica, conteniendo pequeñas partículas de carburos globulares finamente dispersas, ubicadas preferencialmente en los límites de grano.



Fig. III.14. Acero H-13 austenizado a 1000°C , templado en aceite, a 960 X, atacado con nital al 4%. Se aprecia un crecimiento de grano muy notorio, la estructura consiste principalmente de martensita, presenta pequeñas partículas de carburos globulares y carburos masivos ubicados en los límites de grano.

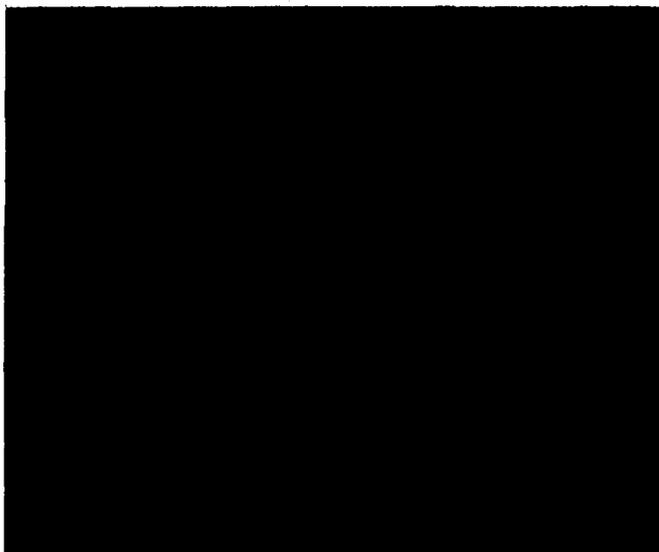


Fig. III.15. Acero M-2 austenizado a 1000°C , templado en aceite, a 1280 X, atacado con una mezcla de ácido nítrico, ácido acético, ácido clorhídrico, y glicerol. Los componentes estructurales son martensita y carburos, debido a la alta amplificación los carburos se observan de gran tamaño, se aprecian de dos tipos, globulares y masivos. Los límites de grano no son revelados por la severidad del ataque.

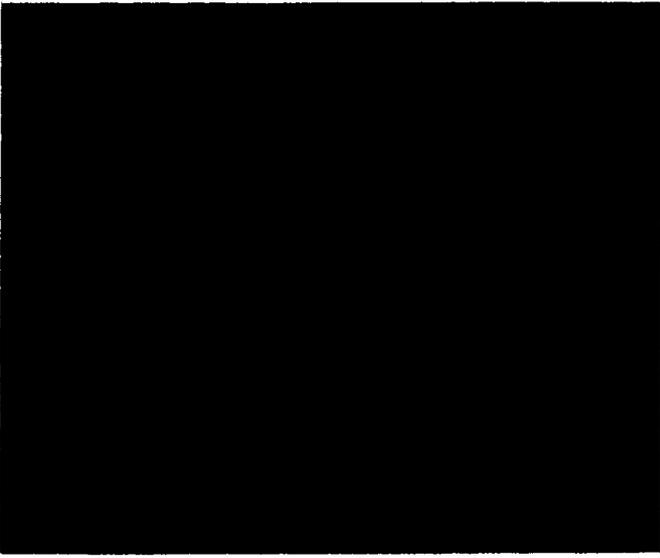


Fig. III.16. Acero M-35 austenizado a 1000°C , templado en aceite, a 539 X, atacado con nital al 3%. La matriz es de martensita con pequeñas partículas de carburos globulares y carburos masivos de los elementos de aleación. A esta amplificación no se alcanzan a revelar claramente los límites de grano.

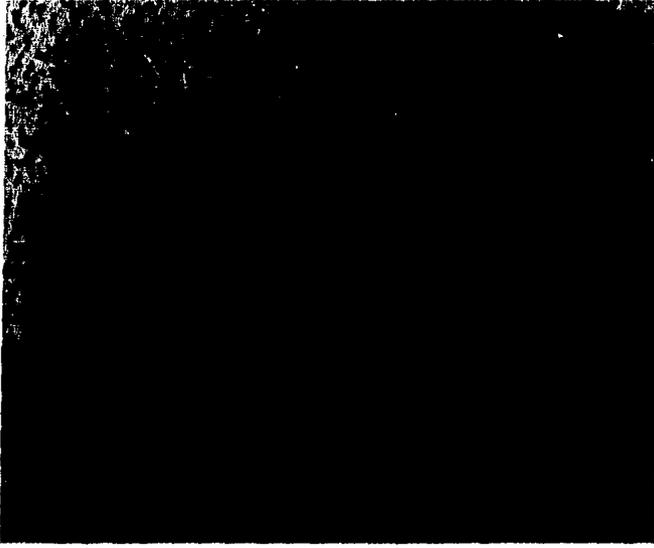


Fig. III.17. Acero W-2 austenizado a 820°C , templado en agua, a 1280 X, atacado con nital al 3%. Presenta una matriz martensítica no muy bien definida con granos de forma irregular. Se observan pequeñas partículas de carburos globulares finamente dispersos.

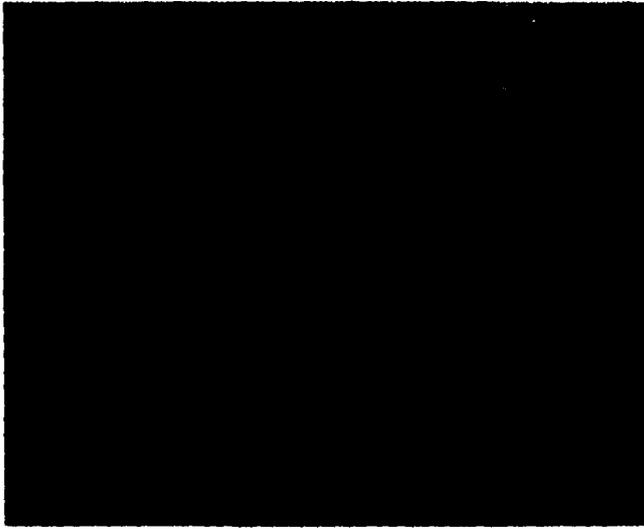


Fig. III.18. Acero 4140 austenizado a 850°C , templado en agua, a $960\times$, atacado con nital al 2%. La estructura consiste principalmente de martensita y pequeñas agrupaciones de carburos masivos, los límites de grano se alcanzan a revelar muy tenuemente.

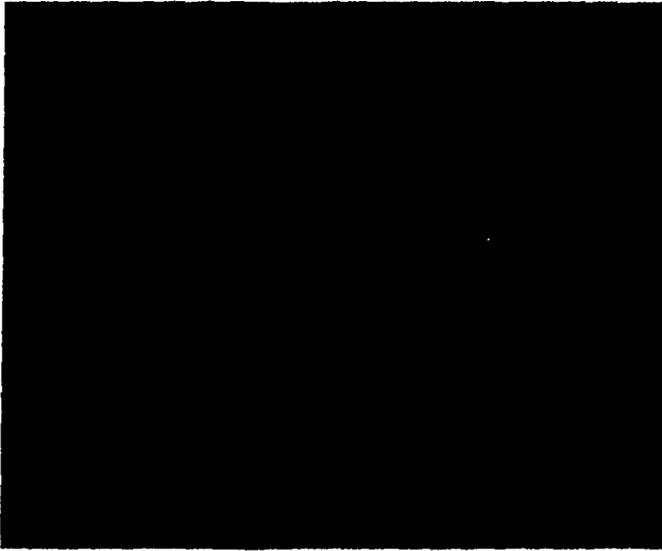


Fig. III.19. Acero 4320 austenizado a 850°C , templado en aceite, a $960\times$, atacado con nital al 2%. La estructura consiste de martensita bien definida, los límites de grano no son muy claros, aunque se observan tenuemente, en comparación con los anteriores, este es el material que menos carburos presenta.

TABLA III.5

**Caracterización de microdureza en los aceros templados.
(15g. de carga)**

ACERO	Medidas de Microdureza (HV: Kg/mm²)	Microdureza Promedio (HV: Kg/mm²)
D-2	415, 1009, 852, 872, 972.	824
H-11	661, 631, 694, 694, 660.	664
H-13	729, 661, 661, 661, 528.	648
M-2	729, 631, 631, 660, 729.	664
M-35	808, 808, 852, 808, 820.	819
W-2	661, 729, 661, 694, 603.	669
4140	1072, 953, 1140, 1072, 1009	1049
4320	467, 449, 467, 467, 467.	463

III.5. Revenido y Caracterización de los Aceros.

El temple realizado tuvo la finalidad de homogeneizar la pieza y proporcionarle cierta tenacidad. Con el templado se produjeron estructuras tensionadas que se relajaban durante el tratamiento termoquímico, produciendo por esta causa distorsiones y cambios dimensionales muy severos en las piezas, por lo que se hace necesario el revenido, que es un tratamiento que sirve para aliviar de tensiones el material y mantiene al núcleo en las condiciones de tenacidad adecuadas para su uso. El revenido se hace debido a que en los trabajos industriales y de investigación se reporta que es la forma como se obtienen los mejores resultados de dureza y resistencia después de la nitruración con plasma (1,4,10).

La Tabla III.6 muestra las temperaturas de revenido, el medio de enfriamiento y el tiempo de permanencia de los aceros tratados. Los parámetros del tratamiento fueron tomados de las recomendaciones del fabricante para cada acero, debe aclararse que los tratamientos de este tipo se deben realizar a temperaturas mayores a las del tratamiento termoquímico, para tener durante éste una estructura estable y evitar un ablandamiento del material.

A continuación, de la Figura III.20 a la Figura III.27, se muestran las micrografías correspondientes a cada material después del revenido. Al finalizar éstas, se presenta una tabla comparativa de microdureza promedio de los aceros revenidos (Tabla III.7).

TABLA III.6**Condiciones del revenido de los aceros.**

ACERO	Temperatura de Revenido (°C).	Medio de Enfriamiento.
D-2	270	Aire
H-11	580	Aire
H-13	580	Aire
M-2	570	Aire
M-35	550	Aire
W-2	175	Aire
4140	300	Aire
4320	300	Aire

El tiempo de permanencia a la temperatura de revenido fué de 30 a 45 minutos por cada 25 mm de espesor.

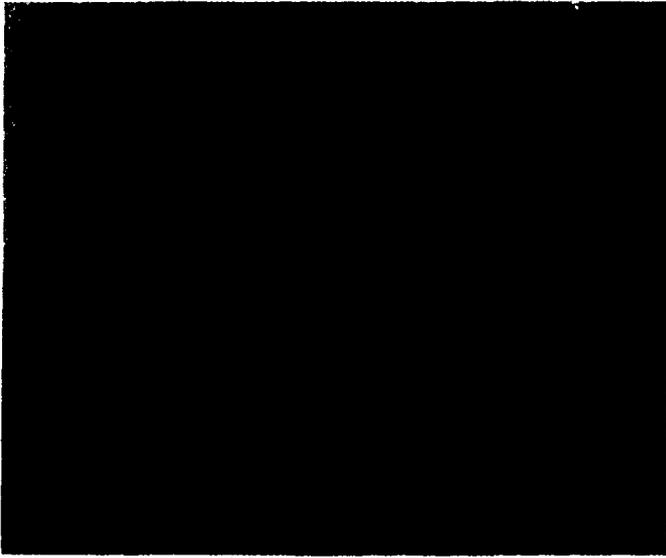


Fig. III.20. Acero D-2 revenido a 270°C , enfriado en aire quieto, a 960 X, atacado con nital al 2%. Se pueden observar grandes partículas de carburos de cromo principalmente, sobre una matriz de martensita revenida, los límites de grano no alcanzan a revelarse por el tipo de ataque realizado.

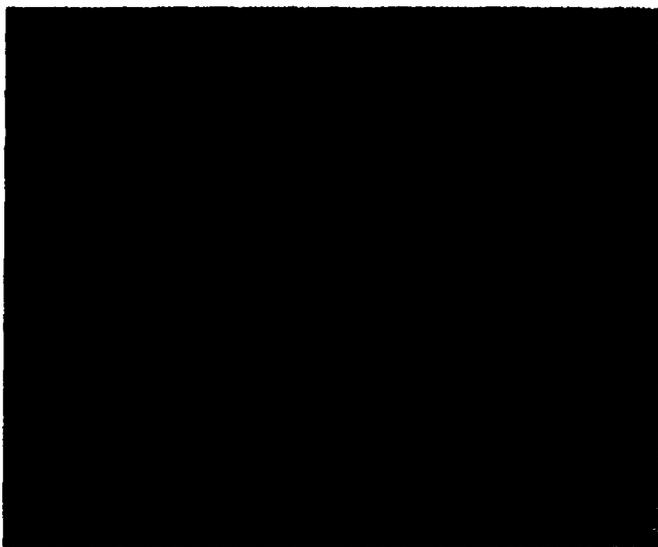


Fig. III.21 Acero H-11 revenido a 580°C , enfriado en aire quieto, a 1280 X, atacado con nital al 3%. La estructura consiste de martensita revenida. En la micrografia se puede observar muy claramente el agrupamiento del carbono en un punto preferencial, formando carburos de tipo masivo.



Fig. III.22. Acero H-13 revenido a 580°C , enfriado en aire quieto, a 960 X, atacado con nital al 4%. La matriz es de martensita revenida, se alcanzan a observar pequeñas partículas de carburos de color claro finamente dispersas. Los límites de grano se alcanzan a revelar muy tenues en algunas zonas.

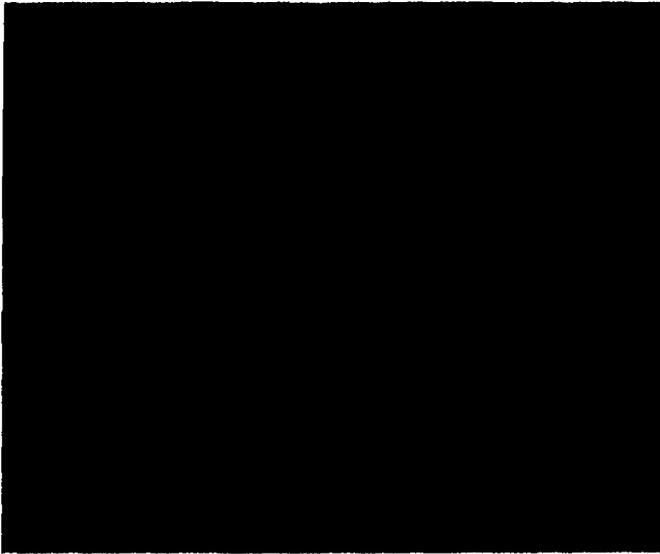


Fig. III.23. Acero M-2 revenido a 570°C, enfriado en aire quieto, a 1280 X, atacado con una mezcla de ácido nítrico, ácido acético, ácido clorhídrico, y glicerol. La matriz consiste principalmente de martensita revenida y partículas globulares de carburos de los elementos de aleación.



Fig. III.24. Acero M-35 revenido a 550°C , enfriado en aire quieto, a 960 X, atacado con nital al 5%. La matriz consiste de martensita revenida y partículas de carburos esferoidales muy pequeñas, los límites de grano no se alcanzan a definir por el ataque.

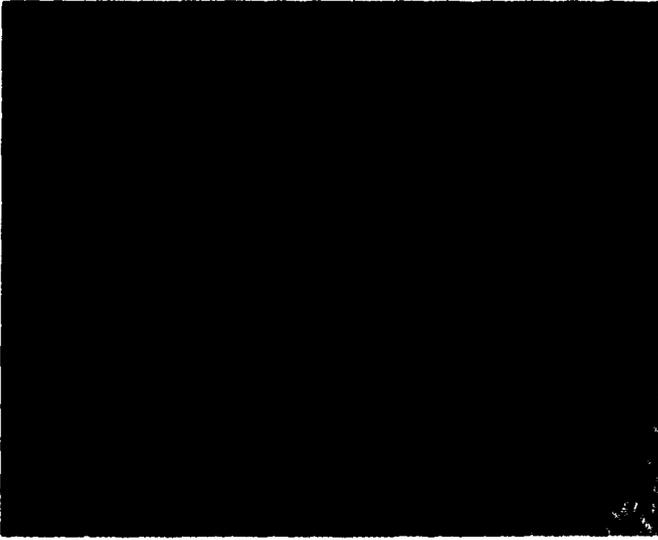


Fig. III.25. Acero W-2 revenido a 175°C , enfriado en aire quieto, a 1280 X, atacado con nital al 3%. La matriz es de martensita revenida, se puede observar un crecimiento notorio de las partículas de carburos, se distinguen por su tonalidad más clara, no se puede decir que sean globulares, sino masivos.

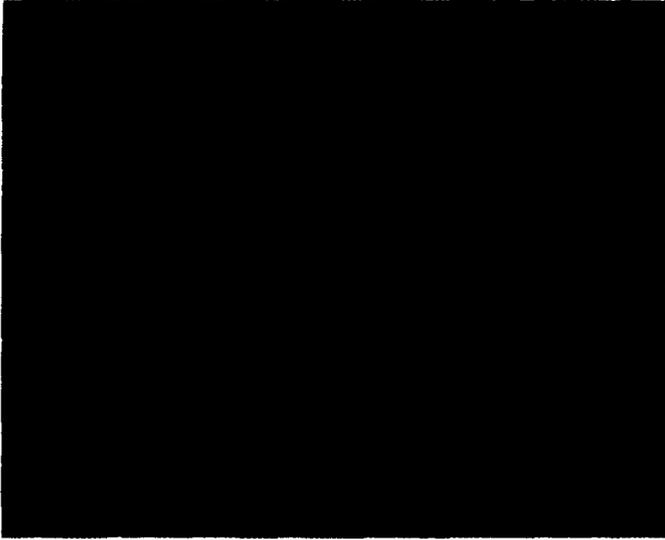


Fig. III.26. Acero 4140 revenido a 300°C, enfriado en aire quieto, a 960 X, atacado con nital al 2%. Se observa en la micrografía que la matriz es de martensita revenida, los carburos antes presentes han quedado casi completamente disueltos.

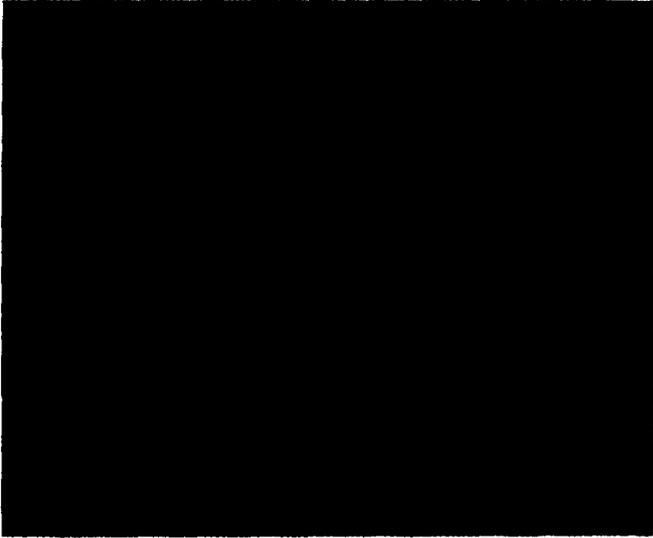


Fig. III.27. Acero 4320 revenido a 300°C , enfriado en aire quieto, a 960 X, atacado con nital al 2%. Presenta una matriz de martensita revenida y los límites de grano se alcanzan a revelar tenuemente. Se pueden apreciar partículas de carburos globulares muy pequeñas y escasas.

TABLA III.7

**Caracterización de microdureza en los aceros revenidos.
(15 g. de carga)**

ACERO	Medidas de Microdureza (HV: Kg/mm²)	Microdureza Promedio (HV: Kg/mm²)
D-2	415, 576, 729, 486, 631.	567
H-11	400, 466, 603, 466, 448.	477
H-13	602, 576, 551, 576, 528.	566
M-2	551, 631, 661, 631, 620 .	619
M-35	767, 661, 852, 1387, 900	913
W-2	117, 207, 177, 208, 231	188
4140	506, 506, 486, 528, 528	511
4320	432, 415, 415, 432, 372 .	397

CAPITULO IV

DETERMINACION DE LAS CONDICIONES Y COMPORTAMIENTO DE LOS
PARAMETROS DE OPERACION DURANTE LA NITRURACION IONICA

IV.1. Equipos para Producir Vacío y Sistemas de Medición.

La presión de un gas es una característica de la acción de sus moléculas sobre las paredes del recipiente que lo contiene y depende del número y de la velocidad promedio con que chocan (Ec.II.4)(57), y como la presión depende de la energía cinética de las moléculas, también depende de su temperatura (Ec.II.1). De la Ec. II.4 se observa que si el número de moléculas en el recipiente disminuye, la presión será menor, aumentando la distancia de separación entre ellas y haciendo mayor el camino o trayectoria libre media, la cual es inversamente proporcional a la presión (57). Por lo tanto, en un volumen se tendrá alto vacío si la trayectoria libre media de sus moléculas es mayor que las dimensiones del recipiente (57).

Un vacío ideal es un espacio que no contiene partículas, gases, vapores u otra materia, y que consecuentemente no tiene presión. Debido a que esta condición no existe, no se puede obtener un vacío ideal. Por lo tanto, un vacío fabricado es expresado en términos relativos comparados con la presión atmosférica (57). En general se dice que un recipiente se encuentra al vacío cuando la presión en el mismo es inferior a la presión atmosférica, la cual a nivel del mar tiene un valor de 760 torr. Para medidas de vacío o presión parcial, las unidades de uso más común son los torr y mtorr y se refieren a la altura de una columna de mercurio mantenida por la diferencia entre la presión atmosférica y un nivel de vacío o presión parcial alcanzada.

El principal objetivo en el diseño, construcción y operación

de una cámara de vacío, es la prevención de pérdidas de vacío. Para fijar límites sobre la tolerancia de pérdidas en torr/h, se debe tomar en cuenta el material que se va a tratar y la duración del ciclo de tratamiento (4). Una forma (4) de probar si existen pérdidas de vacío, es evacuar la cámara a 10^{-4} torr por lo menos en una hora, cerrar la válvula de vacío que conecta la cámara con la bomba y medir la elevación de la presión en un intervalo de tiempo especificado.

Una vez que una cámara de vacío ha sido instalada y puesta en operación, usualmente sólo se corrigen las pérdidas de vacío en los sellos alrededor de cualquier punto del recipiente que esté sujeto a operaciones de abrir y cerrar, deslizamiento, rotación o sobrecalentamiento.

Las mejores cámaras de vacío están construidas de materiales resistentes a la oxidación, tal como los aceros inoxidables de la serie 300. Las cámaras pueden construirse también de aceros al carbono con un recubrimiento adecuado, debido a que cuando los aceros al carbono son expuestos al vacío se desoxidan y al reexponerlos a la atmósfera se vuelven a oxidar rápidamente, lo que afecta la eficiencia del sistema de bombeo.

La velocidad de bombeo, S , es la velocidad con que se evacúa un cierto recipiente, sin tomar en cuenta las pérdidas. Su cálculo se puede realizar de dos formas (57), suponiendo presión constante y suponiendo volumen constante.

La velocidad de bombeo real es igual a la velocidad de bombeo menos las pérdidas ocasionadas por la resistencia de los conductos por los que se hace la evacuación, la desgasificación

superficial y la vaporización de los materiales, necesitando por ello incrementar la velocidad de bombeo de 10 a 100 veces (57).

La velocidad de bombeo es función de la presión existente dentro del recipiente por evacuar y por lo tanto se caracteriza por no ser un número fijo. A mayor presión la cantidad de moléculas por extraer será mayor que cuando se tenga una presión mucho menor.

Las cámaras de vacío se pueden evacuar con varios sistemas de bombeo, los cuales deben ser capaces de alcanzar y mantener la presión especificada. El sistema de bombeo se escoge de acuerdo a la presión y volumen de gas, o velocidad de bombeo requerida para un proceso específico y tamaño de la cámara de vacío.

Los sistemas de bombeo se dividen en dos subsistemas (4,57), las bombas de prevacío (mecánica y de adsorción), las cuales pueden evacuar el gas desde la presión atmosférica hasta una presión de 10^{-3} torr, y las bombas de alto vacío (difusión, iónica, sublimación y criogénica) que por no tener manera de expulsar los gases directamente a la atmósfera, requieren vacíos previos del orden de 10^{-2} torr, logrando de esta manera presiones comprendidas entre 10^{-3} y 10^{-10} torr.

La Fig. IV.1 muestra una comparación de intervalos de presiones en relación con la presión atmosférica y los intervalos de operación de las bombas más usuales.

Las bombas de prevacío o primarias son bombas de desplazamiento positivo con sellos que permiten la operación hasta 25 mtorr, pueden descargar el gas del interior de la cámara directamente a la atmósfera. La más común de este tipo es la bomba mecánica rotatoria de paletas en aceite (Fig. IV.2). En cada

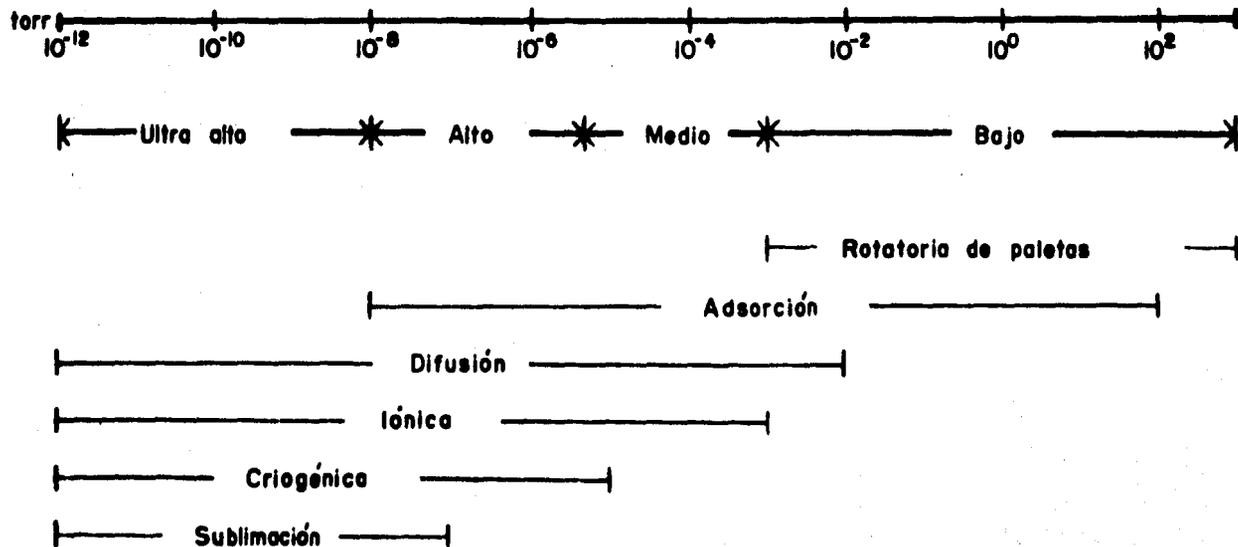


Fig. IV.1 Comparación de rangos de vacío e intervalos de operación de las bombas más usuales.

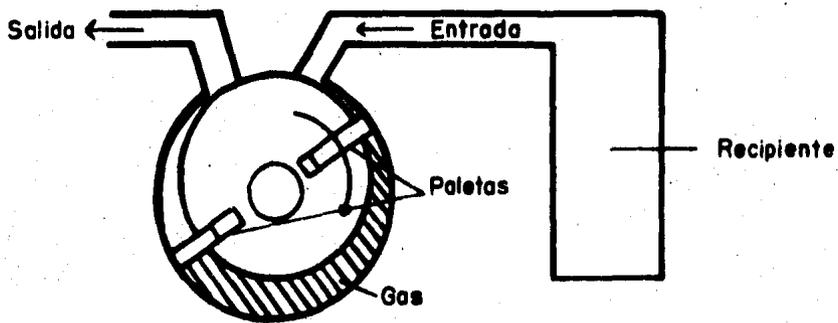


Fig.IV.2 Diagrama esquemático de una bomba mecánica.

ciclo, un volumen de gas del sistema cerrado se expande y es atrapado dentro de una cámara de la bomba. Entonces es comprimido por el movimiento de las aspas, paletas o pistón que se encuentra en el interior de la bomba y es expelido a través de una entrada equipada con una válvula de descarga. La presión de vapor del aceite de la bomba debe ser cercana a 1 torr y debe evitarse la condensación de agua, pues contamina el aceite afectando el valor final de la presión.

En las bombas de alto vacío normalmente no se tienen partes mecánicas móviles. A altas presiones se llena cualquier volumen creado rápidamente, pero a bajas presiones este efecto desaparece y el gas es difícil de extraer con bombas mecánicas, por eso la difusión de las moléculas dentro de la garganta de la bomba debe ser fácil para impartirles, por transferencia de momentum, una dirección de movimiento preferente (4,56,57).

Para lograr niveles de vacío menores de 10^{-3} torr generalmente se usan bombas de difusión de vapor que basan su funcionamiento en que un chorro de moléculas pesadas (de aceite de baja tensión superficial o mercurio) golpean a las moléculas de gas empujándolas en la dirección de salida de la bomba (Fig. IV.3). El ciclo de operación consiste en que el líquido es calentado en la parte inferior y el vapor formado es forzado a subir dentro del calentador hasta las toberas, donde es expulsado y cae atrapando moléculas de gas, se condensa sobre las paredes de la bomba y conduce a las moléculas de gas hacia un punto donde pueden ser removidas por la bomba mecánica primaria. El enfriamiento de las paredes generalmente se hace con agua o con aire.

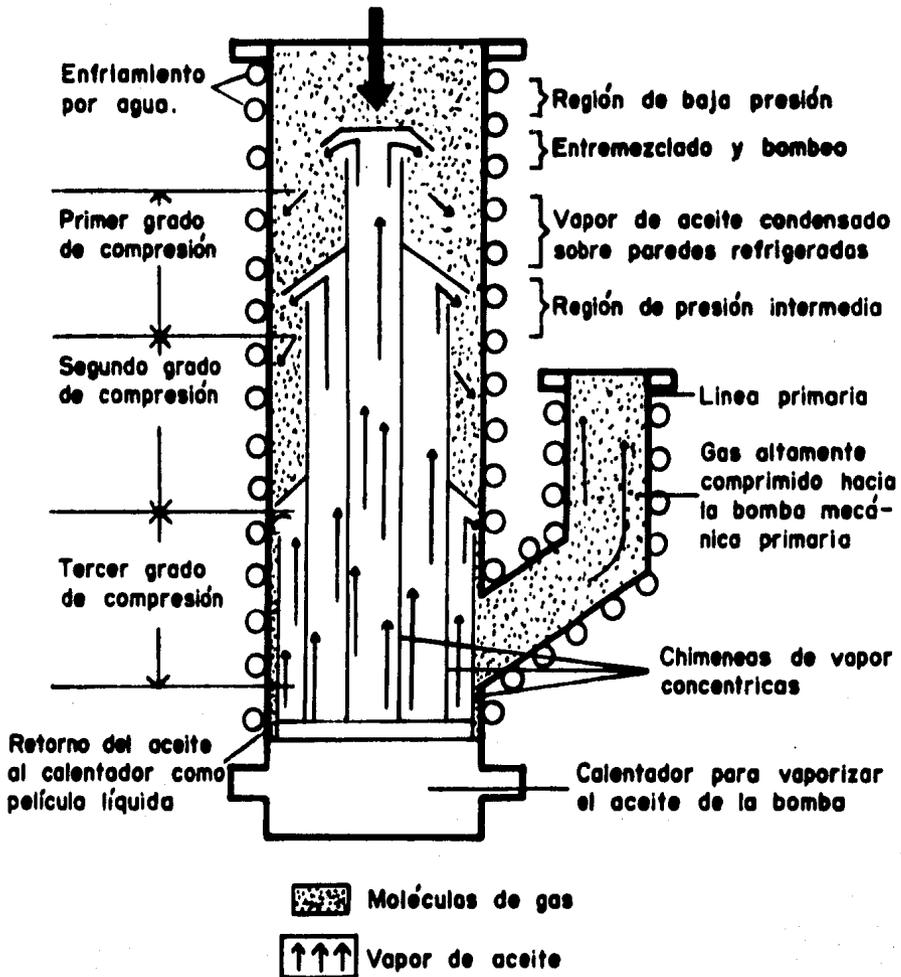


Fig. IV.3 Bomba de difusión de vapor de aceite.

Las moléculas del líquido deben ser muy estables y pesadas para lograr transmitir una velocidad máxima a las moléculas de gas. Los factores principales que afectan el funcionamiento de cualquier bomba de vapor son el tipo de fluido que debe bombearse y el calor interior en el calentador (4,57).

Los aceites especiales son muy útiles para trabajar a bajas presiones de vapor (10^{-7} torr), no son tóxicos y presentan un buen comportamiento al estar en contacto con diversos materiales usados en la construcción de sistemas de vacío, pero puede romperse molecularmente cuando se calienta y expone al aire. El mercurio puede enfriarse rápidamente y no se descompone, pero presenta una elevada presión de vapor a temperatura ambiente, es tóxico y se contamina fácilmente (57,78).

Para reducir el regreso de partículas de la bomba hacia la cámara se usa una trampa fría, que consiste de un arreglo de pantallas y paredes enfriadas con nitrógeno líquido o con agua, que tienen la función de condensar las moléculas de vapor, y que está colocada antes de la garganta de la bomba. La eficiencia de la trampa de condensación aumenta a medida que la temperatura del refrigerante disminuye (4,57).

Un sistema de vacío no sólo cuenta con bombas para extraer el gas contenido en un recipiente, sino que requiere de elementos que permitan el control y medición de las presiones alcanzadas, tales como válvulas, medidores de presión y de temperatura. El flujo de gas del sistema de bombeo es controlado por válvulas de alto vacío que aíslan la bomba de difusión de aceite de la cámara y válvulas primarias de mariposa y de entrada que deben tener sellos especiales para servicio en vacío (Fig. IV.4).

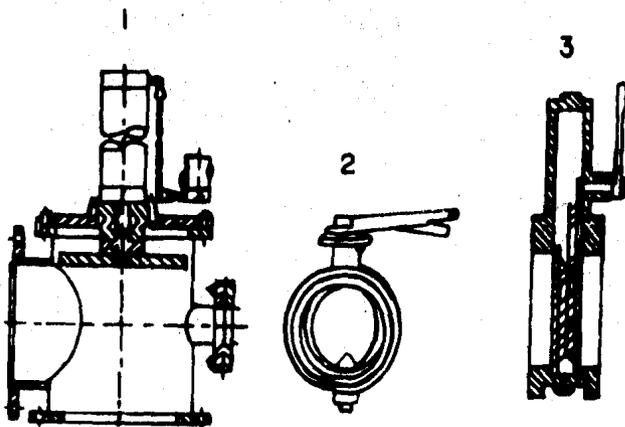


Fig. IV.4 Tipos de válvulas usadas en un sistema de bombeo.
1) Válvula de alto vacío, 2) Válvula de mariposa y
3) Válvula de entrada.

Los aparatos usados para medir la presión en sistemas de vacío son llamados manómetros, de los cuales existen varios tipos comerciales que se pueden usar entre la presión atmosférica y valores menores de 10^{-12} torr. Para medir altas presiones se usan manómetros que registran la fuerza ejercida por el gas, mientras que para medir bajas presiones los manómetros basan su funcionamiento en propiedades como la conductividad térmica y la composición del gas entre otras. Los manómetros más usados son el de conductividad térmica (tipo termopar) y los de ionización (tipo termiónico y tipo cátodo frío).

Los manómetros de conductividad térmica operan sobre el principio de que las pérdidas de calor de un objeto calentado continuamente en vacío dependen de la presión. Esto es verdad sólo cuando la trayectoria libre media de las moléculas es comparable a las dimensiones del recipiente en el cual se coloca el objeto calentado. Este objeto puede perder calor a través de los conductos y por radiación hacia los alrededores (57).

En el manómetro de termopar se mide el voltaje producido por un termopar soldado a un alambre que es calentado (Fig. IV.5). Como la temperatura del alambre cambia en función de la presión, el termopar registra voltajes que se convierten en unidades de presión (usualmente mtorr). Los manómetros de este tipo, para producir el calentamiento pueden operar con corriente alterna rectificada o con baterías, necesitan bajo voltaje y una corriente de calentamiento del orden de miliamperes. Con este tipo de manómetro se puede medir continuamente, puede ser expuesto al aire por años sin ningún peligro y la señal puede ser usada para activar

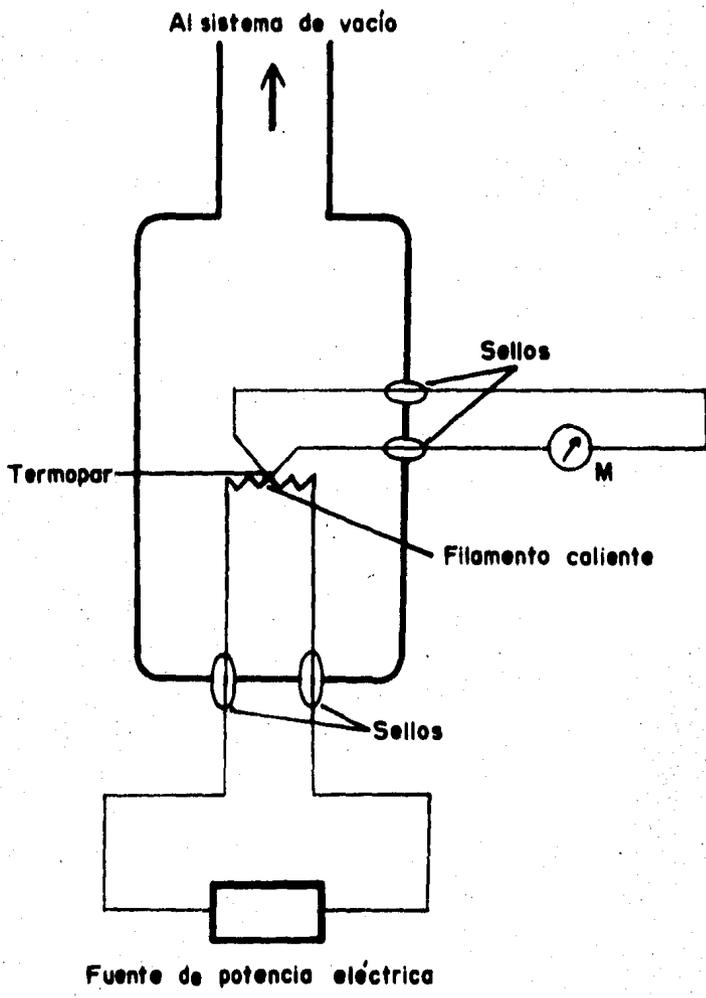


Fig. IV.5 Principio de operación del manómetro de termopar.

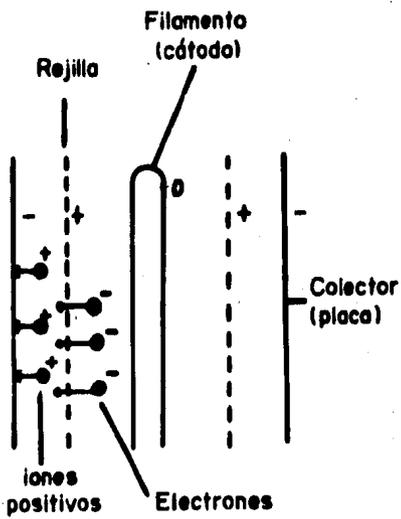
otros controles, sin embargo requiere calibración para cada tipo de gas y su escala no es lineal (57), el intervalo de presiones que abarca es de 1 a 1000 mtorr.

Los manómetros de ionización sirven para medir valores menores de 1 mtorr. El manómetro de ionización termiónico basa su funcionamiento en la ionización de un gas por los electrones, emitidos de un filamento caliente, que son acelerados por un campo eléctrico, y producen un número de iones positivos que depende del número de moléculas de gas presentes y por lo tanto de la presión. Consecuentemente, la corriente de iones positivos da una medida de la presión.

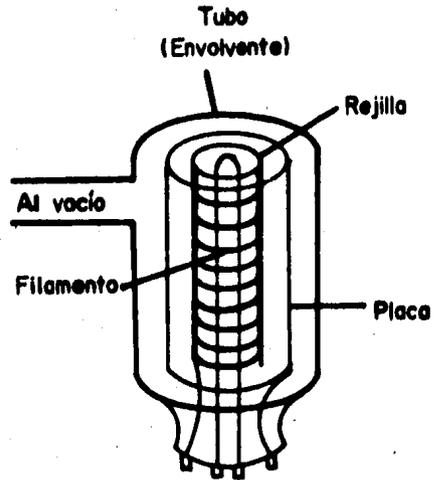
El principio básico de operación y su arreglo se muestra en la Fig. IV.6, en la que aparece el filamento, la rejilla y el colector, los cuales están montados en un tubo conectado al sistema de vacío. La rejilla que está a un voltaje positivo con respecto al filamento atrae a los electrones que se aceleran e ionizan las moléculas produciendo una corriente proporcional a la presión, pero sólo cuando esta es baja. Los iones formados son recolectados y se mide la corriente producida.

Este indicador es muy delicado pero bueno a bajas presiones, sin embargo su tiempo de vida es corto y es necesario desgasificarlo sólo cuando se desea hacer la medición (57).

El manómetro de ionización de cátodo frío (manómetro de Penning) (Fig. IV.7) opera con el mismo principio básico del manómetro termiónico, pero la diferencia es que los electrones no son producidos por un filamento caliente, sino que se originan en los cátodos (C), mediante un campo magnético, perpendicular a los planos catódicos y anódicos, producido por el magneto (M), los



(a)



(b)

Fig. IV.6 a) Elementos de un manómetro de ionización termiónico.
b) Arreglo físico.

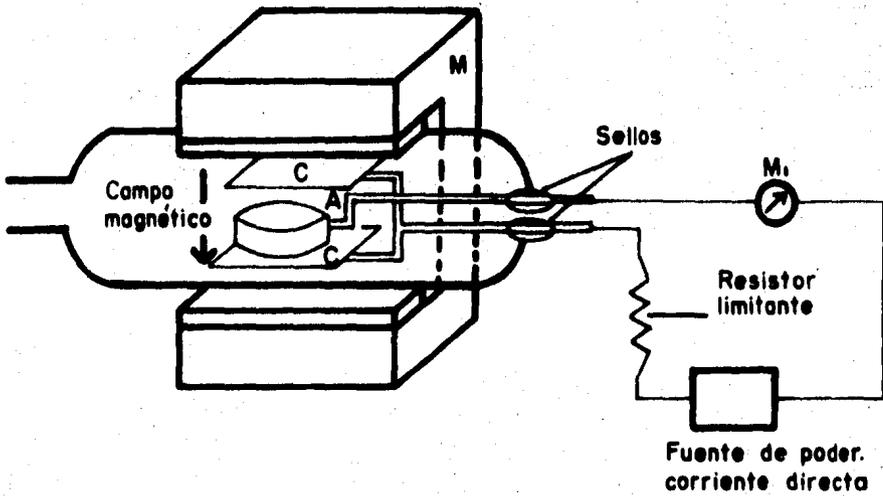


Fig. IV.7 Montaje físico de un manómetro de cátodo frío.

electrones son forzados a moverse haciendo espirales para producir una mayor cantidad de iones, simplificando su medición. Este tipo de manómetros tiene un circuito electrónico sencillo, construcción resistente, cubre un intervalo amplio de presiones, puede exponerse a la atmósfera, tiene una vida larga, es fácil de limpiar y lee la presión total. Sin embargo su precisión no es tan grande como la del manómetro termiónico. Además requiere un campo magnético y alto voltaje (57).

Existen diferentes tipos de termopares y se utilizan dependiendo de las temperaturas que se quieran medir y de la exactitud que se desee.

IV.2. Descripción del Equipo Utilizado y Determinación de las Condiciones de Operación.

El equipo utilizado está basado en una cámara de acero al carbono sin recubrimiento interno con un volumen de 1.7 m³, que originalmente fué diseñada para implantación de iones pesados y aluminizado (78,79), equipada con un sistema de bombas de vacío. Para hacer nitruración iónica fué necesario hacer las siguientes modificaciones:

1. Adaptar una fuente de poder (Fig. IV.8.1) de corriente directa que proporciona de 0 a 5 kV y de 0 a 1 A de corriente, de la cual la terminal catódica se conectó al portamuestras y la terminal anódica a la cámara. La conexión catódica se logró mediante la instalación de un atravezador de alto voltaje.

2. Colocar un termómetro bimetalico con un rango de 0 a 500°C dentro de un sistema que fué diseñado para la colocación de éste en el interior y a una distancia de 8 mm de las muestras por nitrurar. El sistema además funciona como base para colocar el portamuestras (Fig. IV.9).

El termómetro (Fig. IV.8.2.), tiene baja sensibilidad y no reporta medidas precisas, pero si aproximadas de la temperatura en las piezas por nitrurar.

3. Para la nitruración iónica se requiere de la presencia de un medio que proporciona nitrógeno. En este caso se probaron diferentes gases y finalmente se usó una mezcla comercial 82H₂,18N₂ de Infra de México (Fig. IV.8.3). Para regular el flujo de gas se usó una válvula de control de compuerta de zafiro (Fig.

IV.8.4) que sirve para regular flujos muy pequeños de gas.

La presión dentro de la cámara se midió con dos sistemas. Para una presión de 760 a 10^{-2} torr se utilizó un manómetro de termopar (Figuras IV.5 y IV.8.5) y para presiones menores se utilizó un manómetro de ionización (termiónico) (Figuras IV.6 y IV.8.6).

El sistema de bombeo (Fig. IV.8.7) para producir el vacío consiste de una bomba mecánica (Figuras IV.2 y IV.8.8) de paletas en aceite marca Sargent-Welch modelo 1397 que tiene una capacidad de 500 l/min (80) y alcanza una presión de 10^{-2} torr en una hora. Para alcanzar una presión menor a 10^{-2} torr se cuenta con una bomba de difusión de aceite (Figuras IV.3 y IV.8.9) marca Leybold que tiene una capacidad de 4000 l/s (80) y que utiliza aceite de baja tensión superficial tipo D.G.704. Como medio de enfriamiento de las paredes de la bomba se usa agua.

El sistema de vacío (Figuras IV.8.10 y IV.8.11) tiene una válvula de plato localizada en la línea primaria (Fig. IV.8.12) y otra válvula de plato que conecta a la bomba de difusión con la bomba mecánica (Fig. IV.8.13). En la línea primaria, entre la válvula y la bomba de difusión existe una trampa criogénica (Fig. IV.8.14) enfriada con nitrógeno líquido que sirve para evitar el regreso de gases y vapores del aceite a la cámara condensándolos.

La cámara cuenta con 3 ventanas (Fig. IV.8.15) que sirven para observar el desarrollo del experimento, y con una puerta de acceso (Fig. IV.8.16) que cuenta con sellos que evitan la entrada de gas de la atmósfera al sistema.

La determinación de las condiciones de operación se hizo de

una manera práctica con ensayos de prueba y error. Así se determinaron las condiciones de encendido y estabilidad del plasma, y por experiencias anteriores (79) se fijó la presión de trabajo entre 90 y 110 mtorr.

Con este parámetro fijo, se procedió a aplicar voltaje, y para la mezcla 82-18 (H_2-N_2) empleada, se notó que esta encendía cuando se aplicaban más de 2000 V, y que al aumentar el voltaje la luminosidad aumentó haciendo más claras las diferentes zonas de la descarga.

El valor de 3500 V empleado fué el resultado de ajustar el valor de densidad de corriente catódica en el rango fijado para la nitruración iónica por la literatura y que tiene un valor de 0.6 mA/cm² (48).

La mezcla de gases para la nitruración iónica debe estar compuesta de nitrógeno e hidrógeno, este último en mayor proporción, por lo que se probó la mezcla comercial 82% H_2 -18% N_2 .

Para hacer obvios los resultados de la nitruración el tiempo de duración del experimento se extendió hasta 24 horas.

La secuencia seguida durante el experimento para la operación de la cámara, consistió en los siguientes pasos:

1. Limpieza de la cámara. Se realizó lijando las paredes interiores y las partes sujetas a operaciones de abrir y cerrar, y después se limpió con acetona con el propósito de eliminar partículas de óxido, polvo y grasa.

2. Conexión y colocación del portamuestras. Las muestras preparadas y limpias para el tratamiento se colocaron en el portamuestras y se conectó este sistema a la terminal catódica de la fuente de poder (Fig. IV.9). En tanto que la cámara se conectó

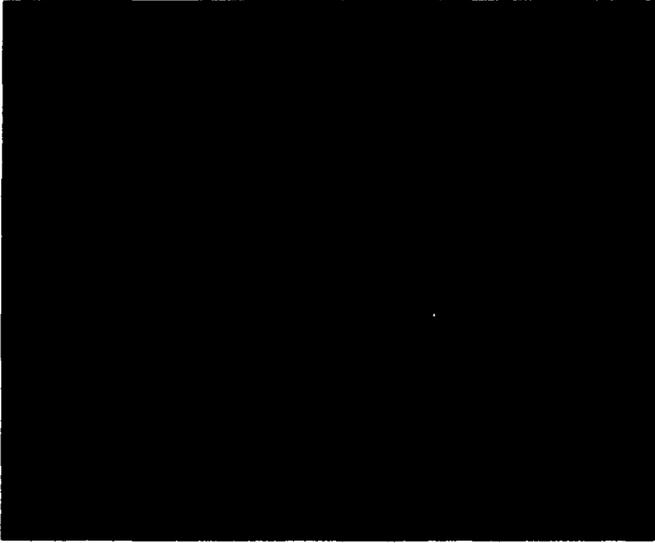


Fig. IV.9. Sistema Catódico.

en la terminal anódica.

3. Vacío mecánico y de difusión. Después de cerrar y sellar la cámara, se encendió la bomba mecánica para lograr evacuar hasta un nivel de vacío de 10^{-2} torr, y se prendió el sistema de calentamiento del aceite de la bomba de difusión. Después de una hora se inició la operación de la bomba de difusión, para alcanzar una presión de 10^{-6} torr después de una hora (total 2 horas).

Tabla IV.1. Valores de los parámetros de operación del experimento de nitruración iónica.

Parámetro	Rango de trabajo
Presión (torr)	0.090-0.110
Voltaje (V)	3400-3600
Corriente catódica (A)	35×10^{-3}
Densidad de corriente catódica (A/cm ²)	0.6×10^{-3}
Temperatura (°C)	400
Atmósfera	82% H ₂ -18% N ₂
Tiempo de tratamiento (h)	24

Alcanzados los 10^{-6} torr se purgó el sistema con nitrógeno elevando la presión hasta 100 mtorr y se volvió a evacuar hasta 10^{-6} torr, después de lo cual se introdujo nitrógeno nuevamente hasta 100 mtorr con el propósito de usarlo para encender el plasma de la mezcla (lo cual, posteriormente se comprobó que no es necesario).

4. Encendido del plasma. Con la presión de 100 mtorr se inició la aplicación gradual del voltaje hasta tener el valor de 3500 V, evitando en lo posible la formación de arcos. Ya encendido el plasma se retiró la alimentación del nitrógeno y se sustituyó por la mezcla del tratamiento, ajustando los valores de los parámetros.

5. Control y ajuste de los parámetros de tratamiento. Se registró a lo largo del experimento la variación de cada parámetro con intervalos de tiempo de 5 minutos. El factor más importante en la estabilidad de la descarga fué la presión en el interior de la cámara, pues ésta se elevaba desestabilizando la descarga con la formación de arcos. El control de la presión se hizo ajustando el flujo de entrada de la mezcla gaseosa. Cuando era necesario se ajustaba el voltaje con el reóstato de la fuente de poder.

6. Apagado y enfriamiento del sistema. El apagado del plasma se hizo bajando gradualmente el voltaje hasta cero. El enfriamiento del sistema se hizo circulando durante una hora la mezcla gaseosa, después de lo cual se apagaron las bombas para permitir que la presión en el interior de la cámara alcanzara la presión atmosférica por la entrada de aire al sistema.

7. Salida y protección de las muestras para su investigación. Para evitar alterar la superficie de las muestras, al sacarse de la cámara, se introdujeron en aceite. La manipulación de las muestras para su investigación requirió de limpieza y preparación posterior, descrito en el Capítulo V.

IV.3. Comportamiento de los Parámetros de Operación.

Los parámetros instrumentados fueron la presión, el voltaje, la corriente y la temperatura. Para la nitruración iónica de los 8 aceros se hicieron dos corridas (79) y en la Tabla IV.2 se indica qué aceros estuvieron en cada corrida, así como las diferencias entre ambas (79).

En las Figuras IV.10 a IV.17, se muestra la variación de los parámetros durante las dos corridas en el orden de importancia para controlar el proceso. De ellas se observa que la variación de un parámetro puede afectar a los otros.

La presión durante la primera corrida (Fig. IV.10) se encuentra en el rango fijado para su control. En la Fig. IV.11 la presión varió bruscamente entre la hora 11 y la hora 13 del experimento por una falla en el enfriamiento del sistema de bombeo.

En la Fig. IV.12 la variación del voltaje se mantiene dentro del intervalo fijado y en la Fig. IV.13 aparecen caídas bruscas que son consecuencia de la variación en la presión.

En la Fig. IV.14, la densidad de corriente varía en el intervalo fijado para el tratamiento y en la Fig. IV.15 se observa un valor más bajo y estable de este parámetro.

El comportamiento de la temperatura a lo largo de los experimentos se muestra en las Figuras IV.16 y IV.17. En la primera el valor registrado es bajo debido a la distancia que el termómetro guardaba con las muestras y en la segunda el valor registrado es más cercano al real (Tabla IV.2), y por la variación del voltaje entre la hora 11 y la hora 12 la temperatura varió bruscamente. En ambas corridas la temperatura registrada se corrigió

haciendo un cálculo de conducción de calor a través del sistema catódico.

De las dos corridas, la segunda fué la que se vió afectada por un imprevisto, pero en el resto del experimento el valor de los parámetros se mantuvo dentro de los límites fijados.

Tabla IV.2. Nitruración iónica de los ocho aceros.

Corrida	Aceros	Gráficas	Diferencias
1	M-2, D-2, W-2,M-35, H-11.	IV.10, IV.12, IV.14, IV.16.	Termómetro a 20 mm de las muestras. Area catódica 44.3 cm ² Densidad de corriente 0.6x10 ⁻³ A/cm ² .
2	4140, 4320, H-13.	IV.11, IV.13, IV.15, IV.17.	Termómetro a 8 mm de las muestras. Area catódica 61 cm ² Densidad de corriente 0.8x10 ⁻³ A/cm ² .

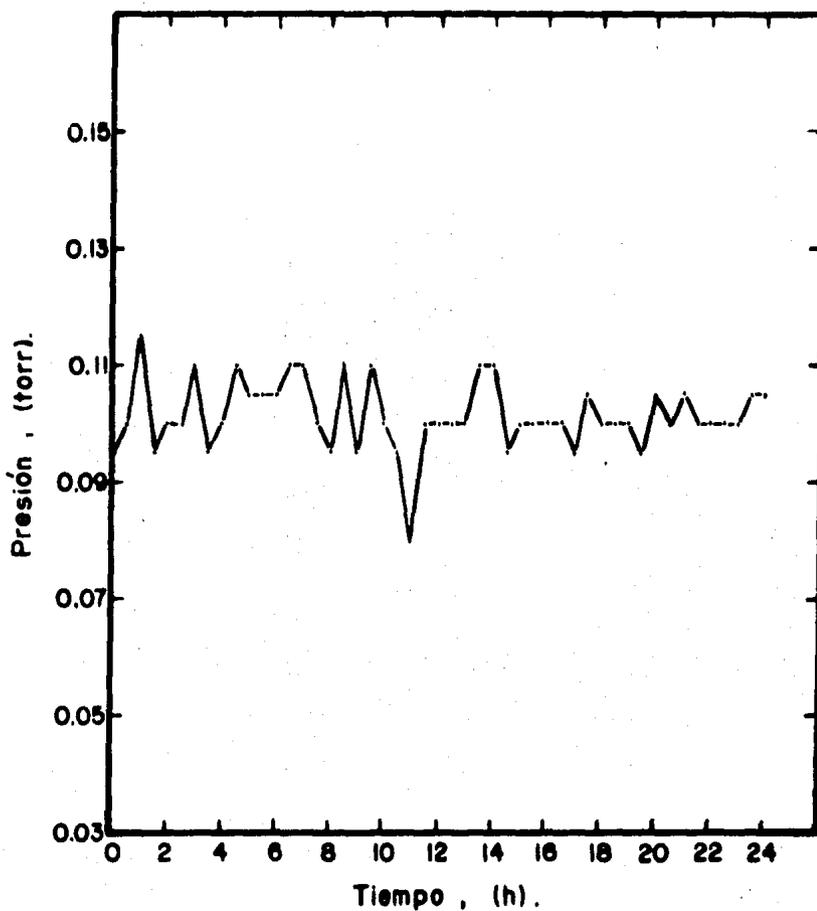


Fig. IV.10 Comportamiento de la presión durante las 24 horas de duración del experimento para los aceros D-2, H-11, M-2, M-35 y W-2.

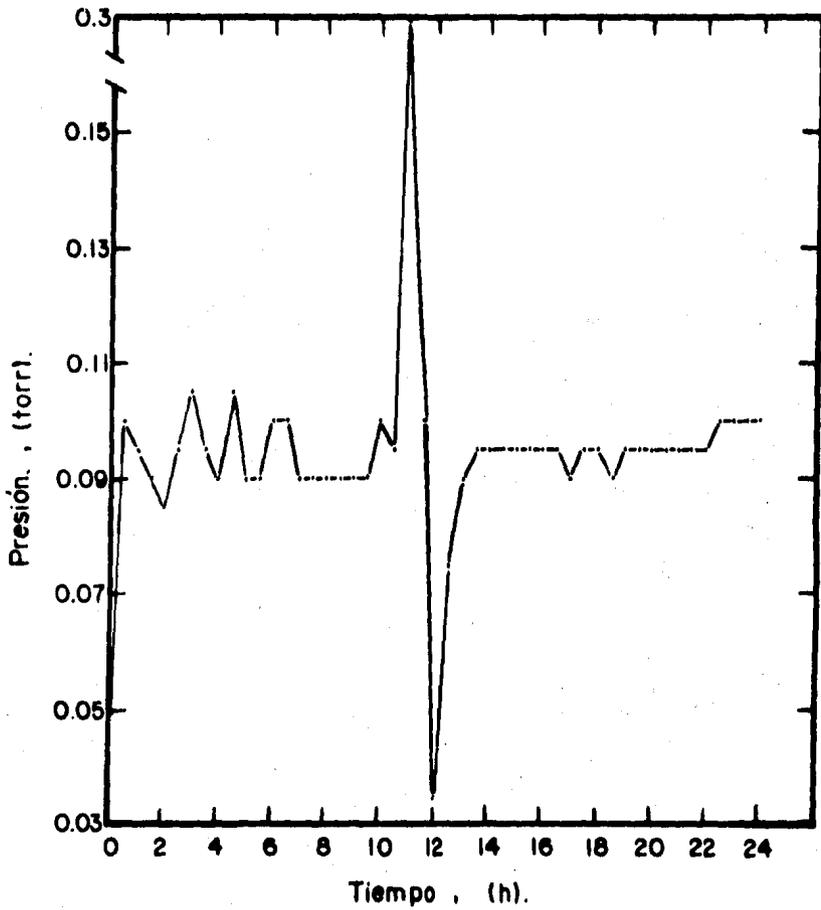


Fig. IV.11 Comportamiento de la presión durante las 24 horas de duración del experimento para los aceros H-13, 4140 y 4320.

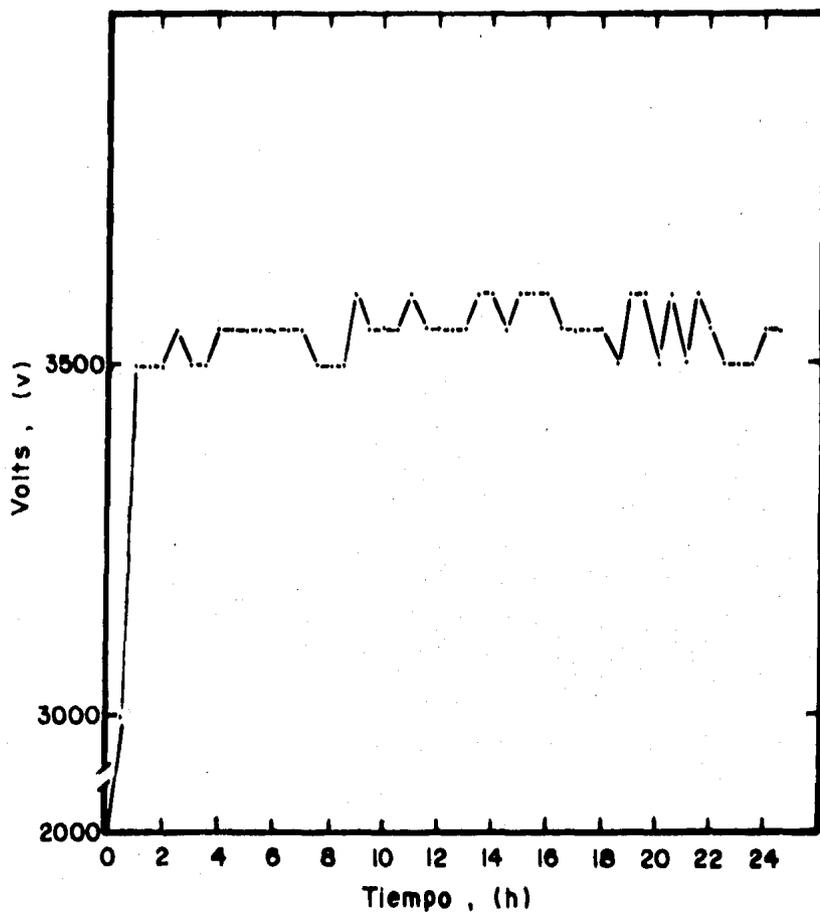


Fig.IV.12 Variación del voltaje con respecto al tiempo durante el desarrollo del experimento, para los aceros D-2, H-11, M-2, M-35 y W-2.

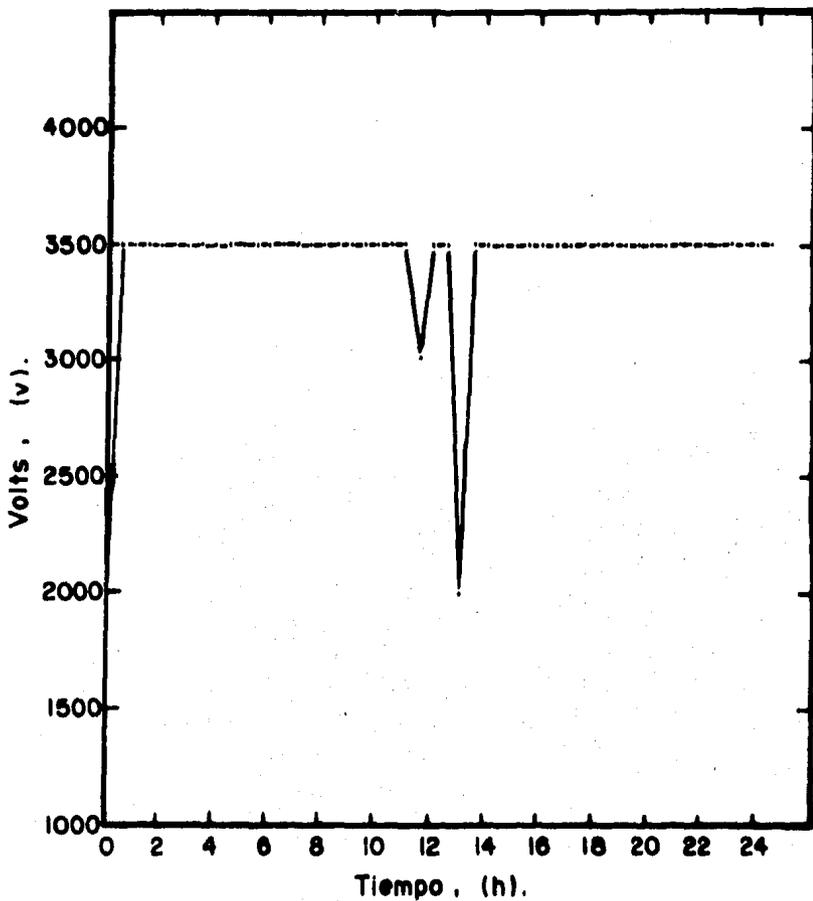


Fig. IV.13 Variación del voltaje con respecto al tiempo durante el desarrollo del experimento para los aceros H-13, 4140 y 4320.

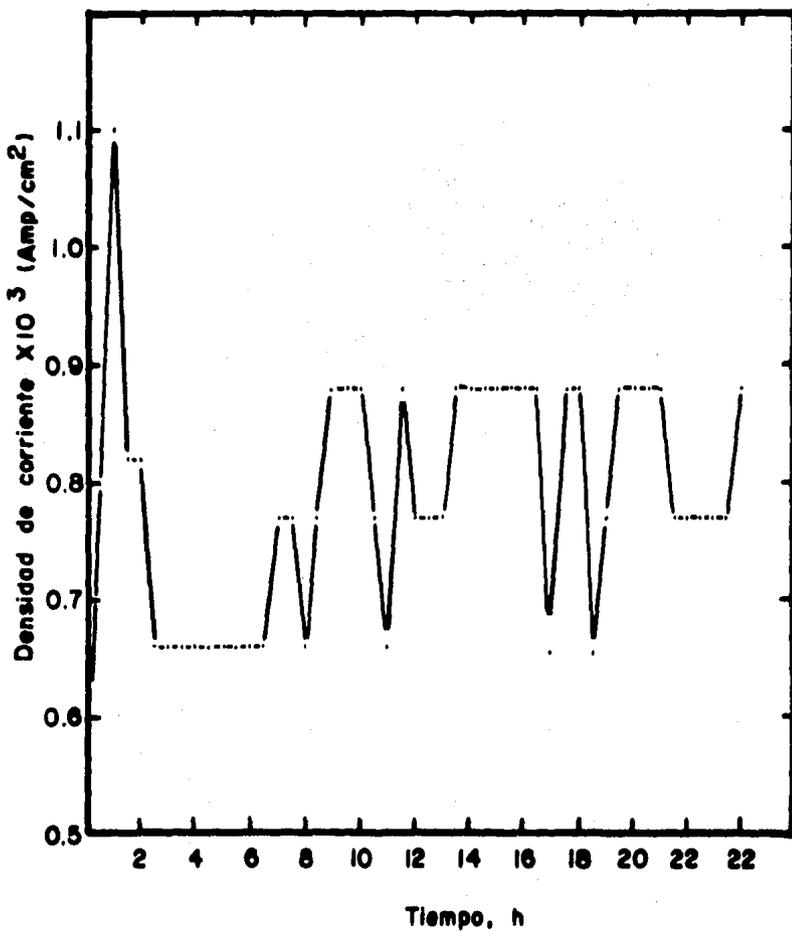


Fig. IV.14 Variación de la densidad de corriente con respecto al tiempo durante el desarrollo del experimento, para los aceros D-2, H-11, M-2, M-35 y W-2

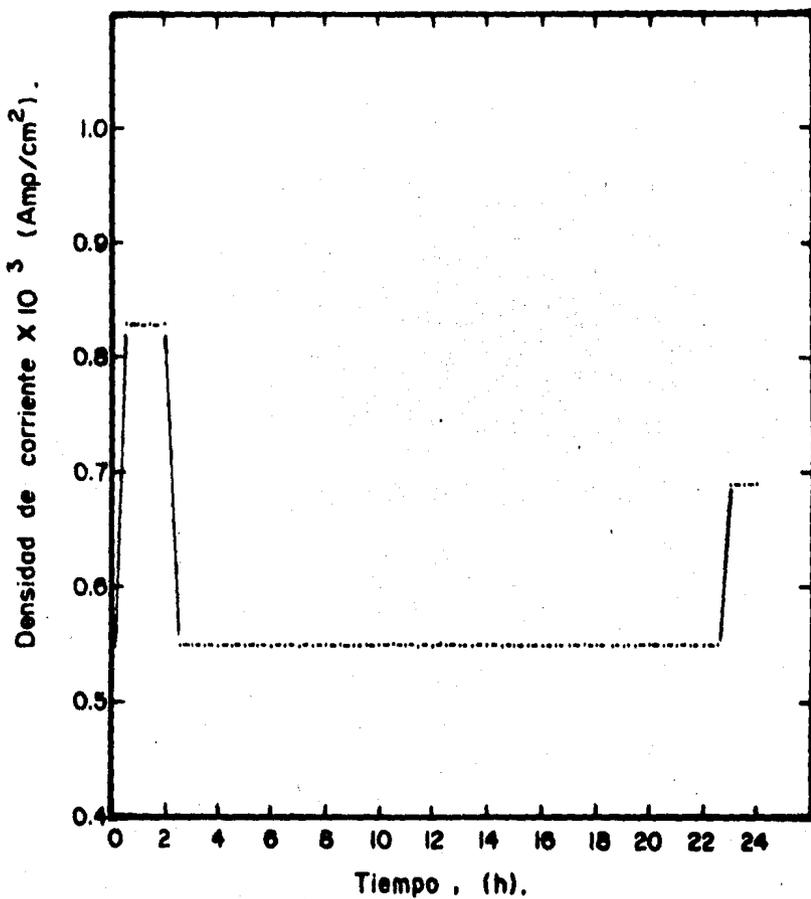


Fig. IV.15 Variación de la densidad de corriente con respecto al tiempo durante el desarrollo del experimento, para los aceros H-13, 4140 y 4320.

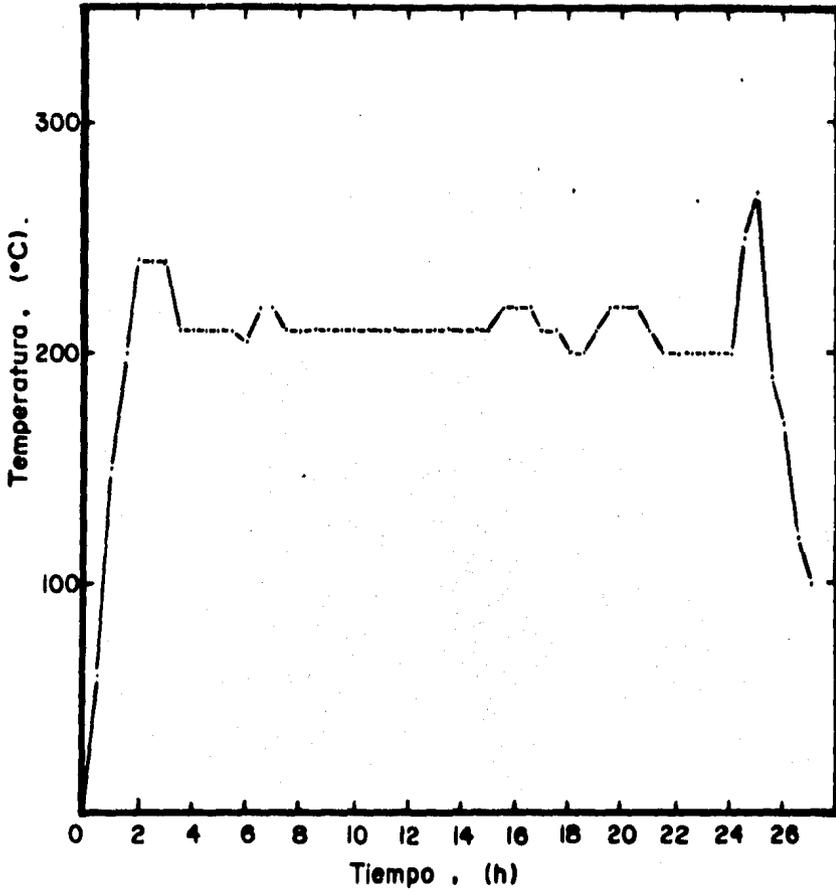


Fig. IV.16 Variación de la temperatura con respecto al tiempo durante el desarrollo del experimento, para los aceros D-2, H-11, M-2, M-35 y W-2.

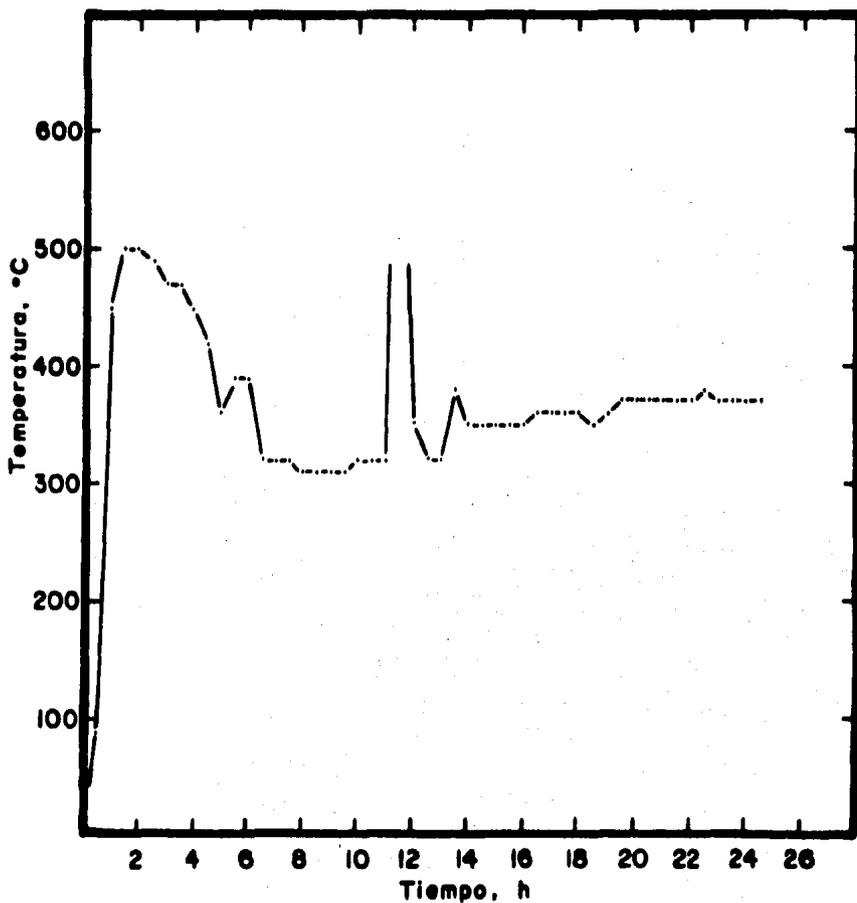


Fig.IV.17 Variación de la temperatura con el tiempo durante el desarrollo del experimento, para los aceros H-13 , 4140 y 4320.

CAPITULO V

RESULTADOS

V.1. Caracterización de los Aceros Nitrurados.

Se estudiaron los perfiles de microdureza, las metalografías en caras transversales a las superficies nitruradas y los daños por erosión en las superficies expuestas a nitruración iónica.

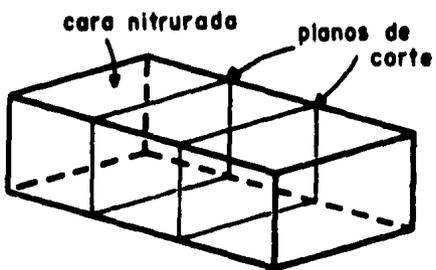
V.1.a. Preparación de Muestras.

Las dos muestras nitruradas de cada acero, se guardaron en aceite, para evitar alteraciones en la superficie. Antes de iniciar la preparación de cada una, se lavaron cuidadosamente en alcohol etílico con la ayuda del ultrasonido.

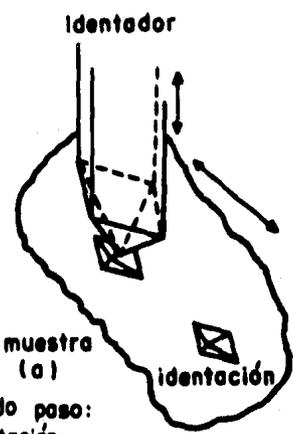
De las dos muestras, una se conservó como testigo y en la otra se hicieron los estudios reportados. Sobre esta última se hicieron dos cortes transversales a la superficie nitrurada, con un macrotomo usando un disco con filo de diamante, de tal forma que se dividió en tres partes denominadas muestras (a), (b) y (c) (Fig. V.1).

Las muestras (a) se montaron en frío con resina, para no afectar propiedades mecánicas por calentamiento. Se desbastaron y pulieron hasta alúmina de 0.05 μm en una cara transversal a la nitrurada para determinar el perfil de microdureza en cada acero.

Las muestras (b) se cobrizaron y fueron colocadas en un montaje metálico, lo cual se hizo para evitar el reborde y, por tanto, el desenfoque con el microscopio óptico en la zona cercana a la superficie nitrurada. Posteriormente se desbastaron y pulieron hasta alúmina de 0.05 μm , y por último se atacaron para revelar las microestructuras producidas por la penetración del nitrógeno.



Muestra
Primer paso: corte y pulido.



Segundo paso:
identación

Tercer paso:
líneas de identación.

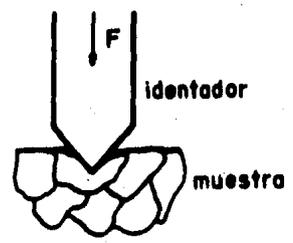
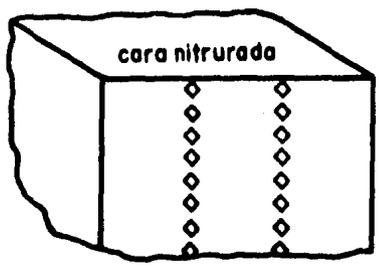


Fig. V.1 Mecanismo seguido para la caracterización de microdureza de los aceros nitrurados.

V.1.b. Medición y Gráficas de Microdureza.

Con el microdurómetro del microscopio óptico Reichert MeF2 se hicieron dos columnas de indentaciones (Fig. V.1), para obtener el perfil de microdureza de cada acero (microdureza Vickers versus distancia a la superficie nitrurada), y además comprobar que no existían grandes variaciones de una columna a otra en la misma muestra. En la Fig. V.2 se muestra una fotografía de varias indentaciones de una columna en el acero H-13 para observar la forma típica de las indentaciones, usando una carga de 15 gramos.

En las Figuras de la V.3 a la V.10 se muestran los perfiles de dureza de una columna, de cada uno de los aceros estudiados. En estas figuras se observa un aumento de dureza cerca de la superficie nitrurada, con respecto a la dureza con que entraron al tratamiento, y después de una determinada profundidad la microdureza disminuye su valor, apreciándose claramente en los aceros H-11 (Fig. V.4), H-13 (Fig. V.5), M-2 (Fig. V.6) y 4320 (Fig. V.10). También se observan comportamientos como un gran aumento o disminución de microdureza, en algunas indentaciones, en los aceros D-2 (Fig. V.3) y M-35 (Fig. V.7). En el acero W-2 (Fig. V.8) no se presenta gran variación de microdureza entre el centro y la superficie, y en el acero 4140 (Fig. V.9) el centro de la muestra se ablandó con respecto a la dureza con que entró al tratamiento.



Fig. V.2. Columna de indentaciones para construir el perfil de microdureza, perpendicular a la superficie nitrurada.

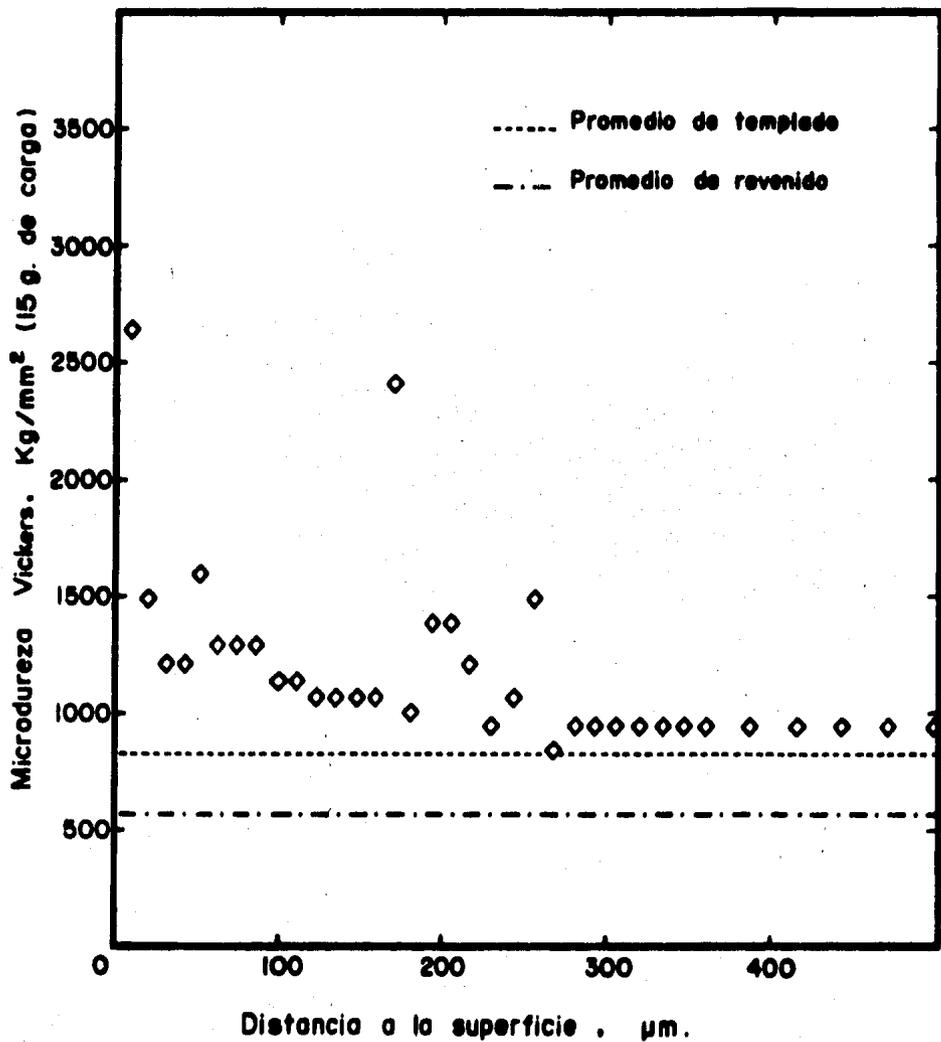


Fig.V.3 Perfil de microdureza del acero D-2 (AISI) nitrurado durante 24 horas.

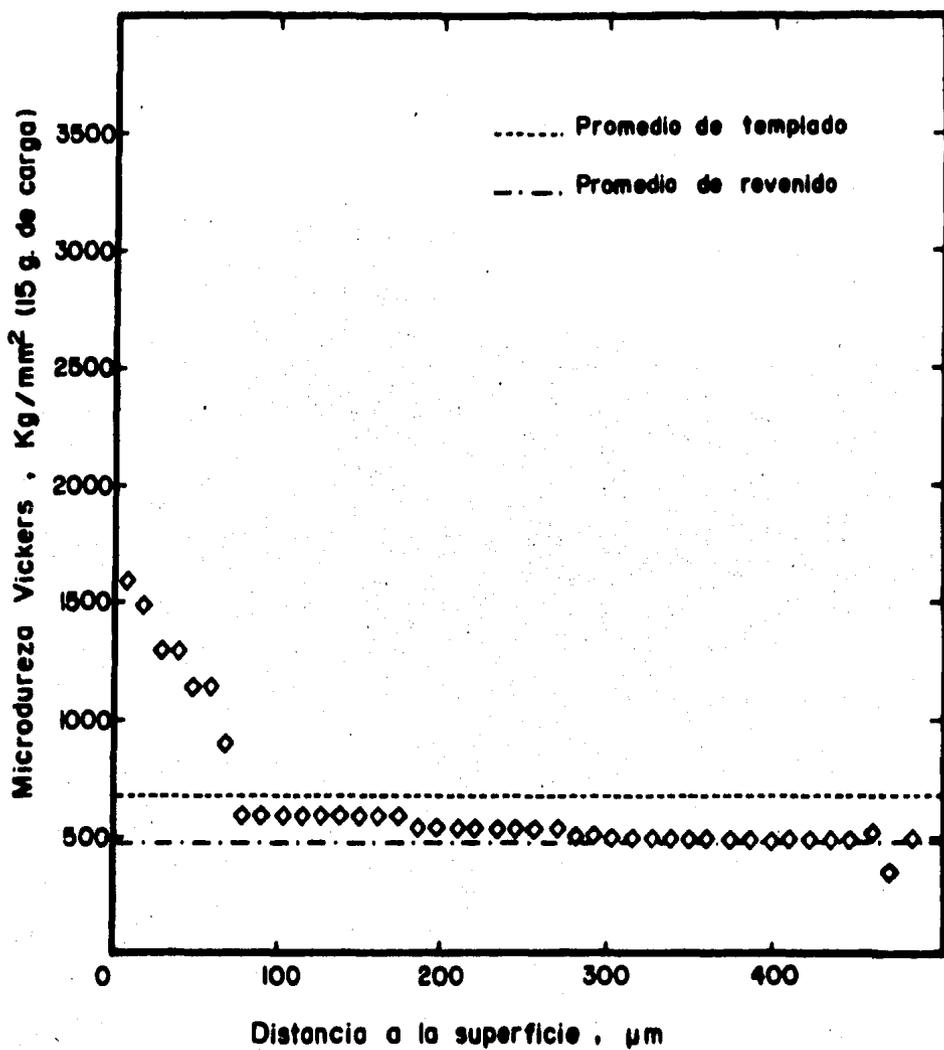


Fig.V.4 Perfil de microdureza del acero H-11 (AISI) nitrurado durante 24 horas.

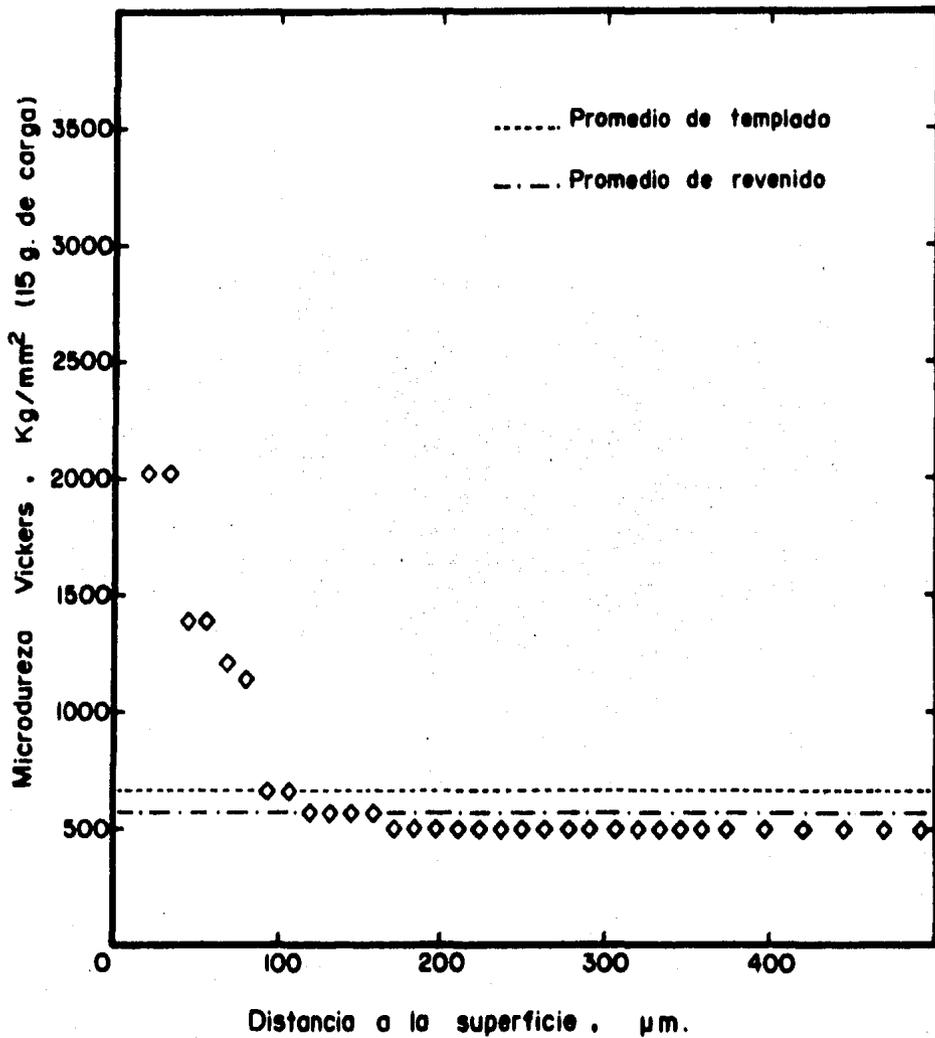


Fig.V.5 Perfil de microdureza del acero H-13 (AISI) nitrurado durante 24 horas.

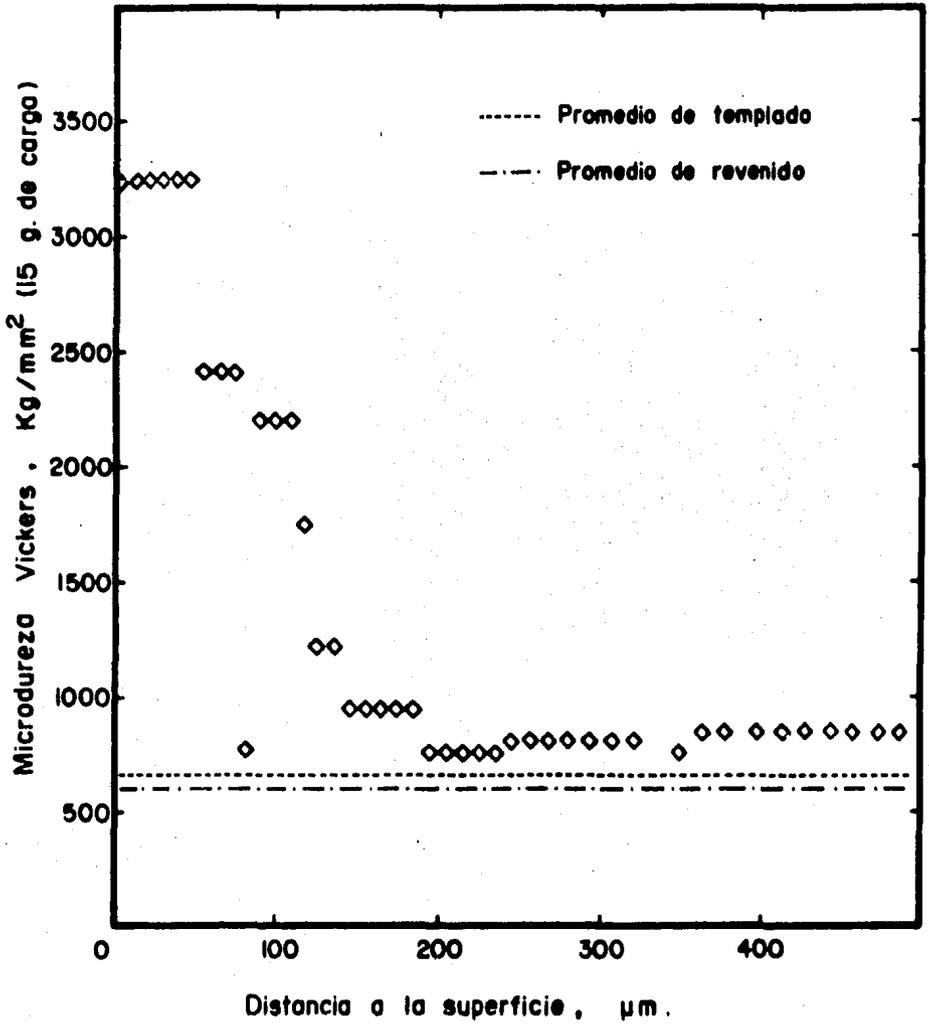


Fig. V.6 Perfil de microdureza del acero M-2 (AISI) nitrurado durante 24 horas.

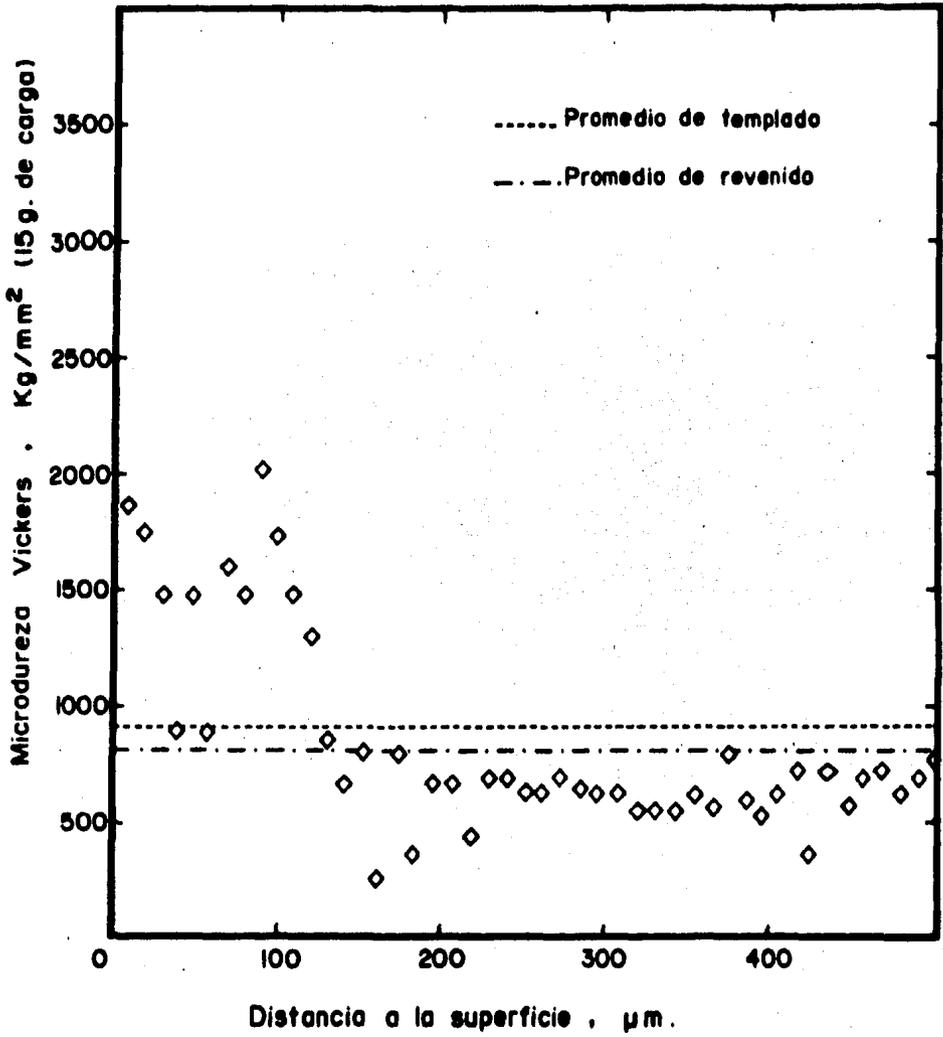


Fig. V.7 Perfil de microdureza del acero M-35 (AISI) nitrurado durante 24 horas.

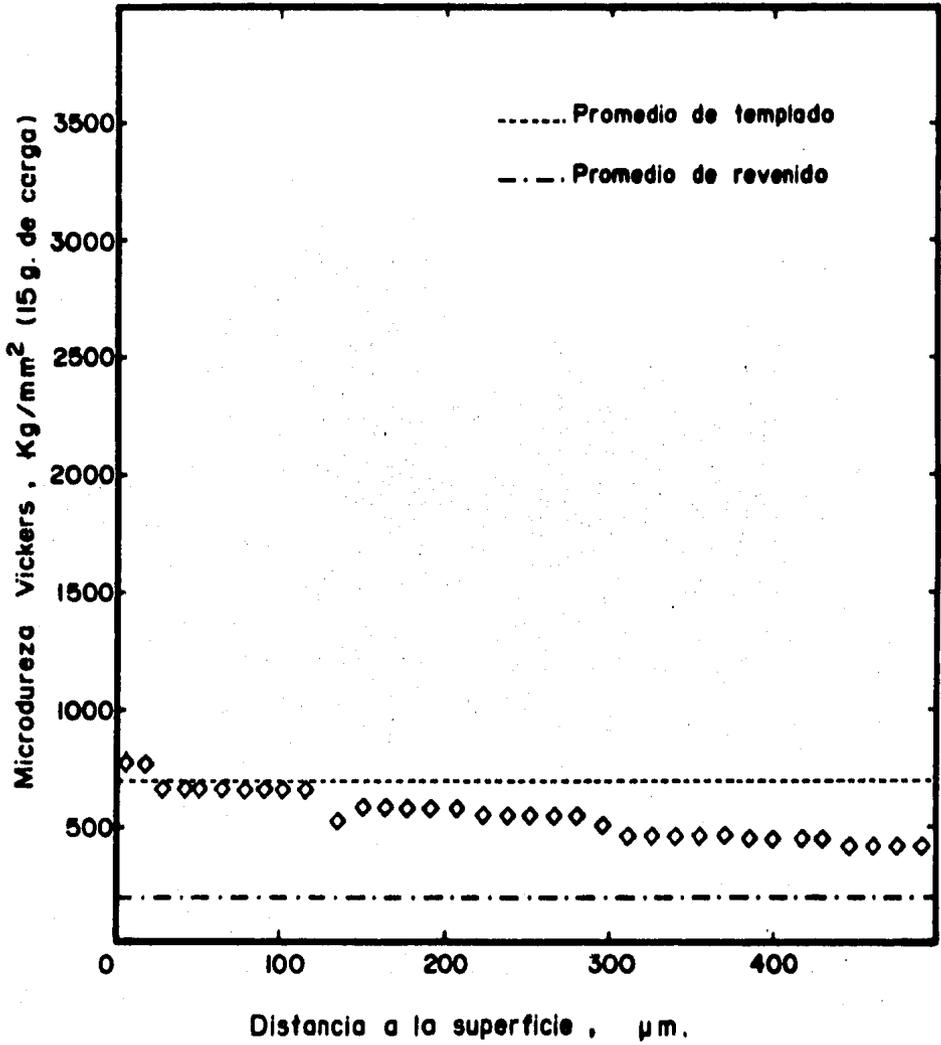


Fig. V.8 Perfil de microdureza del acero W-2 (AISI) nitrurado durante 24 horas.

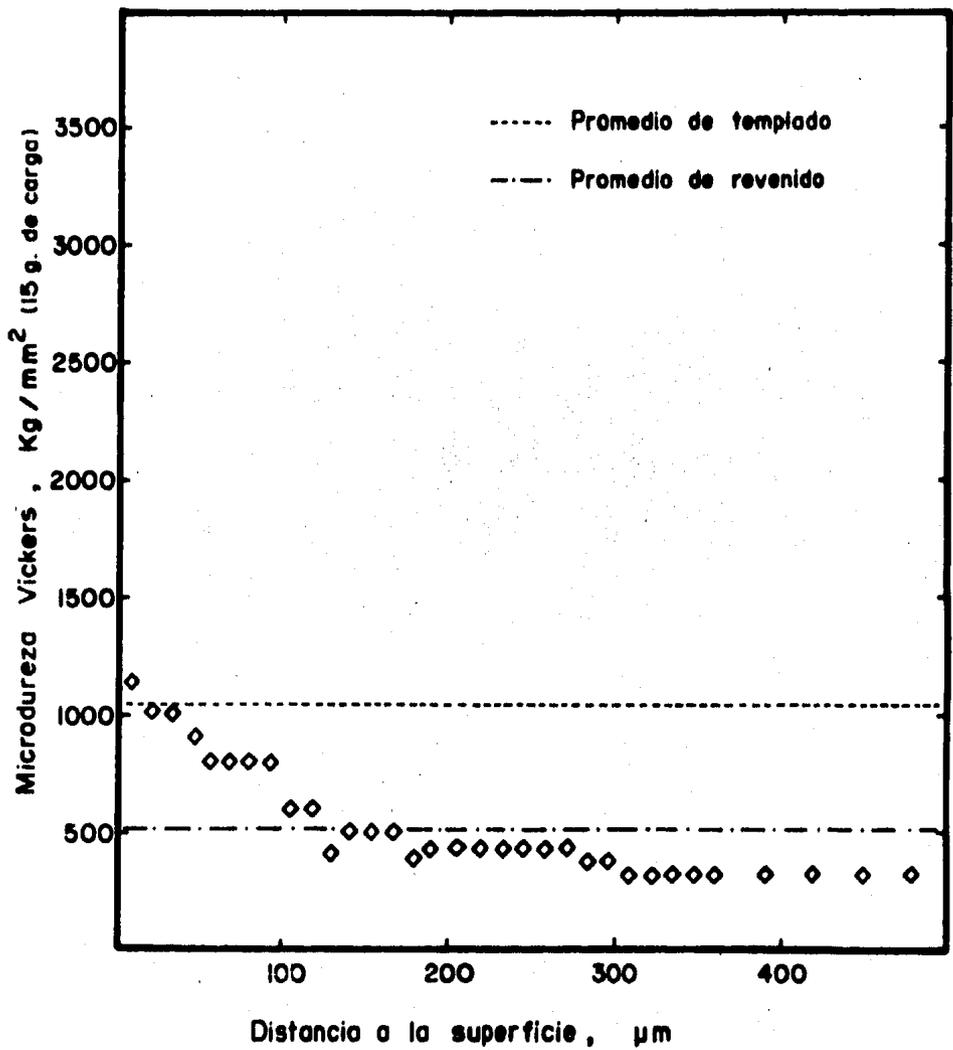


Fig. V.9 Perfil de microdureza del acero 4140 (AISI) nitrurado durante 24 horas.

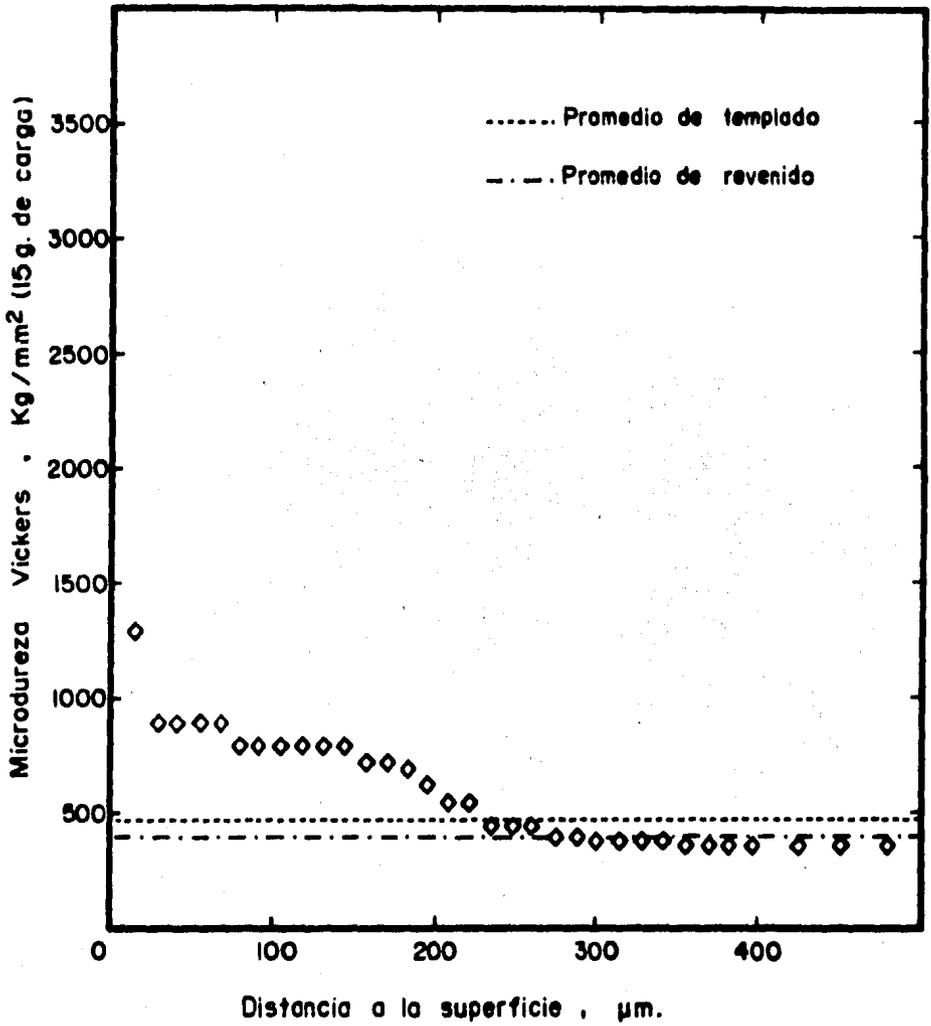


Fig. V.10 Perfil de microdureza del acero 4320 (AISI) nitrurado durante 24 horas.

V.1.c. Metalografías de Caras Perpendiculares a la Superficie Nitrurada.

Las muestras (b) fueron pulidas y atacadas con nital al 3% para revelar las diferentes zonas de penetración del nitrógeno en su microestructura. Como se apuntó en el Capítulo I, durante el proceso de nitruración existe la posibilidad de que se forme una capa de compuestos, de propiedades mecánicas pobres, y una zona difusional, deseable. La capa blanca puede observarse en las micrografías correspondientes a los aceros 4320 y W-2 (Figuras V.18 y V.16 respectivamente). En los aceros H-11 y M-2 (Figuras V.12 y V.14 respectivamente), se aprecia claramente una diferencia de tonalidad en la microestructura conforme se aproxima a la capa nitrurada. No se observa capa blanca en estos dos aceros.

El acero H-13 (Fig. V.13) muestra formas aciculares muy claras que son típicas de nitruros, y que se observan ligeramente en el H-11. Los aceros D-2 y M-35 (Figuras V.11 y V.15 respectivamente) presentan un cambio apreciable en la microestructura en la zona cercana a la superficie nitrurada además tienen partículas dispersas de compuestos de aleación. En el acero 4140 (Fig. V.17) no se revela con claridad ningún cambio en la microestructura.

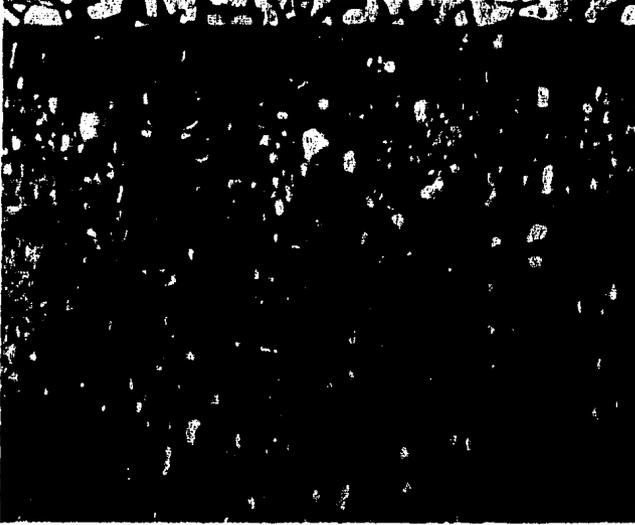


Fig. V.11. Metalografía de una cara perpendicular a la superficie nitrurada del acero D-2, a 320 X atacado con nital al 3%. La zona oscura cercana al borde tiene una mayor concentración de nitrógeno. Se observa una fina dispersión de grandes partículas de compuestos de los elementos aleantes, sobre una matriz de martensita revenida.

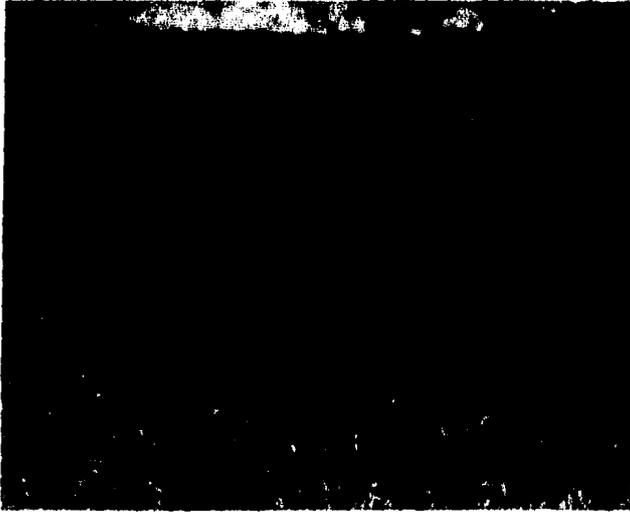


Fig. V.12. Metalografía de una cara perpendicular a la superficie nitrurada del acero H-11, a 500 X, atacado con nital al 3%. El tamaño de la zona oscura determina aproximadamente la magnitud de penetración de nitrógeno en el acero. En el centro de la muestra la matriz se mantiene de martensita revenida.



Fig. V.13. Metalografía de una cara perpendicular a la superficie nitridada del acero H-13, a 500 X, atacado con nital al 5%. Se muestran formas aciculares típicas de nitruros hasta cierta distancia de la superficie.



Fig. V.14. Metalografía de una cara perpendicular a la superficie nitrurada del acero M-2, a 320 X, atacado con nital al 3%. Puede observarse un claro cambio en la tonalidad del ataque. Presenta una fina dispersión de carburos globulares de los elementos de aleación en una matriz de martensita revenida. El cambio de tono indica la distancia de penetración del nitrógeno.

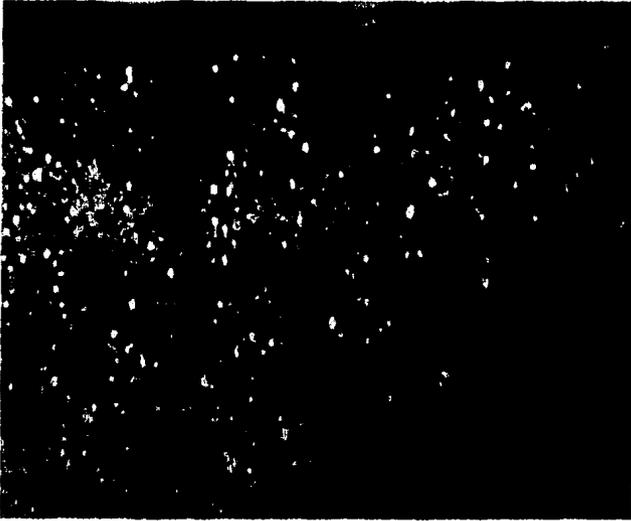


Fig. V.15. Metalografía de una cara perpendicular a la superficie nitrurada del acero M-35, a 320 X, atacado con nital al 3%. No presenta cambios apreciables con respecto a los microconstituyentes del acero revenido.

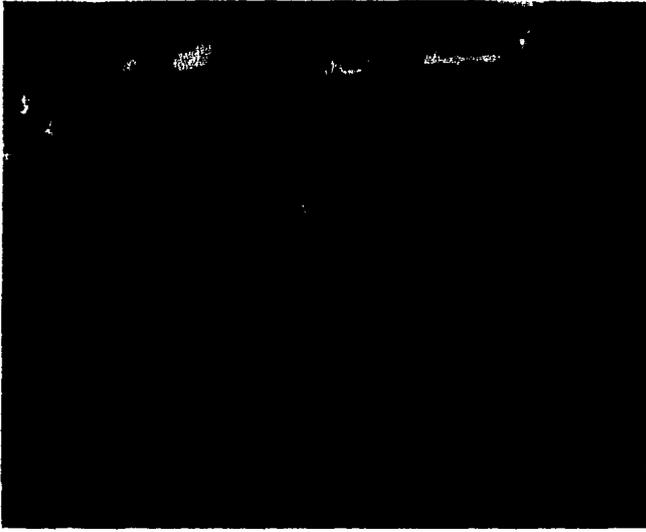


Fig. V.16. Metalografía de una cara perpendicular a la superficie nitridada del acero W-2, a 500 X, atacado con nital al 3%. Se observa claramente la presencia de capa blanca sobre la superficie nitridada. Presenta una matriz de martensita revenida con fino tamaño de grano.

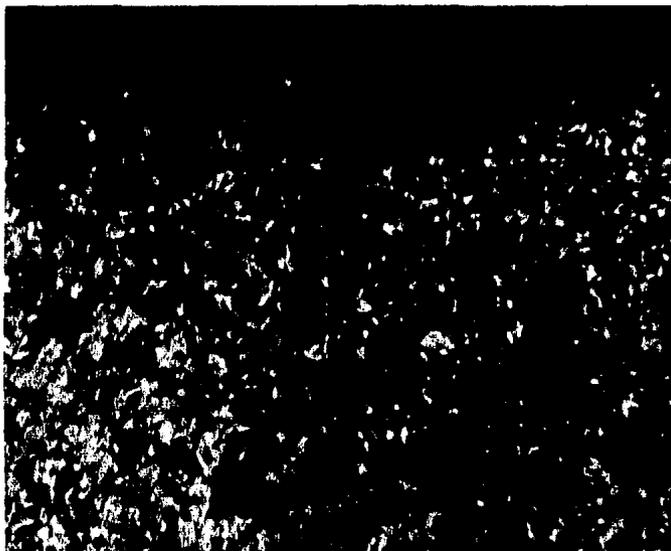


Fig. V.17. Metalografía de una cara perpendicular a la superficie nitrurada del acero 4140, a 500 X, atacado con nital al 3%. No presenta cambios apreciables de tonalidad para determinar la profundidad de penetración del nitrógeno. La matriz consiste de martensita revenida.

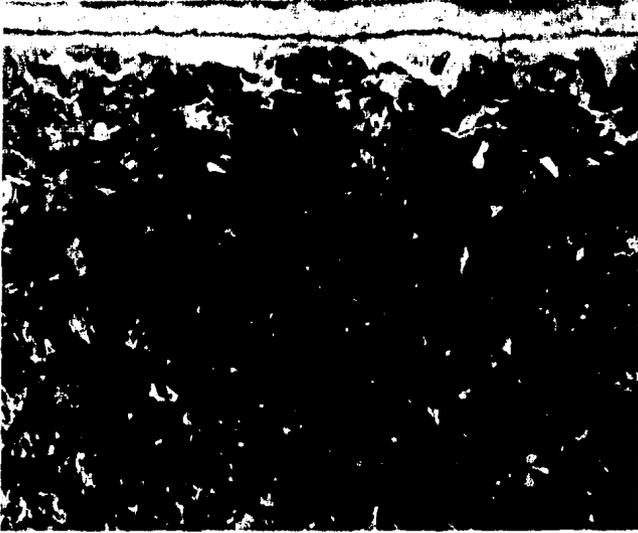


Fig. V.18. Metalografía de una cara perpendicular a la superficie nitrurada del acero 4320, a 1000 X, atacado con nital al 3%. Presenta capa blanca y se pueden observar agujas típicas de nitruros aún en puntos alejados de la capa blanca. La matriz es de martensita revenida.

V.2. Estudio del Daño por Erosión con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Las muestras (c), fueron lavadas en alcohol etílico con ultrasonido, para limpiar lo mejor posible la superficie expuesta a la nitruración iónica. Después estas muestras se observaron en el SEM para estudiar el daño por erosión, causado por el tratamiento, en cada acero. Las fotografías tomadas se muestran de la Fig. V.19 a la Fig. V.27. En la Fig. V.19 se muestra la textura de una superficie para compararla con el acabado de las muestras sometidas a nitruración iónica. En las fotografías de los aceros D-2 (Fig. V.20), H-11 (Fig. V.21), M-35 (Fig. V.24), W-2 (Fig. V.25), 4140 (Fig. V.26) y 4320 (Fig. V.27), se observan zonas y/o partículas que se erosionan menos que el resto de la muestra, produciéndose una estructura característica para cada acero, dependiendo de su dureza. Por otra parte en el acero H-13 (Fig. V.22) se revelan límites de grano y se observa diferente cedencia a la erosión entre los mismos, y en el acero M-2 (Fig. V.23) no se aprecian grandes variaciones por erosión en diferentes zonas. La clasificación cualitativa del daño por erosión en los aceros se muestra en el punto V.3.

Otro estudio realizado por SEM consistió en atacar las muestras sobre la superficie nitrurada para revelar la existencia de estructuras de nitruros, en la Fig. V.28 se muestra una comparación de la microestructura del acero H-13 antes y después de nitrurado, siendo éste en el que se aprecian con mayor claridad las estructuras típicas de nitruros.

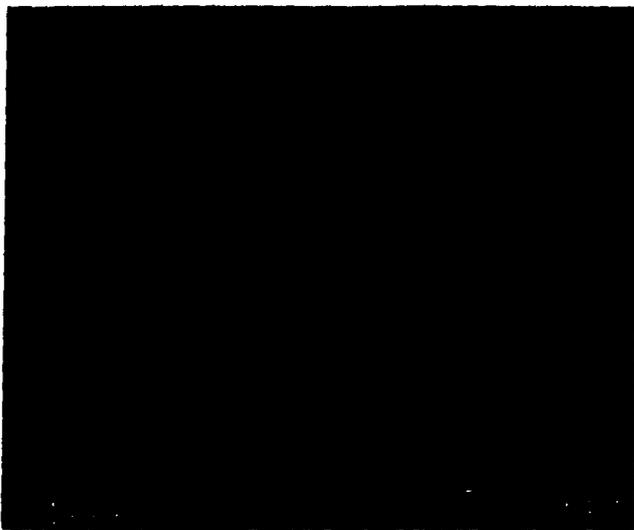


Fig. V.19. Acero 4140, se muestran las rayas producidas por la lija 600 sobre la superficie del material.

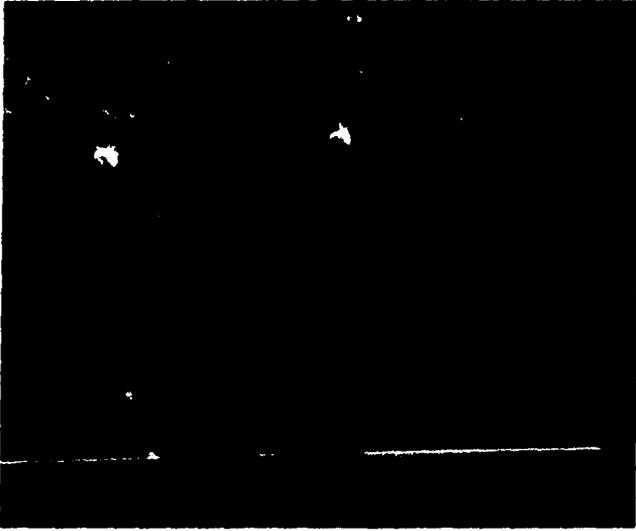


Fig. V.20. Acero D-2 a 500 X, se muestra un aspecto del daño por erosión sobre la superficie de la muestra durante la nitruración iónica.

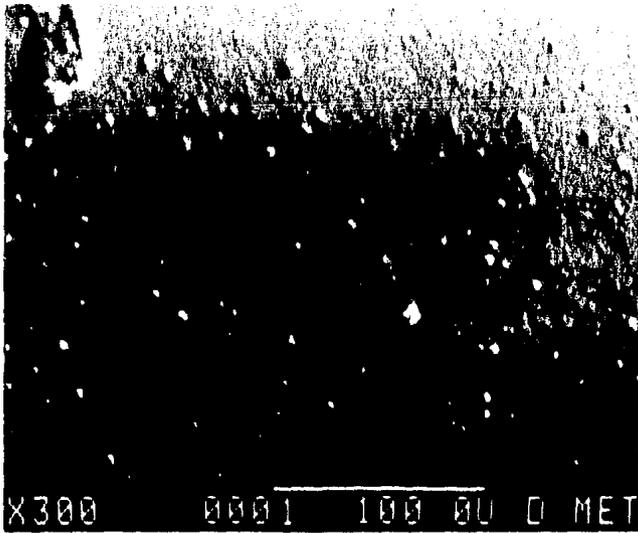


Fig. V.21. Acero H-11 a 300 X, se muestra un aspecto del daño por erosión sobre la superficie de la muestra durante la nitruración iónica.

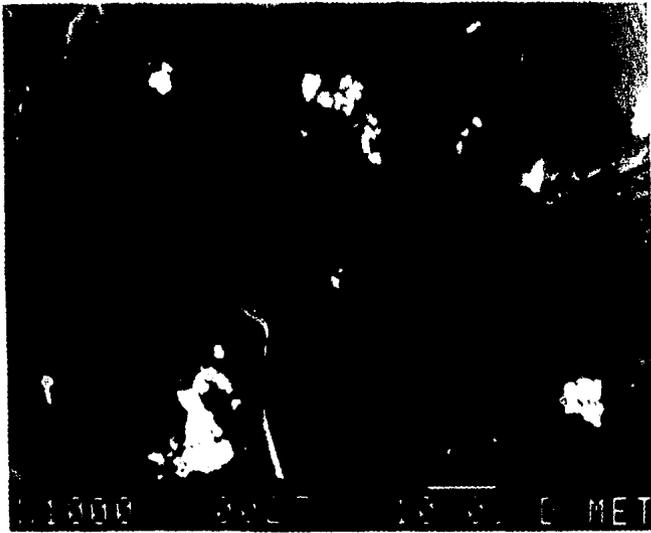


Fig. V.22. Acero H-13 a 1000 X, se muestra un aspecto del daño por erosión sobre la superficie de la muestra durante la nitruración iónica. Revelándose los límites de grano.



Fig. V.23. Acero M-2 a 1000 X, se muestra un aspecto del daño por erosión sobre la superficie de la muestra durante la nitruración iónica.

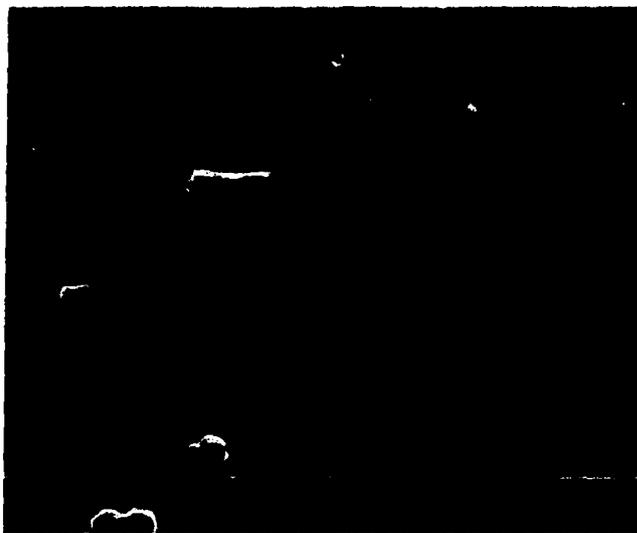


Fig. V.24. Acero M-35 a 350 X, se muestra un aspecto del daño por erosión sobre la superficie de la muestra durante la nitruración iónica.

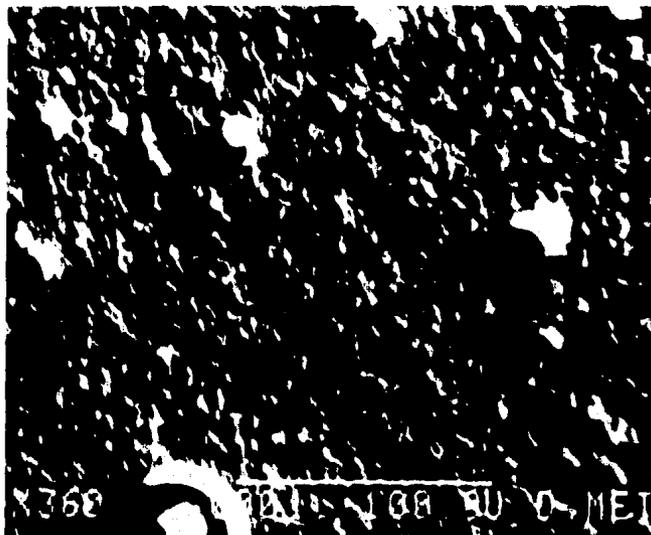


Fig. V.25. Acero W-2 a 360 X, se muestra un aspecto del daño por erosión sobre la superficie de la muestra durante la nitruración iónica.

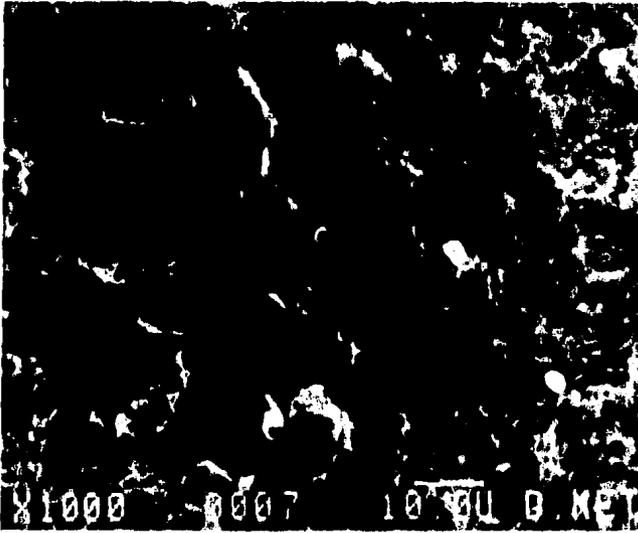


Fig. V.26. Acero 4140 a 1000 X, se muestra un aspecto del daño por erosión sobre la superficie de la muestra durante la nitruración iónica.



Fig. V.27. Acero 4320 a 350 X, se muestra un aspecto del daño por erosión sobre la superficie de la muestra durante la nitruración iónica.



Fig. V.28. Comparación entre las microestructuras del acero H-13 templado y revenido (fotografía superior) en donde se aprecian claramente los límites de grano y el mismo acero nitrurado (fotografía inferior) que presenta la morfología típica de los nitruros de hierro, a 2000 X atacados con nital al 50%.

V.3. Estudio por Espectroscopía de Electrones Auger de los Aceros Nitruados.

Un análisis con espectroscopía Auger en las muestras nitruradas fue realizado en el Laboratorio de Ensenada del IFUNAM por R. Trejo Luna, L. Cota y L. Morales de la Garza. Este equipo determinó las curvas de penetración del nitrógeno en 5 de los aceros como se muestra en la Fig. V.29.

En la Fig. V.30 se muestra un carbonitruro sobre el cual se hizo una medida de microdureza dentro de la cual se hizo el análisis.

Un análisis del efecto del contenido de cromo en la fijación del nitrógeno en la superficie se muestra en la Fig. V.31 (81), de ésta se observa que al aumentar el contenido de cromo en general, aumenta la fijación del nitrógeno. El acero H-13 es un caso especial en el que se observa el efecto del vanadio sobre la fijación del nitrógeno en la superficie.

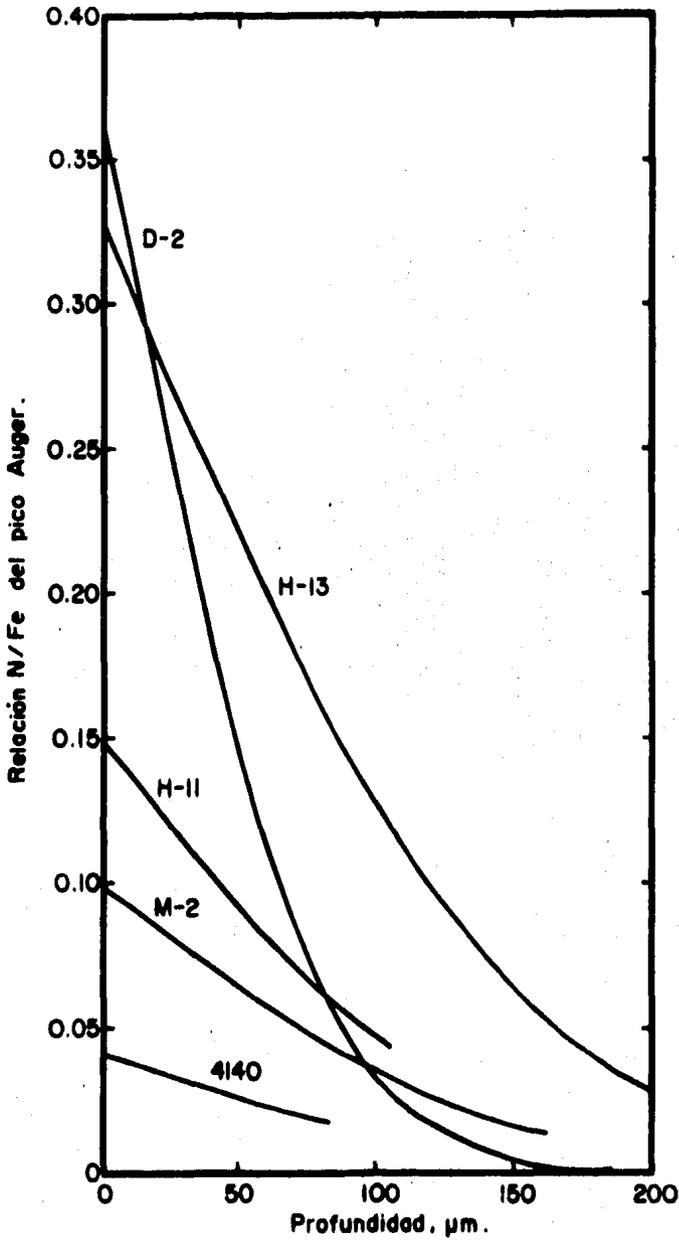


Fig. V.29 Estudio de la penetración de nitrógeno, mediante espectroscopía de barrido Auger, después de nitruración iónica durante 24 horas.

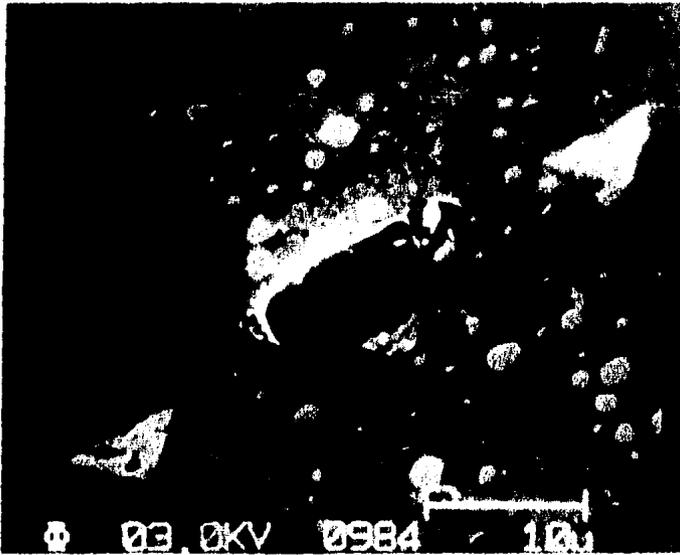


Fig. V.30. Se muestra el detalle de una indentación sobre un carbonitruro que tiene una microdureza de 4037 Vickers en el acero M-2, a 2500 X (81).

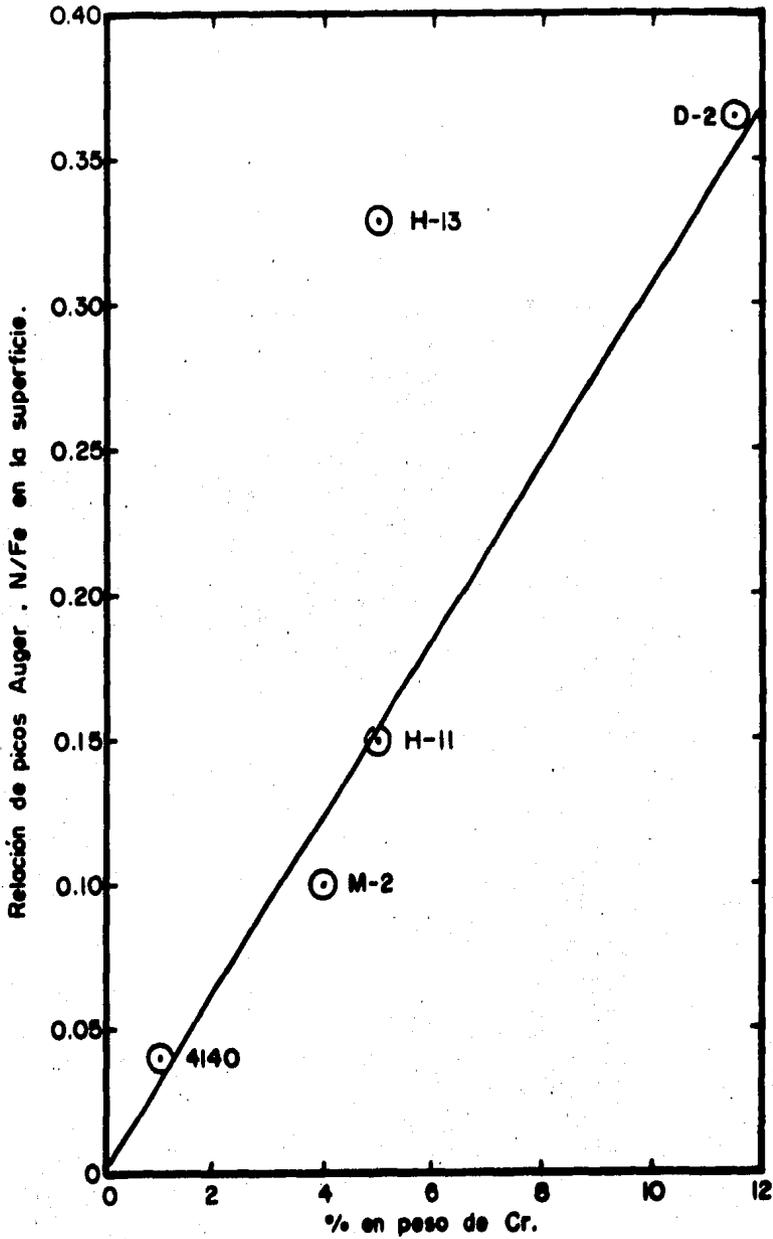


Fig.V.31 Influencia del contenido de cromo en la fijación de nitrógeno, después de 24 horas de nitruración iónica.

V.4. Recopilación de los Resultados.

En esta parte se muestran comparativamente los resultados obtenidos del trabajo realizado, en la Tabla V.1. En esta tabla se muestra el contenido de los aleantes, reportados por el fabricante, que se consideran más importantes para el tratamiento de nitruración iónica, y nitruración en general. También se reporta la temperatura de revenido de cada acero para determinar la influencia de la temperatura del tratamiento (350 - 400°C) sobre las propiedades estudiadas en los aceros.

Se presentan el espesor de la capa endurecida por la penetración del nitrógeno, y el espesor de la capa blanca que se formó en los aceros W-2 y 4320.

Para obtener el incremento en la dureza por el tratamiento, se presentan la microdureza promedio con que se metió cada acero al tratamiento, y la microdureza máxima obtenida por la nitruración.

Por último, se muestran los resultados de un estudio cualitativo del daño por erosión, el cual se clasificó con números del 1 al 8, asignando el número menor al acero menos erosionado (Acero M-2), y el mayor al más dañado durante el tratamiento (Acero W-2).

Estos resultados, así como su influencia en la nitruración iónica, se discuten en el Capítulo VI.

Tabla V.1

Recopilación de los resultados obtenidos.

ACERO (AISI)	D-2	H-11	H-13	M-2	M-35	W-2	4140	4320	
%C	1.65	0.40	0.37	0.82	0.83	1.10	0.42	0.17	
%Cr	12.00	5.25	5.25	4.20	4.10	—	1.00	1.60	
%V	0.09	0.40	1.05	1.90	1.90	0.20	—	—	
%Mo	0.70	1.35	1.35	5.00	5.00	—	0.20	0.30	
Temperatura de revenido (°C).	270	580	580	570	550	175	300	300	
Espesor de la capa endurecida (µm).	160	80	100	190	110	110	110	220	
Espesor de la capa blanca (µm).	—	—	—	—	—	5	—	3-5	
Microdureza	Promedio de revenido (Kg/mm ²).	567	477	566	619	913	188	511	397
	Máxima en la capa endurecida (Kg/mm ²).	2646	1601	2026	3232	1867	767	1140	1297
	% de incremento relativo.	367	236	258	422	104	308	123	227
Daño por erosión (comparativamente).	6	3	2	1	5	6	7	4	

CAPITULO VI

DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

VI.1. Discusión de Resultados.

La determinación de la profundidad de la capa nitrurada en cada acero (Tabla V.1) se reveló en su microestructura, en el perfil de microdureza. Estos resultados fueron confirmados con un estudio de penetración en un Microscopio de Barrido Auger (SAM) (81). El incremento relativo en microdureza (Tabla V.1) se hizo tomando como base la dureza de revenido y usando la dureza más cercana a la superficie nitrurada de cada acero. El número asignado al daño sufrido por erosión en los aceros (Tabla V.1) corresponde a una clasificación comparativa, pues no se contó con la técnica para hacer un estudio cuantitativo. La dureza promedio de revenido puede no corresponder a la dureza del material, pero como punto de referencia nos resulta útil.

El acero D-2 muestra una interacción media (Fig. III.3) que es debida al alto contenido de cromo como se muestra en el perfil de microdureza (Fig. V.3), sin embargo, el endurecimiento logrado no es muy considerable con respecto al esperado, y esto se debe a que la microestructura contiene carburos masivos de gran tamaño (Fig. III.20) que tienden a absorber el nitrógeno que penetra, haciéndose más duros que la matriz y provocando saltos en la microdureza de zonas muy cercanas entre sí.

La capa nitrurada (Fig. V.11) tiene un espesor estimado de 160 μm , y junto con el acero H-13 ocupa el tercer lugar en orden de menor espesor. El daño sufrido por erosión (Fig. V.20) es alto y se debe a la heterogeneidad de la microestructura, los carburos son de gran tamaño y muy duros, mientras que la matriz es más blanda y se erosiona más fácilmente. La temperatura de revenido

es menor que la del tratamiento, pero su influencia no se manifestó ablandando la matriz del D-2, sino que ésta sufrió un endurecimiento (Fig. V.3).

Del perfil de microdureza del acero H-11 (Fig. V.4) se observa una interacción media provocada por la concentración de aleantes en los glóbulos y su ausencia en la matriz. El incremento en dureza asciende al 236% pero se puede mejorar al hacer mayor la dispersión de los glóbulos. La capa endurecida (Fig. V.12) tiene un espesor de 80 μm , la menor obtenida de los aceros tratados.

El acero H-11 ocupa el número 3 en el daño por erosión, pues comparado con el D-2 los glóbulos son de menor tamaño (Fig. III.21) y provocan que las zonas con menor cedencia sean menos notables (Fig. V.21).

La temperatura de revenido es mayor que la del tratamiento, por lo que no tuvo efecto sobre la dureza del centro de la muestra.

El acero H-13 varía sólo en el contenido de vanadio con respecto al H-11 y los glóbulos están más dispersos en la matriz (Fig. III.22). El efecto que producen ambos es la obtención de una interacción fuerte (Fig. V.5).

La temperatura de revenido en el acero H-13 es mayor que la del tratamiento, sin embargo, sufrió aparentemente un ablandamiento en el centro. Con respecto al daño por erosión fué el segundo menos afectado debido a que los elementos aleantes se hallaban mejor distribuidos haciendo más homogénea la matriz, revelándose límites de grano (Fig. V.22).

El acero H-13 tiene un grano mayor (Fig. III.6) que el H-11 (Fig. III.5) lo que favorece la difusión del nitrógeno, y provoca que tenga un mayor espesor de capa endurecida (160 μm).

Los mejores resultados en la dureza producida por la nitruración iónica se encontraron en el acero M-2, pues es el que tiene las partículas más finamente dispersas (Fig. V.14), y por su homogeneidad fué el que sufrió menos daño por erosión (Fig. V.23). Por la presencia de cromo, molibdeno y vanadio presentó un perfil de microdureza característico de una interacción fuerte (Fig. V.6). La profundidad de capa fué de 190 μm , superior a la del M-35 (140 μm) pese a que la composición es aproximadamente la misma. La diferencia entre estos dos aceros es que, en el M-35 los elementos aleantes se encontraban agrupados (Fig. V.15) y en el M-2 se encontraban dispersos. El daño por erosión en el M-35 fué mayor (ocupando el quinto lugar) que en el M-2 (Fig. V.24).

El perfil de microdureza obtenido para el acero M-35 (Fig. V.7) muestra una interacción media con grandes variaciones en zonas cercanas debidas a compuestos de alta dureza y poros. La temperatura de revenido de los aceros M-2 y M-35 fué mayor a la del tratamiento, en el M-2 sucedió un endurecimiento en el centro mientras que el M-35 tuvo un ablandamiento aparente.

El acero W-2 tiene el menor contenido de aleantes y muy alto carbono con respecto a los otros aceros tratados. La capa blanca (Fig. V.16) de 5 μm de espesor se explica por la ausencia de aleantes que absorban el nitrógeno que penetra, por lo que tiene la mayor profundidad de capa endurecida (280 μm). El perfil de microdureza encontrado muestra una interacción débil (Fig. V.8). La dureza de revenido es baja, lo que hace la matriz blanda

con pocas zonas duras, y como la temperatura de revenido es menor que la del tratamiento, la erosión sobre la matriz provoca que las partículas de baja cedencia se desprendan dejando poros en su lugar, por lo que el W-2 presenta el mayor daño por erosión (Fig. V.25). Después de la nitruración iónica aumenta considerablemente su dureza (308%) respecto a su valor de revenido pero es poco apreciable comparada con la dureza obtenida por temple.

El 4140 es un acero de baja aleación que mostró un comportamiento débil de acuerdo con el perfil de microdureza (Fig. V.9). Fué el segundo acero más dañado por erosión (Fig. V.26) y tuvo la segunda mayor penetración de nitrógeno, obteniendo una capa endurecida de 260 μm de espesor (Fig. V.17). Su incremento en dureza es poco considerable.

El acero 4320 es un poco más aleado y contiene menos carbono que el 4140. Su tipo de interacción es débil (Fig. V.10) y presenta capa blanca (3-5 μm) (Fig. V.18), producida por la decarburización superficial. Presentó un incremento medio (227%) en la dureza superficial y ocupa el cuarto lugar en el daño por erosión (Fig. V.17), debido fundamentalmente a la homogeneidad de la matriz.

Se esperaba que en el acero 4140 se presentara capa blanca, pues el W-2 de menor aleación, y el 4320 de mayor aleación a él la mostraron. La probable causa de la ausencia de capa blanca en el 4140 es la alta penetración del nitrógeno (segunda mayor), porque al difundirse éste evitó la saturación de la superficie.

VI.2. Conclusiones.

Se desarrolló la técnica de nitruración iónica en 8 aceros de herramienta y aleados de fabricación nacional.

De los ocho aceros probados los mejores resultados, con respecto al aumento de dureza, se encontraron en los aceros M-2 y H-13, y la mayor penetración de nitrógeno se obtuvo en los aceros W-2 y 4140.

Para obtener los mejores resultados de dureza y penetración los aleantes deben estar en baja concentración (mayor a la que tiene el acero 4320 y menor a la del M-2) y bien disueltos en la matriz del acero.

La microestructura del acero es decisiva en los resultados de la nitruración, obteniendo los mejores resultados cuando las partículas globulares (carburos) están finamente dispersas en la matriz, como fué el caso de los aceros M-2 y H-13.

Con los aceros W-2, 4140 y 4320 se observó que al aumentar el contenido de aleantes disminuye la penetración del nitrógeno y aumenta la dureza superficial, pero diferentes aleantes y sus contenidos (en el resto de los aceros tratados) pueden evitar apreciar este efecto.

VI.3. Recomendaciones para Trabajos Posteriores.

De las anteriores conclusiones se desprende la necesidad de realizar investigaciones posteriores a lo largo de las siguientes líneas:

1. Probar la nitruración de aceros con diferentes tratamientos térmicos.
2. Encontrar la dureza máxima y la mayor dispersión de carburos en la matriz después del temple.
3. Encontrar la temperatura de revenido más adecuada de acuerdo a la dureza máxima obtenida por nitruración.
4. Determinar el tiempo óptimo (máximo) de nitruración para cada acero.
5. Investigar los mecanismos y la cinética de crecimiento de los nitruros formados.
6. Caracterizar las fases que se forman en los aceros, así como la composición de la capa blanca.
7. Hacer pruebas de resistencia a la corrosión en diferentes medios.
8. Hacer pruebas mecánicas (tensión, torsión, fatiga, abrasión, etc.) en muestras nitruradas.
9. Tratar herramientas de corte y piezas de maquinaria con nitruración iónica y someterlas a trabajo, comparándolas con piezas sin tratamiento para su vida de servicio.
10. Escalar el proceso a planta piloto, cuando menos.

CAPITULO VII

B I B L I O G R A F I A

1. K. Wanke y K. Schramm, Temple del Acero, Manual para el Tratamiento Térmico de las Aleaciones de Hierro, pp. 35-235, Aguilar, 1972.
2. A.M. Guthrie y K.C. Archer, Heat Treatment of Metals, 1, 15 (1975).
3. F.H. Reinke y W.H. Gowan, Heat Treatment of Metals, 2, 39 (1978).
4. Metals Handbook, Ninth Edition, Volume 4, Heat Treating, ASM, ed., 1981.
5. G. Sayegh, Heat Treatment of Metals, 1, 5 (1980).
6. D.N.H. Trafford et al., en Heat Treatment '79, The Metals Society, ed., pp. 32-38, London, 1980.
7. A.M. Staines y T. Bell, Thin Solid Films, 86, 201 (1981).
8. T. Bell, en Proceedings Spring Review Conference, Institution of Metallurgists, ed., pp 1-19, London, 1979.
9. K.H. Jack, en Heat Treatment '73, The Metals Society, ed., pp. 39-50, London, 1975.
10. Bofors Handbook, Steel and It's Heat Treatment, K.E. Thelning, ed., pp 82-115 y 261-465, Butterworths, 1978.
11. T. Bell et al, Heat Treatment, 12, 259 (1973).
12. R. Barker y P.K. Smith, en Heat Treatment '73, The Metals Society, ed., pp 83-91, London, 1975.
13. B.J. Lighthfoot y D.H. Jack, en Heat Treatment '73, The Metals Society, ed., pp 59-65, London, 1975.
14. D.A. Dashfield, en Heat Treatment '73, The Metals Society, ed., pp 67-70, London, 1975.
15. K. Bennett et al, Heat Treatment of Metals, 4, 79 (1981).
16. I.V. Etchells, Heat Treatment of Metals, 4, 85 (1981).
17. G. Dearnaley, en Ion Implantation Metallurgy, C.M. Preece y J.K. Hirvonen, ed., pp 1-20, New York, 1980.

18. W.W. Hu et al, en Ion Implantation Metallurgy, C.M. Preece y J.K. Hirvonen, ed., pp 92-102, New York, 1980.
19. C.A. Carosella et al, en Ion Implantation Metallurgy, C.M. Preece y J.K. Hirvonen, ed., pp 103-115, New York, 1980.
20. I.L. Singer y R.N. Bolster, en Ion Implantation Metallurgy, C.M. Preece y J.K. Hirvonen, ed., pp 116-125, New York, 1980.
21. P.D. Townsend et al, Ion Implantation, Sputtering and Their Applications, pp 111-147, Academic Press, 1976.
22. R.H. Biddulp, Heat Treatment of Metals, 3, 95 (1974).
23. A.S. Borsyakov y B.S. Gol'denberg, Metal Science and Heat Treatment, 23, 33 (1981).
24. G.I. Bolyaeva et al, Metal Science and Heat Treatment, 21, 785 (1979).
25. L.S. Lyakhovich et al, Metal Science and Heat Treatment, 24, 260 (1982).
26. F.E. Gifford, Journal of Vacuum Science Technology, 10, 85 (1973).
27. E. Islas Ramos, Boronado de Metales Ferrosos, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM (1983).
28. Yu.G. Tkachenko et al, Metal Science and Heat Treatment, 21, 782 (1979).
29. V.F. Loskutov et al, Metal Science and Heat Treatment, 21, 779 (1979).
30. W. Wiesel y B. Brandt, Forschungberichte des Wirtschafts-und Verkehrsministeriums Nordrhein-wetsfalen, 267 (1956).
31. B. Edenhofer, Heat Treatment of Metals, 1, 23 (1974).
32. C.K. Jones et al, en Heat Treatment '73, The Metals Society, ed., pp 71-77, London, 1975.

33. B. Chapman, Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching, pp 1-350, John Wiley, 1980.
34. A.M. Taylor y K.M. Tookey, Metallurgia, 2, 64 (1981).
35. V. Anchev y N. Yachkov, Mashinostroene, 4, 168 (1978).
36. B. Edenhofer, Metal Progress, 3, 181 (1976).
37. C.K. Jones et al, Metal Progress, 12, 186 (1973).
38. L.I. Kuz'mich et al, Metal Science and Heat Treatment, 24, 391 (1982).
39. A.T. Sivtsev et al, Metal Science and Heat Treatment, 21, 638 (1979).
40. W.T. Chesters et al, en Heat Treatment '73, The Metals Society, ed., pp 177-185, London, 1975.
41. B. Edenhofer, en Heat Treatment '79, The Metals Society, ed., pp 52-59, London, 1980.
42. TMS-AIME, Short Course of Modern Surface Analysis, AIME, ed., Pennsylvania, 1979.
43. J.L. Albarrán Gómez et al, Erosión en Superficies Expuestas a Nitruración por Descarga Gaseosa, Reporte Técnico, pp 1-11, Instituto de Física, UNAM (1985).
44. Yu.M. Lakhtin, Metal Science and Heat Treatment, 22, 501 (1980).
45. V.N. Glushchenko et al, Metal Science and Heat Treatment, 22, 638 (1980).
46. T.J. Bewley, Heat Treatment of Metals, 1, 3 (1977).
47. V. Korotchenko y T. Bell, Heat Treatment of Metals, 4, 88 (1978).
48. T. Bell et al, IPAT 77, Conference Proceedings, pp 230-237, 1977.
49. T. Bell, Plastics and Rubber Processing, 12, 161 (1976).
50. F.I. Boley, Plasmas en el Laboratorio y en el Cosmos, pp 1-175, Reverté Mexicana, 1968.

51. G. Francis, en Handbuch der Physik, Band XXII,
Gasentladungen II, S. Flügge, ed., pp 53-208, Springer-Verlag,
Berlin, Göttingen Heidelberg, 1956.
52. M.J. Druyvestein y F.M. Penning, Reviews of Modern Physics, 12,
87 (1940).
53. R. Jones, Physics Reports, 61, 295 (1980).
54. F. González Vargas, Moldeo y Fundición, 24, 15 (1982).
55. K. Upadhaya et al, Journal of Metals, 36, 46 (1984).
56. J.F. Llewellyn, The Glow Discharge, And an Introduction to
Plasma Physics, pp 1-199, Methuen & Co. LTD, 1966.
57. A. Guthrie, Vacuum Technology, pp 253-320, John Wiley and
Sons, 1963.
58. S.H. Maron y C.F. Prutton, Principles of Physical Chemistry,
pp 133-161, The Macmillan Co., 1969.
59. I.N. Levine, Química Cuántica, pp 1-102, AC Editorial, 1977.
60. R. Berneron et al, en Heat Treatment '79, The Metals Society,
ed., pp 45-51, London, 1980.
61. D. Micha, en Memorias del Seminario Latinoamericano de
Química Cuántica de 1974, J. Keller, ed., pp 489-522,
Facultad de Química, UNAM-OEA (1980).
62. M. Hudis, Journal of Applied Physics, 44, 1489 (1973).
63. W.D. Davis y T.A. Vanderslice, Physical Review, 131, 219 (1963).
64. J.D. Cobine, Gaseous Conductors, Theory and Engineering
Applications, pp 9-303, McGraw Hill Book Co., 1941.
65. P.F. Knewstbb y A.W. Ticker, Journal of Chemical Physics, 37,
2941 (1962).
66. A.S. Korhonen et al, Thin Solid Films, 107, 387 (1983).

67. A. Matthews y D.G. Teer, *Thin Solid Films*, 80, 41 (1981).
68. A.S. Korhonen y E.H. Sirvio, *Thin Solid Films*, 96, 103 (1982).
69. ASM Comitee on Gas Carburizing, Carburizing and Carbonitriding, ASM, ed., pp 1-215, Ohio, 1977.
70. T. Bell, *Heat Treatment of Metals*, 2, 39 (1975).
71. E.C. Bain y H.W. Paxton, *Alloying Elements In Steel*, pp 238-247, ASM, 1966.
72. G. Roberts, *Metal Science*, 13, 94 (1979).
73. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, pp 121-340, Oxford University Press, 1970.
74. O. Kubashevski y C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, pp. 400-449, Pergamon Press, 1979.
75. I. Barin y O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg New York, Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf, 1973.
76. I. Barin et al, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg New York, Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf, 1977.
77. C.J. Smithells, *Metals Reference Book*, Butterworths, 1976.
78. J. Fuentes Mairena et al, *Diseño de un Laboratorio para Implantación de Iones Pesados*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM (1982).
79. Bitácora del Laboratorio de Implantación de Iones, Instituto de Física, UNAM (1984).
80. Catálogos HV 250 y HV 150, Leybold-Heraeus, 1980. Catálogo Vacuum Pumps, Owner's Manual, Sargent-Welch, 1980.
81. R. Trejo Luna, *Nitruración Iónica en Aceros*, Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, UNAM (1985).

Lecturas Complementarias.

82. I. Drăgan et al, en Heat Treatment '73, The Metals Society, ed., pp 79-82, London, 1975.
83. L. Bonello y M.A.H. Howes, en Heat Treatment '79, The Metals Society, ed., pp 39-44, London, 1980.
84. R.G. Bowes, Heat Treatment of Metals 4, 117 (1975).
85. R. Davies y C.G. Smith, Heat Treatment of Metals, 1, 3 (1978).
86. L. Kiessling, Heat Treatment of Metals, 4, 95 (1978).
87. C. Dawes et al, Heat Treatment of Metals, 1, 1 (1980).
88. G.G. Tibbetts, Journal of Applied Physics, 45, 5072 (1974).
89. A. Brokman y F.R. Tuler, Journal of Applied Physics, 52, 468 (1981).
90. D. Kumar et al, Metal Science, 17, 32 (1983).
91. S. Bohmer et al, Metal Science and Heat Treatment, 21, 761 (1979).
92. Ya.D. Kogan y G.A. Solodkin, Metal Science and Heat Treatment, 23, 246 (1981).
93. N.M. Buslovich y E.Ya. Makhtinger, Metal Science and Heat Treatment, 24, 30 (1982).
94. O.A. Bannykh et al, Metal Science and Heat Treatment, 24, 335 (1982).
95. J.R. Nicholls y K. Lawson, Metallurgia, 7, 267 (1984).
96. M. Weck y K. Schlötermann, Metallurgia, 8, 328 (1984).
97. K.H. Jack, Proceedings of the Royal Society of London A, 208, 200 (1951).
98. K.H. Jack, Proceedings of the Royal Society of London A, 208, 216 (1951).
99. E.H. Sirvio y M. Sulonen, Thin Solid Films, 96, 93 (1982).
100. G.F. Bason, Transactions of ASST, 14, 188 (1928).