



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"NITRURACION LIQUIDA"

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A N:

Alberto Ingalls Cruz

Raúl López Mendez

1 9 8 5



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.

INDICE

- CAPITULO I. I N T R O D U C C I O N
- CAPITULO II. REVISION BIBLIOGRAFICA GENERAL
 - II.1 Clasificación
 - II.2 Tratamientos termoquímicos
- CAPITULO III. NITRURACION
 - III.1 Introducción
 - III.2 Clasificación
 - III.2.1 Nitruración Gaseosa
 - III.2.2 Nitruración líquida
 - III.2.3 Nitruración por plasma
 - III.3 Nitruración líquida
 - III.3.1 Introducción
 - III.3.2 Métodos y reacciones
 - III.3.3 Propiedades obtenidas mediante la nitruración líquida.
 - III.3.3.1 Formación de capa blanca
 - III.3.3.2 Descarburización
 - III.4 Comparación entre la nitruración por gas y líquida.
- CAPITULO IV. PROPIEDADES MECANICAS
 - IV.1 Introducción
 - IV.2 Microdureza
 - IV.3 Desgaste
 - IV.4 Fatiga
 - IV.5 Corrosión
 - IV.5.1 Pasividad metálica
 - IV.6 Difracción de Rayos X.

- CAPITULO V. PARTE EXPERIMENTAL
- V.1 Introducción
 - V.2 Selección de Aceros
 - V.3 Baño de sales nitrurantes
 - V.4 Equipo utilizado para efectuar los diversos tratamientos
 - V.5 Preparación de los aceros.
 - V.6 Tratamiento Termoquímico
 - V.7 Metalografía
 - V.7.1 Microdureza
 - V.7.2 Detección de los nitruros por rayos X
 - V.8 Desgaste
 - V.9 Ensayo de Corrosión

- CAPITULO VI. RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS
- VI.1 Análisis químicos de las sales de nitruración.
 - VI.2 Metalografía
 - VI.2.1 Observación metalográfica
 - VI.2.2 Profundidad de la capa nitrurada
 - VI.2.3 Microdureza
 - VI.2.4 Rayos X
 - VI.3 Desgaste
 - VI.4 Corrosión
 - VI.4.1 Acero 1045
 - VI.4.2 Acero 9840
 - VI.4.3 Acero 304
 - VI.5 Discusión general de los experimentos de corrosión

- CAPITULO VII. CONCLUSIONES
- VII.1 Recomendaciones

GRAFICAS Y FOTOGRAFIAS

BIBLIOGRAFIA

CAPITULO I

INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

Los primeros trabajos acerca de la nitruración fueron -- realizados por el estadounidense Adolph W. Machlet en 1908 y por el alemán Adolph Fry en 1921. W.Machlet en su patente menciona la formación de una "película o capa" sobre piezas de hierro y acero, cuando son calentadas entre 500° y 1000°C, dentro de una corriente de amonio que fluye lentamente. Las características de la "película" encontrada por Machlet sobre la superficie de una pieza de hierro o acero son: gran dureza y un brillo casi plateado, después de pulirse, que se conserva durante tiempos bastante grandes (sin oxidación o corrosión) en condiciones ambientales ordinarias. Adolph Fry en su patente ampara un método de endurecimiento de aceros aleados denominado "nitrogenación", indicando que los aceros al carbono ordinarios no adquieren un gran endurecimiento cuando son sujetos a la acción de sustancias que proporcionan nitrógeno (1).

La nitruración como método de endurecimiento superficial de piezas elaboradas con hierro o acero, ha tenido gran importancia durante el desarrollo de los procesos metalúrgicos.

El presente trabajo reporta los resultados obtenidos de la

nitruación realizada en varios aceros de fabricación nacional. Las variables importantes, consideradas durante el tratamiento, fueron la composición química de los aceros y el tiempo de nitruación. En cada espécimen nitruado se realizó el estudio de las características químicas y metalográficas; así como, la medición de su dureza, microdureza superficial, desgaste y corrosión.

CAPITULO II
REVISION BIBLIOGRAFICA GENERAL

II. REVISION BIBLIOGRAFICA GENERAL.

En cualquier industria la reducción de los costos de producción es importante; por lo tanto, la conservación de sus equipos y sus materiales es de primordial importancia.

Problemas como la corrosión y el desgaste, en estos bienes, son de los más importantes a considerar durante el funcionamiento de casi cualquier industria (2). El tiempo de vida de los equipos y materiales puede prolongarse mediante la consideración de los siguientes factores:

- (a) un mejor diseño dinámico,
- (b) la selección y el uso de mejores materiales,
- (c) una buena lubricación,
- (d) el uso y manejo adecuado de los tratamientos superficiales (3).

Debido a la necesidad de usar óptimamente los bienes existentes en nuestra industria y a la falta de materiales especiales para un trabajo específico, considerando además por otro lado la actual situación industrial, los tratamientos superficiales juegan un papel preponderante dentro de la producción y desarrollo de los procesos tecnológicos en México.

II.1. CLASIFICACION

Los tratamientos superficiales para la protección contra el desgaste y la corrosión son clasificados dentro de dos grandes categorías (4):

- (a) las técnicas de recubrimiento superficial, y
- (b) los tratamientos que modifican la superficie.

El tema central de este trabajo corresponde a un proceso que modifica la superficie metálica de los materiales ferrosos, por lo que nos centraremos específicamente en esta categoría. Para mayor información sobre las técnicas de recubrimiento superficial se recomienda consulte las referencias correspondientes (5-11).

Los principales tratamientos que modifican la superficie pueden ser clasificados en dos grandes grupos (12):

- (a) los tratamientos térmicos, y
- (b) los tratamientos termoquímicos difusivos.

Dentro del primer grupo se encuentran los tratamientos térmicos conocidos como:

- endurecimiento por inducción (13-17),
- endurecimiento a la flama (13-17).

- endurecimiento por laser (18,19),
- endurecimiento por arco eléctrico (20),
- endurecimiento por un haz de electrones (21).

En el segundo grupo se encuentran:

- el carburizado (22-24),
- el carbonitrurado (22-24),
- la nitruración (22-24),
- el nitrocarburizado (22,23,25),
- el boronizado (26-30),
- el aluminizado (31,32) y
- el vanadizado (33,34).

II. 2 TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS.

Los tratamientos termoquímicos han sido definidos por el Comité de Terminología de la Federación Internacional para el Tratamiento Térmico de los Materiales como "Un tratamiento térmico en el cual la composición química de un objeto o material es intencionalmente cambiada por la difusión de uno o más elementos hacia el interior o el exterior de la superficie metálica" (35).

Estos tratamientos pueden, en principio, realizarse usando un medio difusivo sólido, líquido o gaseoso. Actualmente otras alternativas de los procesos termoquímicos son las técnicas de plasma e implantación de iones (36-45). Se ha visto en la práctica que la tecnología, la economía o las restricciones ambientales limitan el uso de algunos medios difusivos en los procesos termoquímicos.

Los tratamientos termoquímicos realizados en los aceros difunden elementos metálicos o elementos no metálicos. En los primeros podemos mencionar al boronizado, el aluminizado y al vanadizado. En los segundos se encuentran los tratamientos termoquímicos en la fase austenítica conocidos como carburizado y carbonitrurado, y los tratamientos termoquímicos realizados en la fase ferrítica llamados nitruración y nitrocarburizado.

En el carburizado las aleaciones ferrosas son calentadas hasta la zona de existencia de la fase austenítica, en contacto con un medio carburante sólido, líquido o gaseoso, con lo que se realiza la difusión de carbono dentro de los aceros a una profundidad determinada por el tiempo y la temperatura del proceso. Con este tratamiento obtenemos una zona superficial con mayor contenido de carbono. La matriz de la misma pieza al ser templada en un medio de enfriamiento conveniente y realizando en ella un revenido posterior mues-

tra gran dureza y gran tenacidad.

El carbonitrurado es un tratamiento difusivo en el que se introduce nitrógeno además de carbono en un acero, usando un medio carbonitrurante líquido o más frecuentemente, gaseoso. Las propiedades obtenidas al final del tratamiento son muy semejantes a las adquiridas por carburizados; pero, la carbonitruración proporciona mayor dureza superficial debido al nitrógeno introducido. El tratamiento de temple en un medio de poca severidad es la parte final del carbonitrurado, por lo que no existen los riesgos involucrados en un temple severo. El carbonitrurado posee el inconveniente de formar gran cantidad de austenita retenida y producir menores profundidades de las capas combinadas.

La nitruración es el tratamiento termoquímico que proporciona nitrógeno a la superficie de los materiales ferrosos, produciéndoles una elevada dureza superficial que incrementa la resistencia de la pieza frente al desgaste. Una propiedad importante que diferencia a este tratamiento de los ya mencionados es la resistencia a la corrosión obtenida en los aceros nitrurados; además, la pieza nitrurada no necesita ningún tratamiento posterior al tratamiento difusivo. La nitruración se lleva a cabo en la zona de existencia de la fase ferrítica de los aceros y se realiza comúnmente en medios nitrurantes líquidos o gaseosos.

En el nitrocarburizado se introduce simultáneamente nitró-

geno y carbono a la superficie de materiales ferrosos, dentro de la zona de existencia de la fase ferrítica (condiciones de temperatura y composición). El objetivo primordial de este tratamiento es proporcionar aceptables propiedades tribológicas en la pieza metálica.

Los tratamientos termoquímicos ferríticos tienen la característica importante de que se practican sin distorsión de las piezas metálicas y evitan las tensiones del temple martensítico.

La tabla 1 muestra las propiedades obtenidas mediante los tratamientos termoquímicos mencionados en piezas metálicas ferrosas.

TABLA 1.- PROPIEDADES DE MATERIALES FERROSOS DESPUES DEL TRATAMIENTO TERMOQUIMICO (46).

	C	C-N	N-C	N
Capacidad para soportar carga	*			*
Resistencia al desgaste adhesivo			*	*
Resistencia al desgaste abrasivo	*	*		*
Resistencia a la fatiga	*	*	*	*
Mínima distorsión durante el proceso			*	*
Proceso adecuado para variados componentes	*			*
Aplicabilidad en aceros baratos	*	*	*	
Proceso adecuado para servicio a altas temperaturas				*
Mayor dureza superficial	*	*	*	*

* Indica la existencia de la propiedad.

CAPITULO III
NITRURACION

III. NITRURACION

III. 1 INTRODUCCION

La nitruración es un tratamiento termoquímico ferrítico que consiste en la formación de nitruros en la superficie del acero. La acción endurecedora que el nitrógeno ejerce sobre el hierro y el acero fue descubierta por Fremy (47) hacia el año 1861 cuando experimentaba la acción del amoníaco sobre piezas de acero calentado a elevadas temperaturas.

Pasaron muchos años sin que este método se pudiera aplicar industrialmente con éxito, debido a la fragilidad con que quedaba la dura capa superficial de los aceros nitrurados.

Sin embargo, el tratamiento de nitruración a través de los años se desarrolló logrando con esto aplicaciones industriales que actualmente tienen gran demanda, por lo cual, creemos conveniente en este capítulo presentar una clara y concisa descripción de este proceso.

Ahora bien, puesto que el proceso de nitruración líquida fue el proceso empleado durante este trabajo, se hará mayor énfasis en él.

III.2 CLASIFICACION

III. 2. 1. NITRURACION GASEOSA

Todos los aceros se pueden nitrurar con éxito a la presión

atmosférica mediante el nitrógeno atómico procedente de la descomposición de combinaciones nitrogenadas.

El proceso de nitruración gaseosa consiste en pasar un flujo de amoníaco gaseoso sobre la pieza que se desea endurecer superficialmente a una temperatura de 510°C. A esta temperatura el amoníaco se disocia en tres etapas, de acuerdo a la siguiente reacción.



Etapas:

- (a) Disociación térmica del amoníaco,
- (b) absorción del nitrógeno por el hierro alfa para la formación de soluciones sólidas en la superficie, en el primer período de saturación y después el nitruro de hierro,
- (c) difusión del nitrógeno atómico hacia el interior de la pieza.

Al momento de la disociación, el nitrógeno que se encuentra en estado atómico, pasa a formar parte de la red cristalina del acero. Fry (49) y sus colaboradores señalan que la gran dureza de la capa nitrurada es debida a que el nitrógeno o los nitruros que se forman en el proceso originan una fuerte deformación de la red cristalina del acero situado en la zona periférica de las piezas, que es la causa directa del aumento de dureza. Es probable que el hierro actúe como portador formándose primero el nitruro de hierro que es soluble en

el hierro alfa (ferrita), el cual en estado de solución reacciona con los elementos aleantes que también se encuentran disueltos en el hierro alfa, de esa manera se forman los nitruros aleados que por ser insolubles en el hierro alfa, se precipitan inmediatamente, quedando en forma de partículas submicroscópicas muy dispersas que deforman la red y aumentan la dureza del acero.

El éxito de Fry al nitrurar a 500°C aceros aleados se debe a que en éstos existían en solución sólida elementos aleantes capaces de formar nitruros. Cuando el nitrógeno reacciona con esos elementos, se forman y precipitan nitruros de aluminio, cromo, molibdeno y vanadio. En la nitruración de aceros aleados la penetración del nitrógeno a través de la red cristalina deformada, por la presencia de los nitruros, es difícil. En cambio, en los aceros al carbón, por disolverse los nitruros de hierro en la ferrita no se deforma la red y la penetración del nitrógeno es más fácil. En la figura 1 se muestra de manera esquemática, la reacción de disolución, así como la difusión del nitrógeno de la superficie hacia el interior del acero.

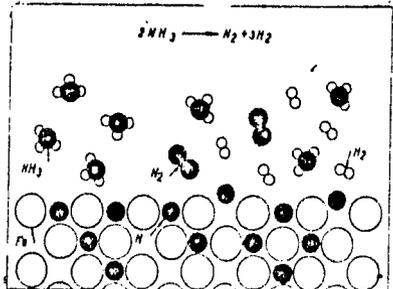


Figura 1. Reacción de disociación del amoníaco (50).

Quando se estudia el proceso de nitruración podemos hacer uso del diagrama de equilibrio de hierro - nitrógeno (figura 2). A las temperaturas de nitruración por costumbre usadas, el nitrógeno se disolverá en el hierro, pero sólo hasta una concentración de 0.1 %. Cuando el contenido de nitrógeno excede este valor, se forma el nitruro γ' cuya fórmula química es Fe_4N . Si la concentración de nitrógeno excede 6 %, el nitruro γ' , empieza a cambiar a nitruro ϵ . Por debajo de 500°C el nitruro δ empieza a formarse. El contenido de nitrógeno de esta fase es cerca de 11 % y su fórmula química es Fe_2N .

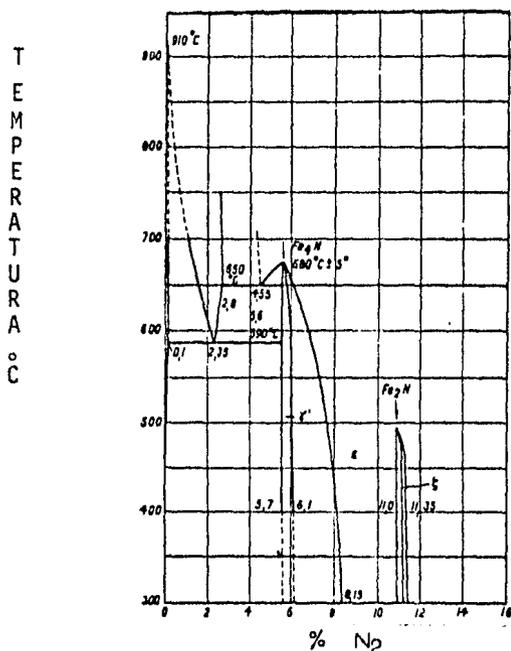


Figura 2. Diagrama de equilibrio, hierro - nitrógeno (51).

El proceso de nitruración se determina principalmente por: el tiempo de tratamiento, la temperatura, la profundidad de la capa deseada y la composición del acero.

La nitruración gaseosa es utilizada para piezas que requieren una profundidad de capa nitrurada de 0.2 a 0.7 milímetros, la nitruración es efectuada en un horno eléctrico equipado con un control preciso de temperatura.

Para operaciones de nitruración en pequeña escala puede utilizarse una mufla convencional con una caja de nitruración separada. La caja usada en los hornos mufla debe tener una tapa que cierre bien, para tal operación, se utiliza una lámina de aluminio o tela de asbesto para que selle perfectamente; es posible utilizar materiales a base de Ni-Cr, el Inconel, o aleaciones semejantes. El acero al cromo-níquel (Cr 25 % - Ni 20 %) resulta bastante conveniente para la construcción de estas cajas.

El gas generalmente contiene una pequeña cantidad de vapor de agua la cual debe ser removida antes de que el gas sea introducido a la caja de nitruración, de otra forma el vapor de agua puede causar oxidación (formación de hollín) de las partes nitruradas. El contenido del gas que se alimenta debe ser revisado constantemente. Cuando el proceso ha finalizado la caja de nitruración se saca del horno mufla sin que el flujo de gas sea interrumpido hasta que la temperatu-

ra haya descendido a 200 °C, entonces se interrumpe el flujo de gas y se introduce una corriente de aire comprimido para retirar los restos del amoníaco que pudieran haber quedado. Al abrir la caja de nitruración se observa que las piezas exhiben una coloración que va de gris mate hasta azul púrpura, lo cual se debe a la presencia de oxígeno en el sistema.

Las aplicaciones y ventajas de la nitruración en gas se pueden resumir de la siguiente manera (53):

- (1) La elevada dureza superficial de la pieza nitrurada proporciona una gran resistencia al desgaste.
- (2) El nitrógeno produce un aumento de la resistencia a la fatiga e insensibiliza la superficie del material frente a los efectos de entalle y a la corrosión.
- (3) La nitruración en gas permite el endurecimiento parcial de piezas de casi cualquier forma, mediante el empleo de capas protectoras.
- (4) La nitruración se realiza prácticamente sin distorsión alguna de las piezas.
- (5) A medida que incrementamos la temperatura de trabajo decrece la dureza, pero se incrementa la profundidad de la capa.

III. 2.2. NITRURACION LIQUIDA.

El proceso de nitruración líquida consiste en una mezcla de sales de cianuro de sodio y otros compuestos alcalinoterreos.

La composición más usada para un tratamiento termoquímico es del tipo de 60 a 70 % (en peso) de cianuro de sodio y de 30 a 40 % de cianuro de potasio (54).

El tiempo del proceso es de algunas horas en total, a una temperatura de 575°C. La pieza se sumerge en el baño por un período que va de 5 minutos a cuatro horas, dependiendo esto de la composición del material y la profundidad de la capa deseada.

Durante el tiempo que la pieza está sumergida en el baño, se inyecta aire desde la superficie hacia el interior de éste; permitiendo con ello la renovación de las sales que intervienen en el proceso. El compuesto activo de la nitruración es el cianato de sodio, NaCNO (55), que se obtiene por la oxidación del cianuro de sodio, NaCN .

Al terminar el tiempo del tratamiento se retiran las piezas del baño y se procede a su limpieza. El proceso se aplica a piezas de naves espaciales, engranes de maquinaria textiles, flechas para bombas y es posible su aplicación de aleaciones no ferrosas como aluminio extruído. Este proceso da características de antidesgaste y proporciona una fina capa de alta dureza en la superficie. También el proceso resulta recomendable en el caso de que se desee propiedades de resistencia a la fatiga como lo requerido para cigueñales.

La nitruración por plasma (56,57) se puede utilizar en tratamientos de reconocido, normalizado, endurecido y sinterizado de materiales. El proceso de nitruración por plasma, implica adición por un mecanismo de difusión de nitrógeno a la superficie de una pieza de acero por medio de una descarga eléctrica.

Una característica sobresaliente de este proceso es la homogeneidad de la nitruración, obtenida en toda la superficie e independientemente del perfil de la pieza, la nitruración será homogénea. Los parámetros más importantes para un buen control de este proceso son: el voltaje, la densidad de corriente y la temperatura catódica. Los componentes que sean tratados se colocarán en el interior de un horno en el cual se hará una descarga catódica con potencial que va de 400 a 1000 volts, con respecto a la pared del horno que actúa como ánodo del circuito. El proceso se realiza a reducidas presiones que varían de 0.1 a 10 torrs.. Al realizarse la descarga eléctrica en el inicio del proceso, inmediatamente se forman nitrógeno e hidrógeno libres, en el espacio que rodea a la pieza aparece una luminiscencia producto del plasma. La nitruración con plasma está asociada a grandes densidades de corriente, del orden de 0.5×10^{-3} a 3.0×10^{-3} A/cm².

Después del tiempo necesario para la profundidad de capa deseada, el material es enfriado lentamente hasta la temperatura ambiente.

Los problemas (58) que enfrenta este proceso son: el mantener estable la descarga y el peligro de deteriorar la pieza con el arco eléctrico formado.

El proceso tiene como ventaja una reducción de tiempo en el tratamiento de hasta 50 % con respecto a la nitruración gaseosa, esto es válido de manera especial para capas de una profundidad de más de 0.3 milímetros.

El espesor de capa que puede obtenerse varía de 0 a 8 μm resultando capas sumamente adherentes y con propiedades lubricantes. No existe la necesidad de limpiar las piezas al término del proceso; con la técnica del plasma se elimina la pasividad de algunos elementos químicos haciendo posible la nitruración de aceros inoxidables (59).

La nitruración por plasma se puede llevar a cabo a temperaturas menores de 400°C , debido al control de la presión de trabajo. Además de las ventajas enunciadas anteriormente, existen más ventajas con respecto a la nitruración gaseosa, como por ejemplo:

- (1) La energía térmica no se disipa en las paredes del horno.
- (2) El costo del mantenimiento del equipo es mucho menor.

(3) Es posible nitrurar piezas de grandes dimensiones y de complicada configuración.

(4) No existen peligros ambientales.

Algunas de las desventajas que se presentan en este proceso podrían ser (60):

(1) El alto costo del equipo, inicialmente.

(2) La necesidad de un equipo de protección eléctrica.

(3) No es posible aplicar el método a piezas de diferentes dimensiones simultáneamente.

III. 3 NITRURACION LIQUIDA

III. 3. 1. INTRODUCCION.

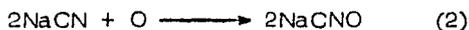
La nitruración del acero en un baño líquido es casi tan viejo como el original método de nitruración por gas. Las mezclas de sales usadas contenían 60 a 70 % en peso de NaCN y 30 a 40 % en peso de cianuro de potasio, KCN. Además de algún porcentaje de carbonatos y cianatos de sodio. Hasta la mitad de los años 50' as, los baños de sales se utilizaban en pequeñas escalas y cortos períodos (10 a 30 minutos).

Durante la última década el proceso ha sufrido modificaciones en la composición del baño (61) y se ha inyectado aire en él (62). También se han realizado ensayos con crisoles, de aleaciones de titanio, con lo cual se evita que las sales reaccionen con el material que las contiene.

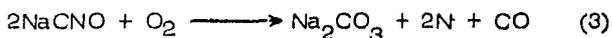
III. 3. 2. METODOS Y REACCIONES.

El método más moderno que ha sido desarrollado por DEGUSSA es el llamado proceso TUFFTRIDE (63,65), otros procesos también desarrollados son: el proceso SULFINUZ (66,67) y, el proceso NOSKUFF (68). El proceso TUFFTRIDE requiere de una operación de precalentamiento de la pieza a tratar, a 420°C, después la pieza se traslada al baño de sales fundidas, que posee una temperatura de 570°C, la pieza se sumerge en el baño por un período que va de 5 minutos a 4 horas, dependiendo esto de la composición del material.

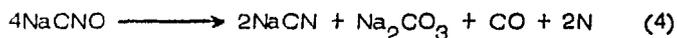
Durante el tiempo que la pieza está sumergida en el baño se inyecta aire desde la superficie hacia el interior de éste, la operación causa la agitación del baño permitiendo con ello la renovación de las sales que intervienen en el proceso. El compuesto activo de la nitruración es el cianato de sodio (NaCNO), que se obtiene por la oxidación del cianuro de sodio (NaCN).



Los cianatos de sodio o potasio formados (reacción 2), pueden formar carbonatos sódicos por la oxidación posterior (reacción 3).

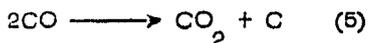


o por descomposición térmica (reacción 4).



De acuerdo con el equilibrio de Boudouard se forman dióxido de carbono (reacción 5), a partir del monóxido formado en la

reacción 4.



con preferencia de izquierda a derecha.

y el CO_2 formado en la reacción 5, reacciona a su vez con el cianuro formado en la reacción 4, para formar cianato de sodio o potasio en la reacción 6.



El nitrógeno de la reacción 4 en estado nascente se difunde más fácilmente a través de la superficie de la pieza y forma nitruros con el hierro y/o con los elementos de aleación. A pesar de su estabilidad, los baños de nitruración deben comprobarse periódicamente determinando por análisis químico sus contenidos de cianuro y cianato (69).

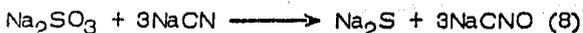
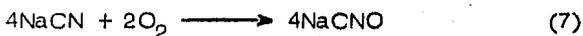
El enriquecimiento en carbonato de sodio hace aumentar naturalmente el punto de fusión del baño. Si éste no se ha sobrecalentado, puede realizarse la observación cuando se pone fuera de servicio el baño determinando la temperatura a la que cristalizan las primeras sales. Si el punto de fusión se mantiene al rededor de los 400°C se puede seguir usando. La nitruración en el baño de sales puede realizarse en cualquier horno cuya temperatura se puede regular exactamente entre los 500° y 600°C . En la mayoría de los casos las piezas se introducen directamente al baño, pero, es recomendable un precalentamiento a 400°C , la temperatura normal de nitruración, de 570°C , debe mantenerse exacta y el tiempo

de nitruración oscila entre 1 y 4 horas, y las piezas se enfrían después de la nitruración en aire quieto; actuando la película de sal adherida como protectora contra la corrosión.

Las piezas nitruradas, una vez enfriadas, se lavan en agua pura, las sales de nitruración son muy solubles en agua y la limpieza no presenta dificultades. El proceso de nitruración en baño de sales se aplica a piezas de naves espaciales, engranes de maquinaria textil, flechas para bomba y es posible su aplicación en aleaciones no ferrosas.

Este proceso da características de antidesgaste y proporciona una fina capa de alta dureza en la superficie, el proceso también resulta recomendable en el caso de que se deseen propiedades de resistencia a la fatiga, como lo requieren los ciguerñales (70).

El tratamiento "SULFINUZ" es otra variedad de la nitruración líquida. En este proceso el constituyente activo del baño aparte del NaCN y del NaCNO es el sulfuro de sodio (Na_2S). Durante la nitruración convencional, en el baño de sales, el nitrógeno y el carbono son absorbidos por la superficie del acero. Durante el tratamiento SULFINIZ el azufre está presente y esto aumenta aún más la propiedad de antifricción de la capa nitrurada.



El tratamiento NOSKUFF es otra variación de la nitruración en baño de sales; en este proceso el constituyente activo del baño es la temperatura de trabajo, la cual es incrementada. Elevando la temperatura en la nitruración líquida aumenta la velocidad de difusión formándose la zona de combinación más rápidamente. Aparentemente la temperatura de trabajo para este tipo de procesos es del orden de 725°C sin embargo, nunca se han usado en este rango.

El incremento en la temperatura de trabajo da como resultado una pérdida de dureza en el material tratado, pero gracias a la microestructura desarrollada y a la formación de la zona de combinación se contrarresta esta pérdida de dureza.

Cuando hay un incremento en la temperatura casi siempre los costos se incrementan, por lo tanto, no se ha desarrollado la aplicación industrial a gran escala.

III. 3.3. PROPIEDADES OBTENIDAS MEDIANTE LA NITRURACION LIQUIDA.

Las propiedades que proporciona este tratamiento de nitruración líquida en un acero se pueden enumerar de la siguiente manera

(71,72):

- (1) Alta dureza superficial y resistencia al desgaste
- (2) Gran resistencia a perder dureza por altas temperaturas
- (3) Gran resistencia a la fatiga
- (4) Mejora la resistencia a la corrosión
- (5) Gran estabilidad dimensional

III. 3. 3.1. FORMACION DE CAPA BLANCA

La desventaja principal del tratamiento de nitruración es la formación de la capa blanca (73,74).

Esta es una fina capa superficial compuesta por nitruros γ y ϵ . Al aumentar la densidad de la capa blanca el nitrógeno difunde hacia el interior del acero. Dicha capa es sumamente dura, como resultado de su composición, y por lo tanto sumamente frágil.

Los elementos como el aluminio, el cromo y el molibdeno son formadores de nitruros. El carbón junto con el nitrógeno son capaces de formar carbonitruros, los cuales se pueden aumentar al incorporar carbón y nitrógeno. La profundidad de la nitruración disminuye al aumentar los elementos de aleación, también la resistencia a la corrosión, es una función de la profundidad de la capa blanca.

El doctor Fry (75), estudiando con ayuda del microscopio la capa periférica de las piezas nitruradas, vió que, en general, está formada por dos capas de aspecto diferente; una exterior blanca muy delgada y muy frágil, cuyo espesor puede variar de 0.05 a 0.005 milímetros y otra interior de mayor espesor, oscura, que es la verdaderamente importante.

III. 3. 2. DESCARBURIZACION.

La presencia de ferrita en la superficie de las piezas nitruradas impide que la nitruración se haga en buenas condiciones.

La presencia de ferrita puede ser debida a diferentes causas.

La más frecuente es la descarburización de las piezas o barras durante la forja o laminación, o durante los tratamientos térmicos o recocidos preliminares.

Otra causa de la presencia de la ferrita superficial puede ser el temple imperfecto del material antes de la nitruración, cuando no se ha llegado a la austenización completa o también por la descarburización en el calentamiento del temple. Los mejores resultados se obtienen cuando la nitruración se hace sobre martensita revenida; en cambio, en estructuras mixtas de ferrita y perlita o ferrita y sorbita, etcétera, la capa formada es frágil.

Finalmente los aceros pueden descarburarse también durante el proceso de nitruración, esta descarburización superficial de las piezas es la causa de que en las zonas cercanas a la superficie de las piezas no se obtenga la máxima dureza. Encontrándose ésta un poco más al interior donde la acción del carbono y del nitrógeno se refuerzan una a otra.

III. 3.4. COMPARACION ENTRE LA NITRURACION POR GAS Y LIQUIDA

Hasta ahora hemos descrito la nitruración por gas y por un medio líquido sin hacer ninguna comparación directa entre estos métodos.

Los conceptos que usualmente se utilizan para comparar ambos

métodos son los siguientes (76):

- (a) La nitruración por gas requiere 12 a 20 horas mientras que la nitruración líquida requiere de una a cuatro horas
- (b) La nitruración por gas fragiliza el acero, pero esto no es el caso de la nitruración líquida. La razón por la cual el acero se fragiliza durante la nitruración por gas es la presencia del nitruro γ' el cual no está presente después de la nitruración líquida.
- (c) La limpieza de la pieza en el tratamiento de nitruración gaseosa proporciona una capa nitrurada completamente homogénea. En el proceso de nitruración líquida sucede que la mezcla nitrurante tiende a la heterogeneidad, debido a imperfecciones de la capa o a la acumulación de sales en algún punto del baño.
- (d) Las piezas en un medio líquido deben ser tratadas posteriormente con la finalidad de eliminar las adherencias impregnadas al término del proceso.
- (e) Con respecto al cambio dimensional ambos procesos presentan características muy semejantes y por lo tanto resultan igualmente convenientes.
- (f) El proceso líquido produce una mayor cantidad de nitruros que en casos críticos resultan más convenientes para aumentar la resistencia al desgaste.
- (g) Como resultado de un rápido enfriamiento al término de

una nitruración líquida (temple en agua o aceite), la tenacidad resulta ser menor que en el caso de nitruración gaseosa, donde el enfriamiento es al aire.

Lo anterior muestra que el tiempo más corto de tratamiento y los resultados en costos son más bajos en el proceso de nitruración líquida sobre el proceso de nitruración gaseosa.

CAPITULO IV
PROPIEDADES MECANICAS

IV. PROPIEDADES MECANICAS.

IV. 1. INTRODUCCION

La finalidad práctica de los tratamientos termoquímicos es modificar las propiedades mecánicas y superficiales de los aceros. Mencionamos en la introducción que el desgaste y la corrosión de los materiales y equipos de trabajo son dos de los factores primordiales considerados en el funcionamiento de cualquier industria de transformación; entonces, la principal función del tratamiento termoquímico conocido como nitruración será aumentar la resistencia de los materiales metálicos en estas propiedades.

IV. 2. MICRODUREZA (77).

En general, la dureza implica la resistencia de los materiales a deformarse. En los metales esta propiedad es una medida de su resistencia a la deformación plástica.

Existen tres tipos de dureza dependiendo de la manera en que se lleva a cabo la medición de ésta:

- (a) dureza por rayado, de primaria utilidad en minerología,
- (b) dureza dinámica, donde un indentador es dejado caer sobre la superficie metálica expresándose como la energía de impacto, y
- (c) dureza por penetración, expresada como la resistencia de los materiales a ser penetrados y que tiene mayor interés para los metalurgistas.

Existen casos en que es necesaria la medición de dureza en zonas muy pequeñas; por ejemplo, para obtener el perfil de

durezas de una superficie carburizada o nitrurada, o en la determinación de la dureza de un constituyente individual en alguna microestructura.

El desarrollo del penetrador knoop y la introducción del ensayo TUKON para la aplicación controlada de cargas menores de 25 g generaron la rutina de laboratorio en la determinación de microdurezas.

El penetrador knoop es un diamante de forma piramidal que produce una impresión con dos diagonales, una de ellas mayor que la otra en una relación 7:1. Entonces el número de dureza knoop se define como la carga aplicada dividida por el área aparente proyectada en la penetración:

$$KHN = \frac{P}{A_p} = \frac{P}{L^2 C} \quad (1)$$

donde:

P = carga aplicada, kg

A_p = área aparente proyectada de la penetración, mm²

L = longitud de la diagonal mayor, mm

C = constante para cada penetrador proporcionada por el fabricante

En los ensayos de microdureza las cargas ligeras inducen a una ejecución muy cuidadosa.

Con muy pequeñas penetraciones, por cargas ligeras, el error en la localización de los extremos de las diagonales es muy grande. Además, para cargas menores, la recuperación elás-

tica posterior a la descarga del material es apreciable; por lo que, estos dos factores influyen incrementando grandemente las lecturas de dureza.

Si las correcciones adecuadas a la recuperación elástica son realizadas y se lleva a cabo la exacta medición de las diagonales, el número de dureza knoop es constante con cargas menores de 100 g (78).

Es sabido que un acero al ser nitrurado termoquímicamente endurece en la superficie como resultado de la interacción entre los elementos aleantes sustitucionales y el nitrógeno intersticial (79), así lo muestran algunos de los trabajos realizados.

IV. 3. DESGASTE (80,81).

El desgaste puede ser definido como el desplazamiento indeseado de material fuera de la superficie de un sólido.

El desgaste toma diferentes formas dependiendo de la topografía superficial, condiciones de contacto y medio ambiente; pero, generalmente se pueden considerar dos tipos principales:

(1) desgaste mecánico, y

(2) desgaste químico

El desgaste mecánico involucra procesos de fricción, abrasión y fatiga. El desgaste químico se desarrolla por el a-

taque superficial de compuestos "reactivos" produciendo la ruptura y desprendimiento de los productos de reacción. Cuando las superficies metálicas están en contacto, el área real de contacto es mucho menor que el área "aparente", y esta área real no es sino un número de pequeñas áreas o-
puestas (asperezas) de nivel microscópico.

Al presionar un cuerpo sobre otro, la tensión en estas pequeñas áreas es muy grande y el material se deforma hasta que las áreas en su deformación se transforman a una mayor que soporta la carga aplicada.

Si se efectuara movimiento entre las superficies en contacto, la elevada temperatura que se produce en las zonas deformadas (por la transformación del trabajo mecánico en calor) causa variaciones cristalinas microlocalizadas, con la posible fusión de uno de los metales generándose microsol-
daduras entre ellos. Durante el movimiento, las microsol-
daduras son rotas en sus zonas de menor resistencia, generalmente en los lugares cercanos al material suave, causando el arrastre de pequeñas cantidades de material blando hacia el material duro.

Este transporte de material menos duro hacia la superficie metálica de mayor dureza, es continuo y deteriora la superficie del metal suave. Con el paso del tiempo tal vez sea posible que la presión sólo sea llevada a cabo entre super-

ficies de metal suave.

Si las soldaduras en la zona de contacto son más frágiles que el metal blando, se desgarrarán durante el movimiento y no habrá transporte de un metal sobre otro ocasionando un débil deterioro de las superficies.

El tipo de desgaste descrito, es el denominado mecánico y es de interés primario en este trabajo.

IV. 4. FATIGA (82)

Un metal sujeto a tensiones repetitivas o fluctuantes fallará en una carga menor que la requerida para causarle fractura, cuando se lleva a cabo la aplicación de ésta en forma simple.

Las fallas que ocurren bajo condiciones dinámicas de carga son denominadas fallas por fatiga.

Tres son los factores básicos que en conjunto causan la fatiga de un metal:

- (a) la aplicación de tensiones suficientemente altas,
- (b) variación o fluctuación en la aplicación de la tensión, y
- (c) el número de ciclos en la aplicación del esfuerzo

Existen otras variables que influyen en menor grado en las fallas por fatiga, por ejemplo, la concentración de tensiones en algún punto en el material, la corrosión del material, la temperatura del sólido, la sobrecarga de esfuerzos aplicados, la es-

estructura metalúrgica, las tensiones residuales existentes y las tensiones combinadas.

En escala macroscópica, las características mostradas por una superficie fracturada por fatiga son: la dirección de la fractura es normal a la dirección de la tensión o esfuerzo principal, la fractura es aparentemente frágil, no se muestra deformación sobre la superficie formada e inicialmente esta falla ocurre en las regiones de alta concentración de tensiones, tales como esquinas, inclusiones y cavidades.

Estudios detallados sobre los cambios estructurales básicos ocurridos cuando un metal es sujeto a esfuerzos cíclicos han encontrado que la fatiga puede dividirse en las siguientes etapas:

- (1) iniciación de la grieta,
- (2) crecimiento de la grieta (banda de deslizamiento)
- (3) crecimiento de la grieta en planos de gran esfuerzo tensil
- (4) fractura dúctil final, en esta última etapa las grietas alcanzan gran longitud; así que, la sección transversal restante no puede soportar la carga aplicada y el material se rompe

Para muchos tipos comunes de carga como la torsión y la flexión, el máximo esfuerzo se encuentra en la superficie así que es lógico que la falla por fatiga se inicie ahí. Además, existe amplia evidencia de que las propiedades respecto a la fatiga son muy sensibles a las condiciones superficiales de la pieza metálica.

En general, los factores que afectan la superficie de un espécimen de fatiga son:

- (a) la rugosidad de la superficie,
- (b) variaciones en la resistencia a la fatiga, sobre la superficie metálica
- (c) tensiones residuales, en la superficie, y
- (d) la oxidación y corrosión superficial

Ya que las fallas por fatiga dependen de las condiciones superficiales de la pieza metálica, algún cambio en la resistencia de su superficie alterará significativamente sus propiedades respecto a la fatiga.

Grandes incrementos en las propiedades contra la fatiga resultan de la formación de superficies duras y resistentes, como las encontradas en los aceros debido a la carburización o a la nitruración. La efectividad del carburizado o del nitrurado contra la fatiga es mayor en los aceros que poseen grandes gradientes de tensión residual.

IV. 5 CORROSION (83,84)

La destrucción que sufren los metales al ser atacados por los más diversos agentes químicos encontrados en su medio ambiente es denominada corrosión.

Prácticamente, cualquier medio ambiente es corrosivo en algún grado.

En algunos casos los productos de la corrosión se muestran en forma de una película fina adherida a la superficie metálica que puede dificultar o impedir la continuación de la acción corrosiva. En otros casos, los productos de la corrosión forman una capa porosa de mayor espesor que no ofrece ninguna protección a la acción corrosiva del medio circundante.

La corrosión ha sido clasificada de muy diversas formas. Una de ellas la divide en corrosión a baja temperatura y en corrosión a alta temperatura. Otra la separa en corrosión por combinación directa, llamada comúnmente oxidación y, en corrosión electroquímica. Y alguna otra clasificación establece la corrosión húmeda y la corrosión seca.

Una manera útil de poder definir los tipos de corrosión es la forma de su presentación sobre las piezas corroídas. Así tendremos:

- (a) corrosión uniforme,
- (b) corrosión galvánica,
- (c) corrosión por agrietado,
- (d) corrosión por picado,
- (e) corrosión intergranular,
- (f) corrosión selectiva,
- (g) corrosión por erosión, y
- (h) corrosión por tensión.

Por lo ya citado, podemos asegurar que la corrosión es un fenómeno complejo que depende principalmente de las características del medio que envuelve a la pieza metálica considerada, y de las características físicas y químicas de la pieza metálica en cuestión.

Algunos de los métodos utilizados en la prevención de la corrosión son:

- (1) la utilización de materiales de alta pureza
- (2) la presencia de elementos característicos de aleación en una pieza metálica
- (3) el empleo de tratamientos térmicos especiales
- (4) el diseño adecuado de las piezas metálicas
- (5) la protección catódica
- (6) los recubrimientos superficiales y;
- (7) el uso de inhibidores.

Estos métodos no son mencionados en un orden preferencial y tendrán mayor importancia, unos con respecto a otros, dependiendo de las condiciones existentes en la utilización de la pieza metálica.

IV. 5. 1. PASIVIDAD METALICA (85)

Es un fenómeno interesante, difícil de definir y de sumo interés para los Ingenieros en corrosión. Se refiere a la pérdida de la reactividad química (habilidad de combinarse quí-

micamente) experimentada por ciertos metales y aleaciones bajo condiciones ambientales particulares. Esto es, algunos metales y aleaciones se vuelven químicamente inertes comportándose como un metal noble.

Los materiales más susceptibles a presentar pasividad son: el hierro, el níquel, el cromo, el titanio, el silicio (un no metal), y las aleaciones que contienen estos metales.

La pasividad puede ser cuantitativamente descrita por la caracterización del comportamiento de los metales que muestran este efecto.

Consideremos que tenemos un metal dentro de una solución ácida libre de aire con un poder oxidante A y una velocidad de corrosión correspondiente a este valor de poder oxidante. Si el poder de oxidación de esta solución es incrementado la velocidad de corrosión del metal se incrementará rápidamente. Este incremento en la velocidad de corrosión es exponencial y al ser graficada en una escala semilogarítmica (velocidad de corrosión vs. poder oxidante) se encuentra la gráfica en una línea recta.

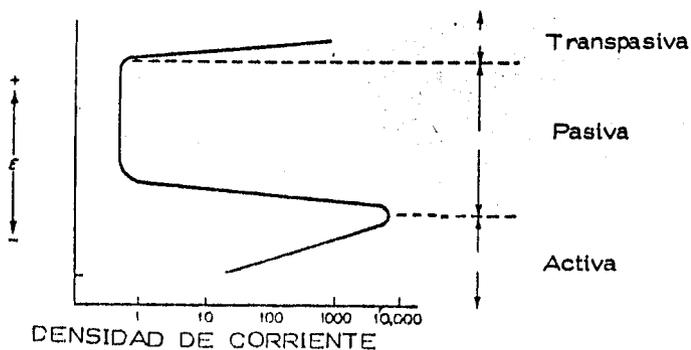


Figura 3. Comportamiento típico de un metal que presenta pasividad (86)

El comportamiento de este metal o aleación es dividido en tres regiones: región activa, región pasiva y región transpasiva. En la región activa el comportamiento del metal es idéntico al de un metal que no presenta pasividad, ligeros incrementos en el poder oxidante de la solución causan grandes incrementos en la velocidad de corrosión.

Si el poder oxidante continúa incrementándose, la velocidad de corrosión muestra una súbita disminución. El valor del oxidante correspondiente muestra el inicio de la región pasiva. Incrementos adicionales en el poder oxidante de la solución produce pequeños o ningún cambio en la velocidad de corrosión del metal, esta región representa a la mínima velocidad de corrosión.

Finalmente, a muy altos valores de poder oxidante, la velocidad de corrosión vuelve a incrementarse, alcanzándose la región denominada transpasiva.

En resumen, los metales o aleaciones metálicas que poseen una transición activa-pasiva son pasivos o muy resistentes a la corrosión en medios oxidantes con poder de oxidación que varía de grado moderado a fuerte. Pero, bajo extremas condiciones de oxidación estos materiales pierden sus propiedades de resistencia corrosiva.

IV. 6 DIFRACCION DE RAYOS X

En vista de que los rayos X son ondas electromagnéticas de

la misma naturaleza que la de la luz, pueden difractarse en forma similar. La ecuación empleada para la difracción efectuada por una rejilla también puede aplicarse a los rayos X:

$$n \lambda = d \operatorname{sen} \theta \quad (2)$$

En este caso, sin embargo, la longitud de onda es menor 1000 o más veces de modo que para obtener valores razonables para " θ " el espacio de la rejilla "d" debe ser también más pequeño en una proporción similar. Debido a que las ondas que se reflejan en planos sucesivos del cristal deben pasar dos veces por el espacio entre los planos, la ecuación anterior se convierte en la ecuación de Bragg (81):

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (3)$$

en donde "d" es ahora la distancia entre dos planos adyacentes del cristal.

La difracción de rayos X es de gran importancia analítica, ya que se aplica al estudio del material cristalino que produce la difracción.

No hay dos sustancias químicas en forma de cristales, cuyos espacios entre los planos sean idénticos en todas las direcciones análogas por lo que un estudio completo en el cual una muestra asumiera todas las posiciones angulares posibles en la trayectoria de los rayos X daría un resultado único para cada sustancia.

La difracción por rayos X sirve principalmente para la identificación de los compuestos cristalinos que se observarán como tales, sólomente si se encuentran libres y en estado cristalino. Esto contrasta claramente con la absorción de rayos X y con la espectroscopía de emisión.

Por ejemplo, cada óxido de hierro da su propio patrón, en consecuencia la aparición de un cierto patrón prueba la presencia de aquél compuesto particular en el material que se está examinando.

La potencia de un rayo difractado depende de la continuidad del material cristalino presente en la muestra. Por lo tanto es posible obtener una determinación cuantitativa de las cantidades relativas de los componentes de una mezcla de sólidos.

En la figura 4 se observa un espectro de formación para diferentes nitruros de hierro, generalmente aceptados como estables en la superficie.

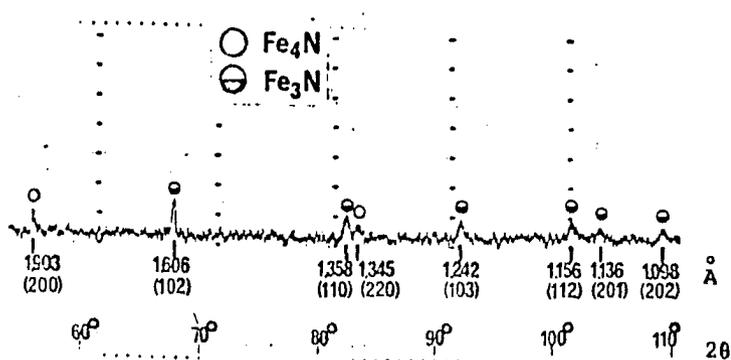


Figura 4. Espectro de formación de nitruros de hierro estables en la superficie (88).

CAPITULO V
PARTE EXPERIMENTAL

V. PARTE EXPERIMENTAL

V. I. INTRODUCCION

¿Por qué nitruración líquida?

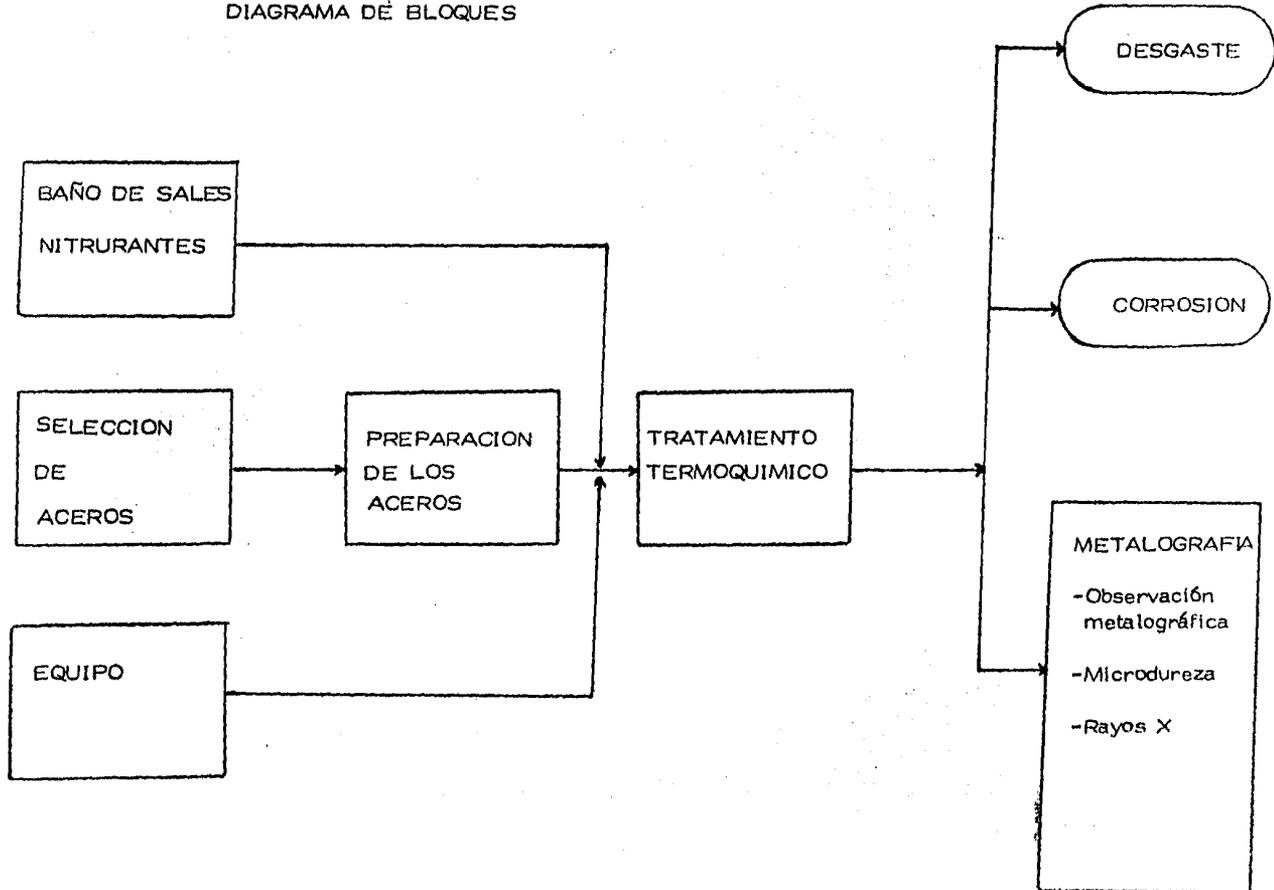
Las siguientes razones son el argumento que nos llevaron a realizar la nitruración en un medio líquido.

- (1) Iniciar el trabajo experimental acerca de los tratamientos termoquímicos, utilizando un medio difusivo líquido. Como primer paso el estudio experimental de los tratamientos termoquímicos en el Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química.
- (2) Utilizar aceros de bajo costo, para la práctica experimental.
- (3) El tratamiento termoquímico de nitruración líquida es más económico y más fácil de realizar que sus correspondientes variantes, nitruración gaseosa o sólida.
- (4) La disponibilidad del equipo necesario para la realización experimental del tratamiento.

Siendo ésta última la de mayor influencia en la decisión tomada.

El siguiente diagrama de bloque muestra las diferentes etapas que constituyen la parte experimental.

DIAGRAMA DE BLOQUES



V. 2. SELECCION DE ACEROS.

Los aceros que seleccionamos para realizar este trabajo fueron los clasificados por AISI 1045, 8620, 9840, 4140 y 304. La tabla 2 muestra los resultados del análisis químico practicado en estos aceros por la Cía. Ferrinox, S. A., en Córdoba, Veracruz. Se logra apreciar en ellos una variedad de composición química, mostrándonos aceros al carbón, de media aleación y un inoxidable.

Tabla 2. Composición química de los aceros utilizados en este trabajo (adquiridos en la Cía. Aceros Fortuna, S. A.).

AISI	1045	8620	9840	4140	304
%C	0.54	0.27	0.46	0.44	0.073
%S	0.022	0.016	0.027	0.029	0.03
%P	0.029	0.031	0.037	0.023	0.026
%Mn	0.39	1.02	1.00	1.11	0.72
%Si	0.24	0.37	0.28	0.27	0.87
%Cr	0.10	0.55	0.88	1.06	17.7
%Ni	0.045	0.55	1.04	0.14	8.3
%Cu	0.013	0.11	0.07	0.16	0.07
%Mo	0.014	0.22	0.21	0.14	0.03
%V	0.011	0.022			0.029
%Al	0.007	0.07	0.12	0.036	0.013

V.3. BAÑO DE SALES NITRURANTE

La mezcla de sales usada en el tratamiento de nitruración es comercialmente conocida como LIQUID HEAT 720 y es distribuida por Industrias Químicas Monterrey, S. A..

Las características proporcionadas por el fabricante muestran que este baño salino prolonga la vida útil de los aceros de herramienta de 100 a 300 % usualmente, lográndose penetraciones de 0.127 mm, después de una hora de nitruración.

El contenido de cianuros dentro del baño nitrurante debe mantenerse entre 18 y 20 % (en peso) por remplazo y/o adición de mezcla nueva.

Características físicas.

Temperatura de fusión	410°C	
Temperatura de trabajo	510° a 760°C	
Calor específico en la temperatura de trabajo		0.28
Densidad específica en la temperatura de trabajo		1.83

V.4 EQUIPO UTILIZADO PARA EFECTUAR LOS DIVERSOS TRATAMIENTOS

- (a) 2 hornos de crisol, cada uno con su respectivo control de temperatura (fotografía 1)
- (b) 1 crisol de acero inoxidable AISI 316 conteniendo sales neutras de calentamiento (diámetro interior

105 mm, altura interior 200 mm y espesor de pared 8 mm).

- (c) 1 crisol de acero inoxidable AISI 316, el cual contenía la sal de nitruración (diámetro interior 105 mm, altura interior 200 mm y espesor de pared 4 mm).

V. 5. PREPARACION DE LOS ACEROS.

De los aceros seleccionados se utilizaron especímenes de 12,5 mm de diámetro y 500 mm de longitud; cada uno de éstos austenizado en un baño de sales neutras para posteriormente templarse en agua, (excepto el acero AISI 304). El revenido de cada espécimen se realizó a 550°C durante dos horas.

El acabado superficial, previo a la nitruración de cada acero, consistió del desbaste con lija 600, el lavado con detergente y un enjuague final con alcohol etílico.

Los aceros al carbón y de media aleación, sin descarbonización y con la descarbonización encontrada en su condición de llegada (directamente de compra), fueron nitrurados por separado.

V. 6 TRATAMIENTO TERMOQUIMICO

Para efectuar el tratamiento termoquímico, la mezcla de sales fundida fue envejecida a 520°C durante ocho horas. Los tiempos de nitruración para cada acero fueron de 1, 2, 4, 6 y 8 horas a 520°C. Después de ser cumplido el tiempo de tratamiento, las piezas nitruradas fueron enfriadas en agua.

V. 7. METALOGRAFIA

La preparación metalográfica de los especímenes tratados se realizó siguiendo los pasos característicos del montaje en caliente con bakelita.

Posteriormente, los especímenes embebidos en bakelita fueron desbastados y pulidos. En el último caso, con alúmina de $0.05 \mu\text{m}$ y agua como medio de transporte sobre una superficie suave (paño afelpado). El revelado químico de los especímenes se llevó a cabo con Nital 5 (5 % de HNO_3 - 95 % de alcohol etílico).

En cada uno de los especímenes preparados de la forma descrita arriba, se realizó el siguiente estudio metalográfico:

- (a) observación de microestructuras,
- (b) determinación de la profundidad de nitruración,
- (c) evaluación del perfil de microdureza superficial, e
- (d) identificación de los nitruros formados.

V. 7. 1. MICRODUREZA

La evaluación de los perfiles de microdureza se llevó a cabo en el microdurómetro DURIMET de LEITZ-WETZLAR. Durante los ensayos se usó el penetrador VICKERS y una carga de 25 g en todos los casos.

V. 7. 2. DETECCION DE LOS NITRUROS POR RAYOS X

Estas pruebas se realizaron en la Universidad de Barcelona en España por el Dr. J. L. Brianzo.

La detección se realizó con un tubo de difracción de cobre y una longitud de onda de (λ) 0.015405 Å. El ángulo de incidencia θ , varió de 25° a 60°.

V. 8. DESGASTE.

La ausencia de un ensayo estándar para la medición o evaluación de la resistencia al desgaste de los materiales, por la complejidad del fenómeno mismo, nos indujo a elaborar una prueba práctica que nos permitiera comparar cualitativamente la resistencia al desgaste de los diferentes especímenes tratados termoquímicamente (fotografía 2).

La prueba consistió fundamentalmente en friccionar en seco (sin lubricante), cada uno de los especímenes en contra del acero AISI 4140 (previamente templado en agua). El cambio de peso obtenido en cada espécimen después de intervalos específicos fue la variable en los ensayos.

La figura 5 muestra en forma esquemática las características dinámicas del ensayo realizado.

Diámetro del cilindro en
movimiento 27 mm.

RPM del cilindro en
movimiento 448

Esfuerzo aplicado
sobre cada espécimen
1 Kg.

Dimensiones de los especímenes:

(a) diámetro 12.5 mm

(b) espesor de 2.5 mm

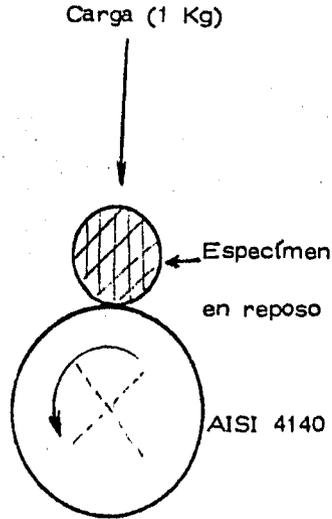


Figura 5. Características dinámicas del ensayo de desgaste.

V. 9. ENSAYO DE CORROSION.

Fue preparada para la prueba una solución de ácido sulfúrico al 2 % y se nitrogenó durante una hora a la temperatura ambiente, las dimensiones de los especímenes fueron 125 mm de diámetro y 10 mm de espesor.

Estos especímenes fueron colocados dentro de la solución y limpiados catódicamente a 800 mv con referencia al electrodo de Calomel.

Posteriormente se obtuvieron las curvas de velocidad de corrosión anódica y catódica para cada uno de ellos.

CAPITULO VI
RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

VI. RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

VI. 1 ANALISIS QUIMICOS DE LAS SALES DE NITRURACION

Durante la nitruración líquida el control de la composición química del baño de sales respecto de los contenidos de cianuro y cianatos es importante. Puesto que la capacidad nitrurante del baño es proporcional al contenido de cianatos de sodio y potasio, dentro de él (89). Entonces, la composición del baño nitrurante al inicio, durante y al final del tratamiento debe determinarse para realizar la nitruración adecuadamente.

Durante el tratamiento termoquímico fueron extraídas muestras del baño nitrurante para verificar su composición química.

Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados de los análisis practicados a la sal comercial de nitruración denominada liquid heat 720 de Ind. Químicas Monterrey, S. A.

*) Difracción de rayos X

MUESTRA	COMPUESTOS ENCONTRADOS								
	KCl	NaCl	BaCl ₂	H ₂ O	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	NaCN	KCN	KCNO
Llegada	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Empleado 8 horas	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8 horas de tratamiento a 520°C	-	-	-	-	-	-	-	-	- (*)
16 horas de tratamiento a 520°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24 horas de tratamiento a 520°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- : existen

- (*) : no es completamente identificado

(2) Análisis Químico.

MUESTRA	COMPUESTOS ENCONTRADOS (%)						
	Ca ²⁺	CO ₃ ^a	Na ⁺	K ⁺	CN ⁻	Cl ⁻	Insolubles
Llegada	1.17	12.21	20.6	10.23	4.83	6.83	44.63
Envejecida a 8 hrs.	2	14.10	10.54	15.47	5.81	8.73	43.27
8 horas de trabajo a 520°C	3.53	14.86	10.01	14.37	5.03	5.91	46.29
16 horas de trabajo a 520°C	2.71	11.82	10.48	10.69	3.88	6	54.52
24 horas de trabajo a 520°C	4.47	16.97	8.99	14.88	4.66	6.26	43.75

Nótese que la composición de la sal no muestra algún contenido de cianato y que el contenido de insolubles (en el análisis químico) reportado es muy grande.

Al no encontrar cianato como parte de la mezcla comercial, según lo reportado por los fabricantes, esperaríamos que la nitruración no se llevara a cabo. A pesar de esto, el baño nitrurante obtenido desarrolla un alto potencial de nitrógeno, exhibido en los resultados encontrados durante la metalografía.

Por lo arriba señalado creemos que el baño líquido de esta mezcla comercial forma algunos cianatos a la temperatura de trabajo, utilizando los compuestos determinados como insolubles en los resultados de los análisis ya mencionados. Es necesario recordar que la información comercial proporcionada por los productores de la sal nitrurada indica contenidos de cianuro entre 18 y 20 % el cual no se detectó, en esa cantidad.

VI. 2. METALOGRAFIA.

VI. 2. 1. OBSERVACION METALOGRAFICA

El estudio metalográfico de los aceros AISI 8620, 1045, 4140 y 9840, después del tratamiento termoquímico, muestra en ellos una región blanca superficial (fotografías 3 y 4). Esta capa superficial (capa blanca) es la denominada "zona de

compuestos" (90) (compound zone) y corresponde a los nitruros o carbonitruros de hierro, formados durante la nitruración; asimismo, se observa la porosidad característica de este tipo de zonas (91). Esto comprueba el alto potencial de nitrógeno, obtenido por lo general en los baños de sales nitrurantes, que sobresatura rápidamente la superficie.

En el acero AISI 304 la zona de compuestos presenta un aspecto diferente (fotografía 5) ya que los compuestos formados no son los mismos respecto de los aceros al carbono, principalmente por la existencia de una apreciable cantidad del elemento cromo, el cual interacciona fuertemente (en comparación a la interacción Fe-N) con el nitrógeno difundido intersticialmente hacia el interior de la pieza metálica ocasionando la precipitación de los nitruros de cromo correspondientes.

Bajo la zona de compuestos se encuentra la zona de difusión (92) que no es apreciable, por lo general mediante un examen óptico. Su espesor se determina realizando el análisis del contenido de nitrógeno desde la superficie; mediante la técnica instrumental adecuada. Un buen indicativo de tal profundidad puede lograrse por la determinación del perfil superficial de microdurezas en cada uno de los especímenes nitrurados.

VI. 2. 2. PROFUNDIDAD DE LA CAPA NITRURADA

Después de realizar en los aceros los tratamientos de nitru-

ración descritos en la sección experimental se observa que el espesor de la zona nitrurada aumenta con el tiempo de tratamiento, como lo muestra la gráfica 1, sin importar si el acero está o no decarburado. El alto potencial de nitrógeno existente en el baño nitrurante, por un lado, y los aceros utilizados (excepto el AISI 304), por el otro, tal vez sean las causas que impidieron observar alguna variación entre las profundidades nitruradas de un acero con decarburación y sin ella. Los aceros usados son de baja aleación y tendieron a comportarse como aceros al carbono durante el tratamiento de nitruración líquida, el contenido de carbono tiene una variación máxima de 0.2 % en los aceros utilizados.

VI. 2. 3. MICRODUREZA.

Es posible observar que en forma general las microdurezas superficiales aumentan con el tiempo de nitruración, en todos los aceros.

Estos perfiles obtienen su mayor valor en zonas cercanas a la superficie metálica (gráfica 2) exceptuando los aceros descarburados (gráfica 3), disminuyendo gradualmente hacia su interior, mostrándose la posible profundidad de penetración de nitrógeno.

En el caso de los aceros que presentan descarburación,

la máxima dureza alcanzada fue 700 HV; en tanto que, los aceros que no la presentan adquieren durezas del orden de 1100 HV o mayores (gráfica 4).

Como era de esperarse, la microdureza fue mayor en los aceros no decarburados y aleados (gráfica 5) por la precipitación de los nitruros o carbonitruros de los elementos aleantes que causan una mayor distorsión de la celda cristalina del hierro α BCC. Estas microdeformaciones son el indicativo de campos locales de microtensiones; las cuales, en su interacción con los campos de tensiones de las dislocaciones encontradas en el material inducen al endurecimiento (representado por la resistencia a la deformación plástica por el anclado de dislocaciones) (93).

VI. 2. 4. RAYOS X

En el presente trabajo se identificó por difracción de rayos X los nitruros de hierro que se encuentran en las capas producidas de los aceros 1045 y 4140, con un tiempo de nitruración de 4 horas, a la temperatura de trabajo (520 °C). Las figuras 6 y 7 muestran los espectros que identifican la existencia de los nitruros Fe_2N , Fe_3N y Fe_4N en la superficie de los aceros.

La longitud de onda de los rayos X fue de 1.5405 \AA y el filtro de difracción fue de cobre.

El ángulo 2θ , que identifica a los nitruros fue de: 41.120°

Anodo : CU. Lámpara : 1-5505

INTENSIDAD

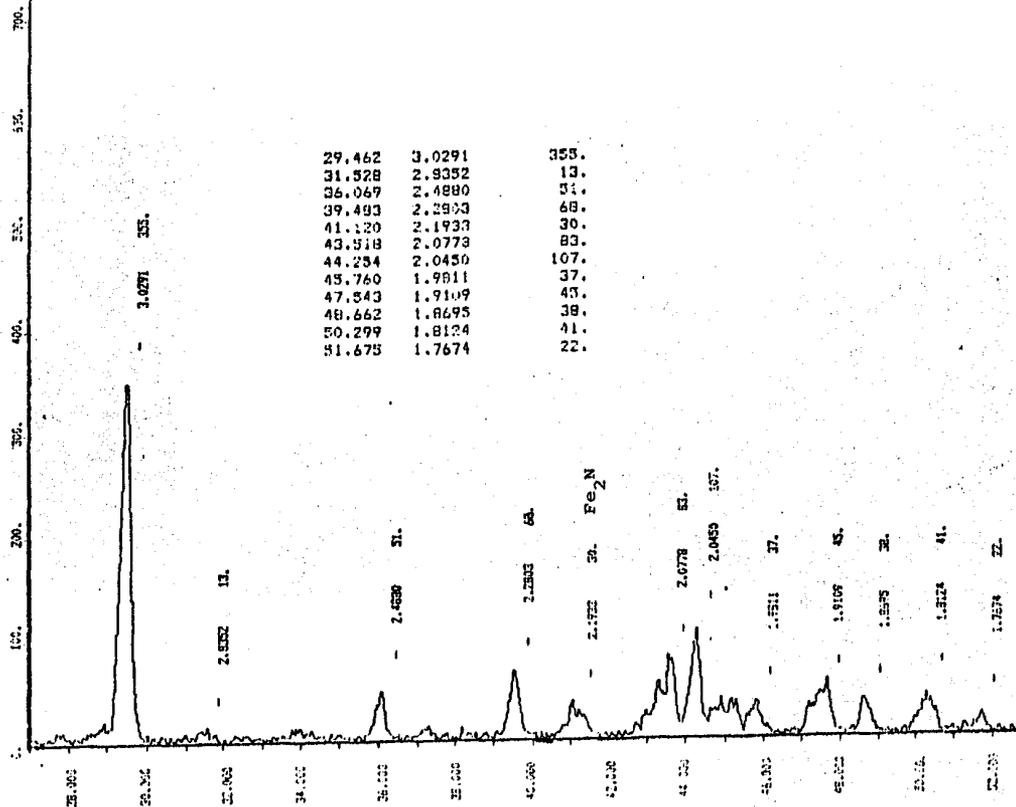


Figura 6. Espectro de rayos X, para el acero AISI 4140 nitrurado 8 horas.

Anodo : Cu, Lambda : 1.5405

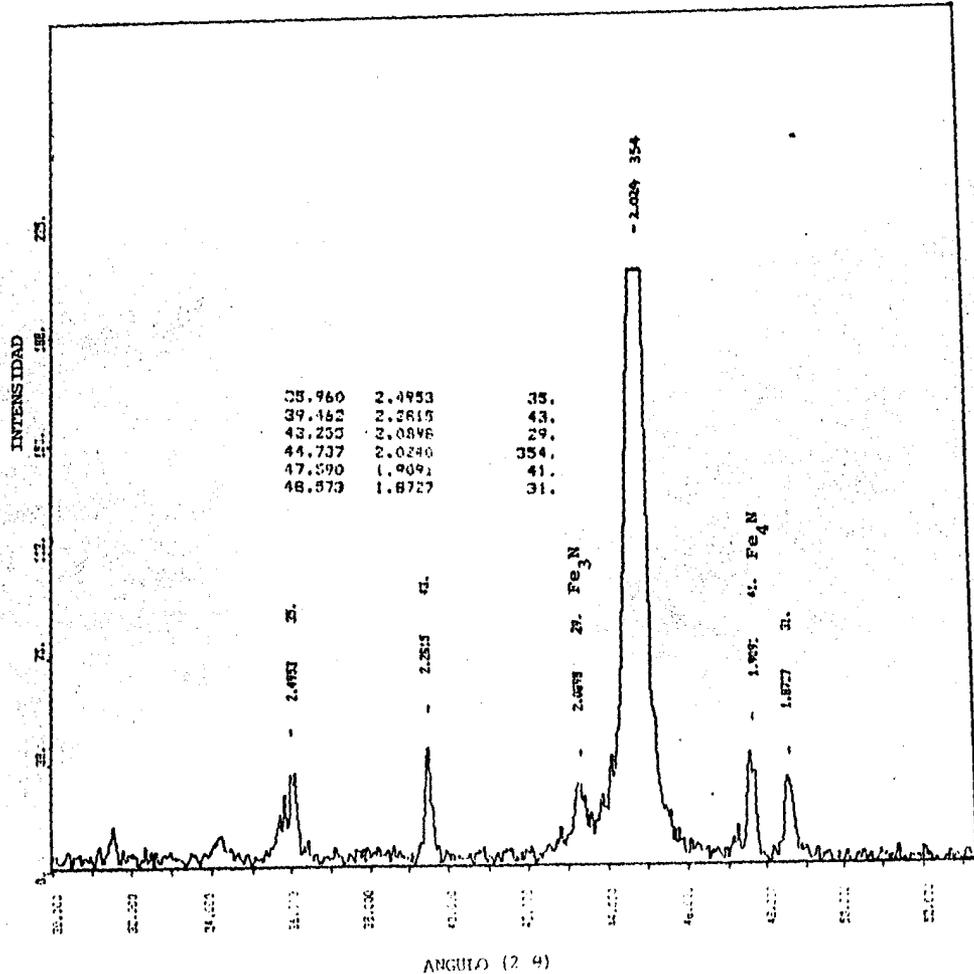


Figura 7. Espectro de rayos X, para el acero AISI 1045 nitrado 4 horas

para el Fe_2N , 43.255 para el Fe_3N y 47.59° para el Fe_4N .

VI. 3. DESGASTE.

Los resultados obtenidos únicamente comparan cualitativamente la resistencia al desgaste de los aceros nitrurados bajo el ensayo descrito con anterioridad.

El comportamiento de algunos aceros es mostrado en las gráficas 6, 7, 8, 9 y 10. Para el acero AISI 1045, con decarburización y sin ella, el incremento de su resistencia al desgaste es muy pequeño, aún con 8 horas de tratamiento termoquímico, debido probablemente a la alta dureza y gran fragilidad de la capa superficial o al brusco cambio de concentración de nitrógeno que existe, en los aceros al carbono nitrurados en sales, entre la superficie y la matriz. El acero AISI 9840, con decarburación y sin ella, presenta su mejor resistencia con 4 horas de nitruración. El acero AISI 304 incrementa su resistencia al desgaste a partir de 4 horas de nitruración sin que ésta se vea disminuída con tiempos mayores de tratamiento.

De los resultados podemos observar que a mayor dureza superficial, mayor será la resistencia de los aceros aleados al desgaste, no siendo así en los aceros al carbono, en este caso el acero AISI 1045.

En este experimento se trató de medir la velocidad de corrosión de los tres aceros que fueron nitrurados con 4 horas y compararlo con el acero sin tratamiento de nitruración.

La solución usada fue ácido sulfúrico al dos por ciento, el cual se le inyectó un flujo de nitrógeno durante una hora a una temperatura de 25°C.

Se usó un potencióstato para medir el potencial de reposo con referencia al cátodo de calomel.

Se corrieron dos pruebas en esta solución y se cambió la solución para correr las otras dos y así sucesivamente hasta terminar el experimento.

VI. 4. 1. ACERO 1045

Condiciones generales del experimento fueron las siguientes:

Se limpiaron catódicamente cinco minutos a 800 milivolts (mv) con referencia al electrodo de calomel. El potencial de reposo fue 500 mv y el área 4.31 cm², para el acero de llegada, y 3.652 cm² para el acero nitrurado.

El acero nitrurado tiene una menor resistencia a la corrosión, no siendo así en el acero de llegada ya que éste presenta una mayor resistencia a la corrosión. Esto es debido a que las velocidades de corrosión (MPY = milésimas de pulgada por año) son: 16567 MPY y 25311 MPY para el de llegada y para el nitrurado, respectivamente, (gráfica 11)

Estas velocidades fueron evaluadas por el método de "extrapolación de Tafel".

En una reacción anódica ambos materiales son susceptibles a una corrosión uniforme, puesto que no ofrecen rangos de potencial de pasivación o protección alguna (gráfica 12).

La velocidad de corrosión se incrementa con una elevación en el potencial, sin embargo, en la región de potencial anódico, el acero con el tratamiento termoquímico, parece formar una capa que, aunque no protege el material en sí, se disuelve en menor grado, que aquél que no sufrió tratamiento. No se recomienda este acero nitrurado, ya que no ofrece una protección efectiva.

VI. 4.2. ACERO 9840

Se limpió catódicamente cinco minutos a un potencial de 800 mv, se hicieron las curvas a un potencial de reposo de 480 mv y una velocidad de barrido de 1.5 v/5 min.

El material de llegada tiene una mayor resistencia al potencial de corrosión hecho que se explicará más adelante.

En cambio, el material nitrurado presenta una menor resistencia y una mayor velocidad de corrosión (gráfica 13).

Sin embargo, en los potenciales más positivos que el de corrosión, se observa que el material con tratamiento termoquímico, puede sufrir pasivación aproximadamente a un potencial de 1600 m A, con respecto al electrodo de referencia de

Calomel (gráfica 14), continuando esta pasivación en un rango de potencial amplio y estable, con densidad de corriente generada muy pequeña.

Sin embargo, la densidad de corriente crítica necesaria para que ocurra la pasivación en este material, es del orden de 2.05 mA/cm^2 , y el potencial de corrosión no lo puede ofrecer; esto quiere decir que espontáneamente este material no podría ser pasivado y se requiere someterlo a un anodizado por vías electrolíticas o por uso de oxidantes.

Para el de llegada se observa que a potenciales anódicos su velocidad de corrosión aumenta, en tanto el potencial se vuelve más positivo aproximadamente a 1400 mv contra Calomel. Este material tiende a formar una capa pasivante, pero nuevamente inestable, lo cual no protege nada al mismo.

El material de llegada y el nitrurado tienen una velocidad de corrosión de 21170 MPY y 32214 MPY respectivamente.

VI. 4.3. ACERO 304

Se limpió catódicamente durante cinco minutos a un potencial de 800 mv, se obtuvieron las curvas a un potencial de reposo de 420 mv.

El acero nitrurado forma algún tipo de capa protectora (nitruros), lo cual impide un incremento en su velocidad de corrosión, la cual es de 21530 MPY, siendo más resistente que el de llegada 38202 MPY (gráfica 15).

Sin embargo, al estar en una región anódica el material de llegada adquiere casi inmediatamente un estado pasivo muy estable teniendo como intervalo de 800 mv a 1600 mv, con respecto al electrodo de Calmel (gráfica 16) este material es fácilmente pasivable ya que necesita menos de $1\text{mA}/\text{cm}^2$ Valor que lo proporciona fácilmente, el potencial de corrosión en este medio. Esto quiere decir que el material se pasivó espontáneamente y es protegido al potencial de corrosión. Para el material tratado termoquímicamente existe también el fenómeno de pasivación, sólo que ocurre a valores de aproximadamente 1350 mv, sin la presencia de un rango de estabilidad.

Sin embargo, el valor de densidad de corriente crítica necesaria para que se pasive este material es del orden de $140\text{mA}/\text{cm}^2$ el cual no es ofrecido por el potencial de corrosión (gráfica 17)

Esto es el material no es pasivable espontáneamente, ni se recomienda pasivarlo por medios electrolíticos o uso de oxidantes, ya que su rango de potencial de pasivaciones es muy estable. Por lo que el acero 304 nitrurado no es recomendable en este medio corrosivo.

VI. 5. DISCUSION GENERAL DE LOS EXPERIMENTOS DE CORROSION

Los aceros 9840 y 1045 con tratamiento termoquímico presentan

mayor reactividad o menor resistencia a la corrosión debido a la formación de nitruros, los cuales crean pares galvánicos, en donde los nitruros son la zona catódica, efectuándose así el proceso de corrosión.

El acero 304 presenta una menor resistencia a la corrosión, esto se explica por su alto contenido en cromo y su alta reactividad a formar un óxido protector. La alta diferencia de reactividad del material de llegada con respecto al nitrurado se pone en evidencia por la diferencia que existe entre las velocidades de corrosión 16572 MPY. Nótese que el valor de la velocidad de corrosión del material de llegada sin capa superficial protectora es mucho más elevado que el de los materiales de llegada 9840 y 1045, esto se debe a la reactividad del cromo.

CAPITULO VII
CONCLUSIONES

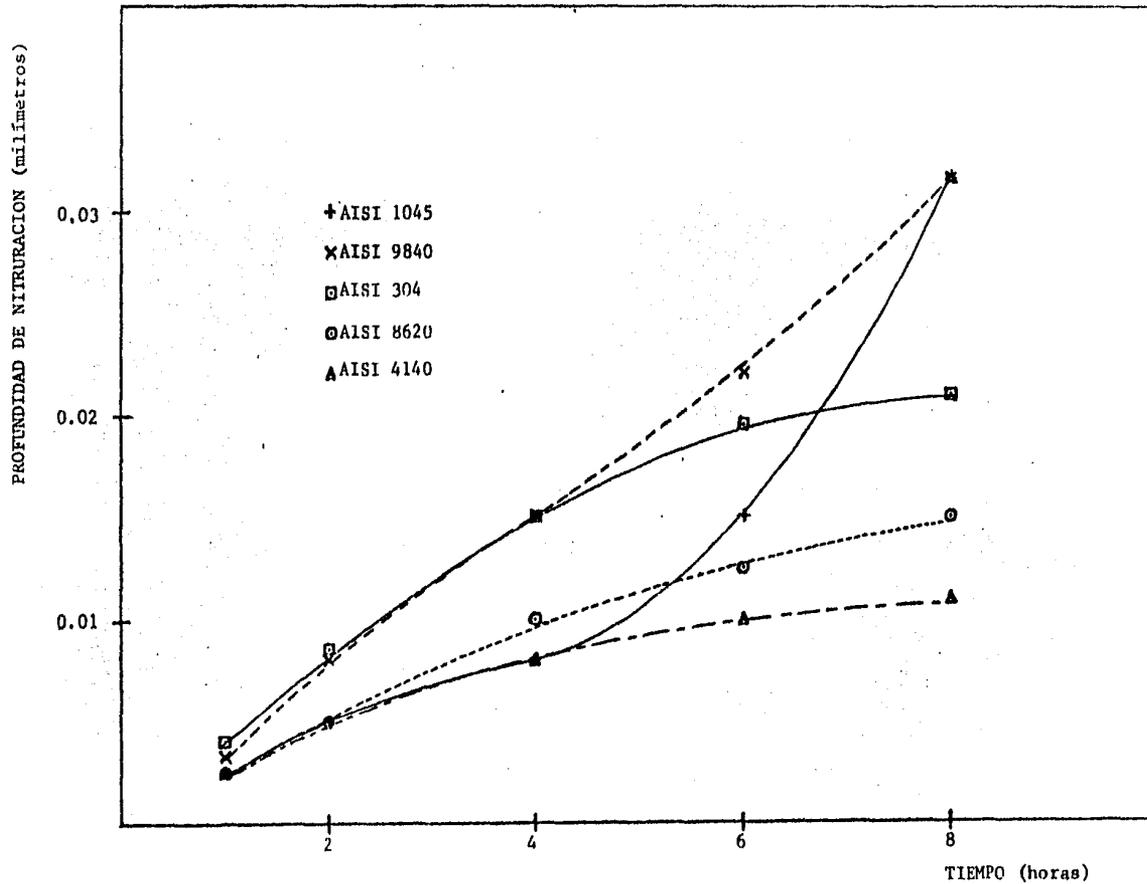
1. Todos los aceros nitrurados muestran una pequeña capa superficial denominada capa blanca, lo cual comprueba la existencia de un alto potencial de nitruración en el baño. Por lo que, la nitruración en medio líquido puede realizarse en cualquier acero, no importando su composición química.
2. Con el incremento del tiempo de nitruración la profundidad de ésta aumenta. Esto fue observado durante las ocho horas de trabajo.
3. Los aceros de bajo contenido de carbono y de baja aleación no presentan cambios importantes en sus resistencias al desgaste y/o la corrosión, aunque en ellos se obtengan mayores durezas superficiales.
4. Los aceros de alto contenido de carbono, media y alta aleación muestran mejoras en sus propiedades frente al desgaste y/o la corrosión. Estos aceros exhiben además alta dureza superficial.

VII. 1. RECOMENDACIONES.

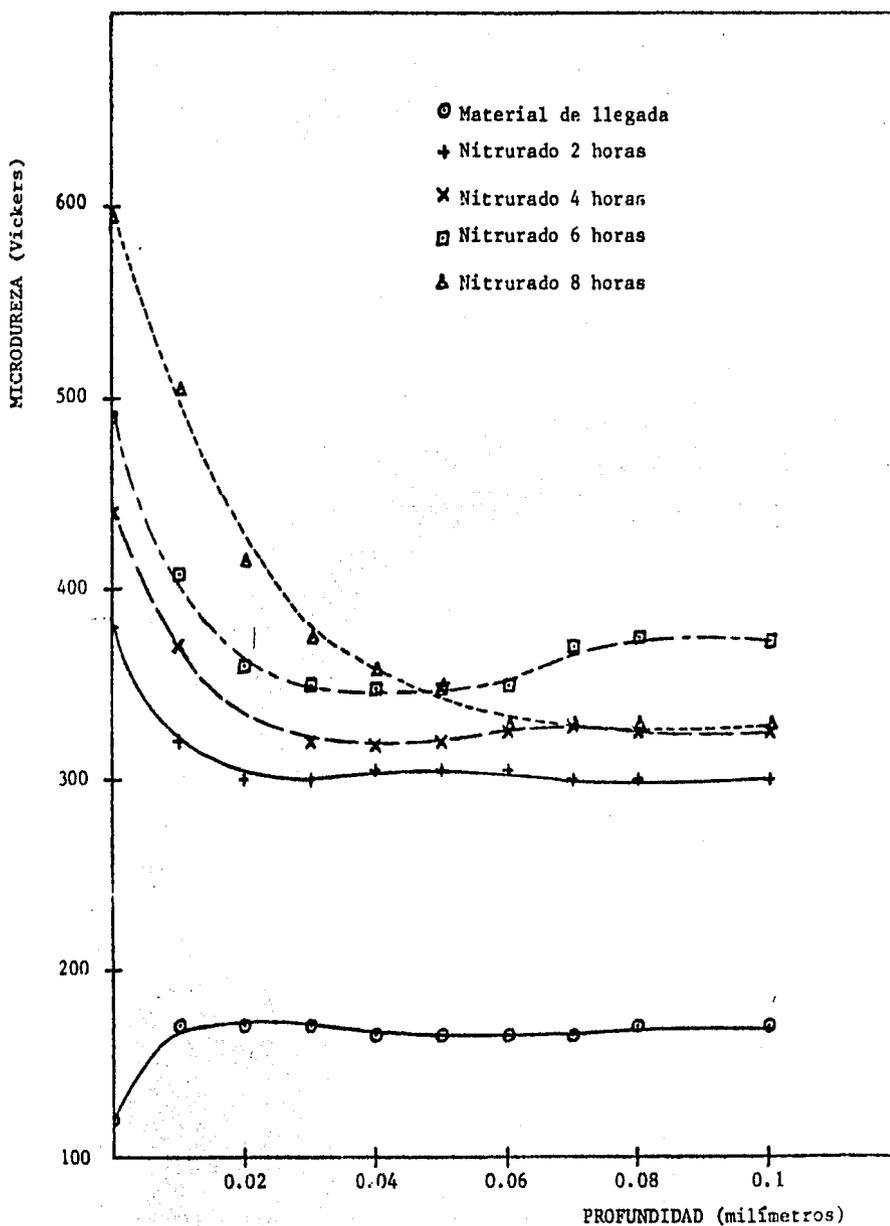
1. Posteriores trabajos acerca de la nitruración líquida deben llevar a cabo un control estricto de la composición química del baño nitrurante.
2. Las mediciones de microdureza con cargas menores a .100 g. pueden exhibir falsos valores. Sin

embargo, debido a los pequeños espesores de las capas resultantes los valores de microdureza se obtuvieron con cargas menores a 100 g.

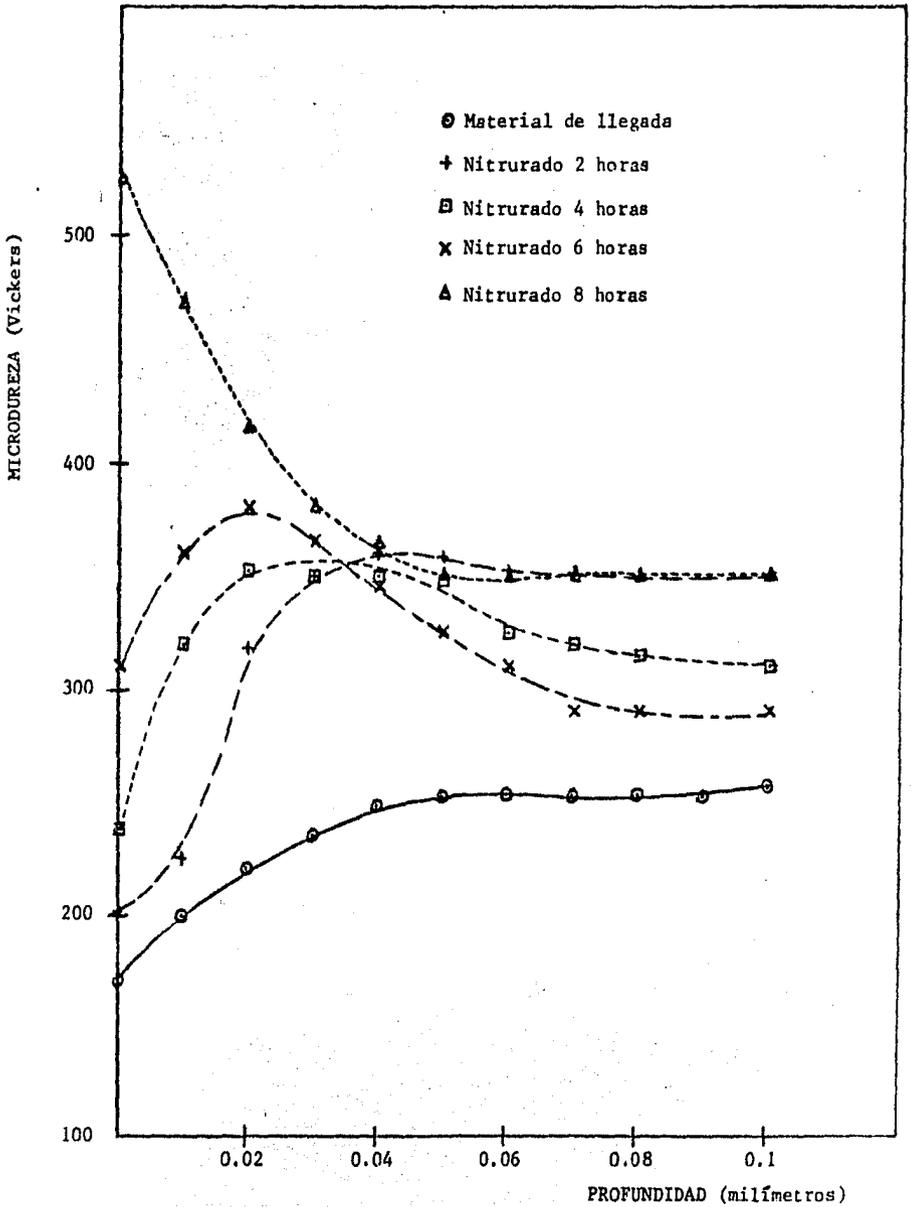
**GRAFICAS
Y
FOTOGRAFIAS**



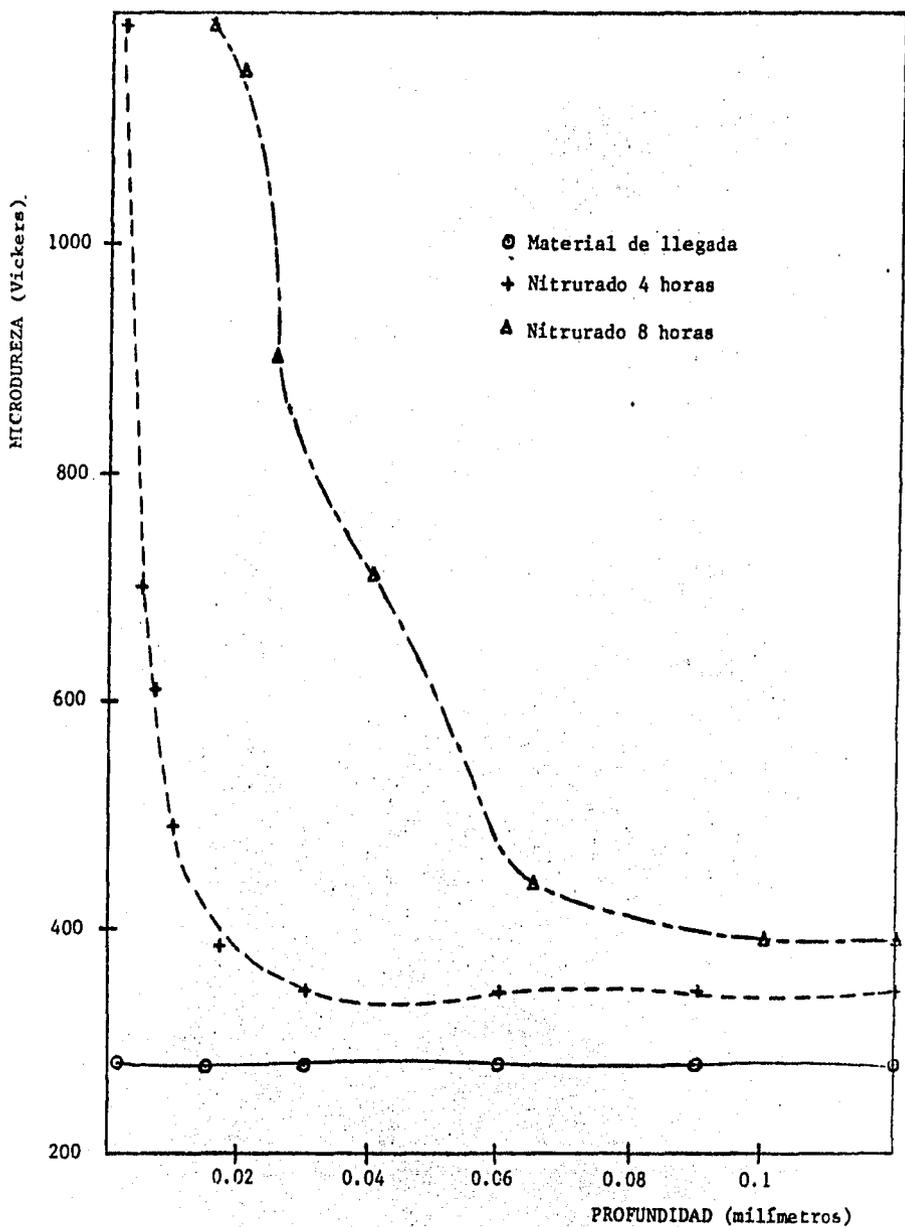
Gráfica 1. Profundidad de nitruración obtenida en diferentes aceros.



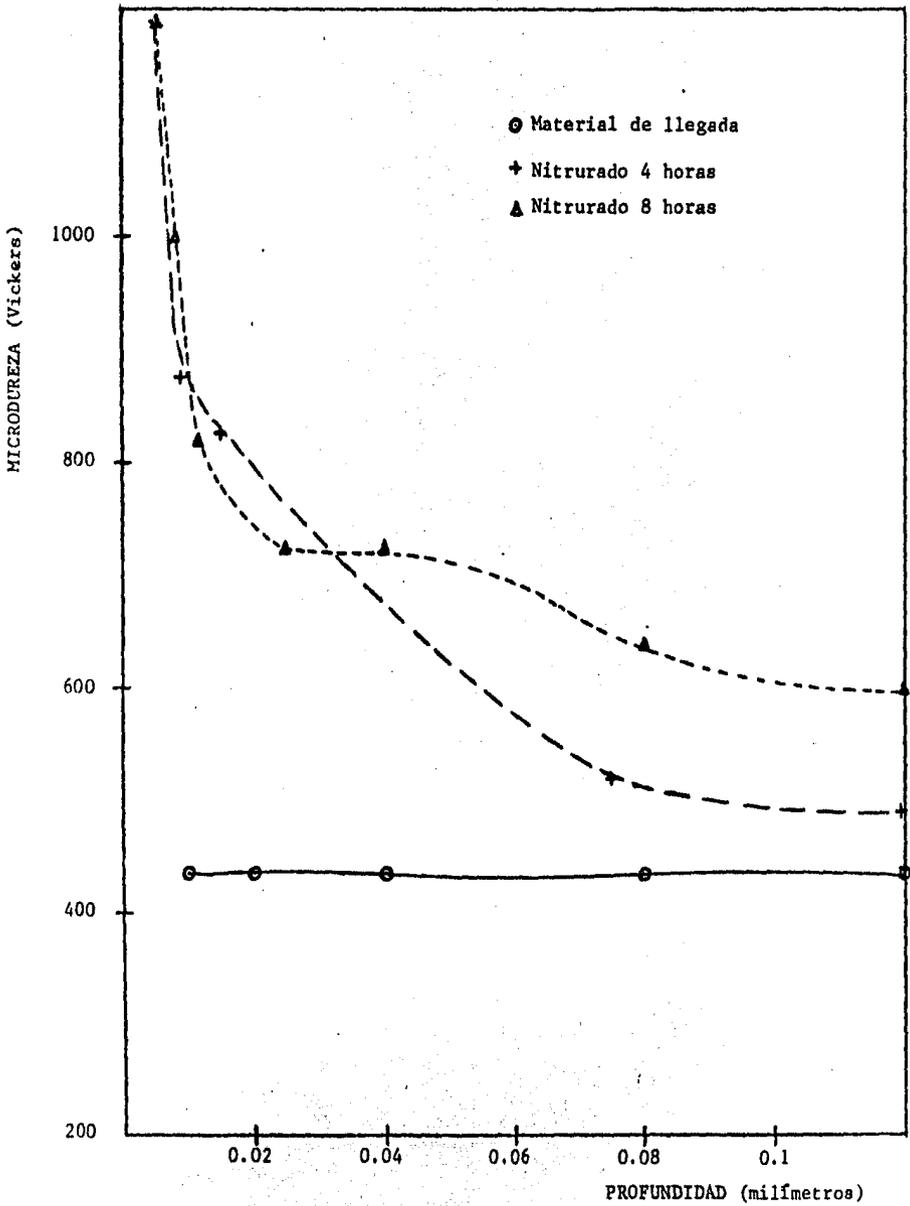
Gráfica 2. Perfil de microdurezas en el acero AISI 8620, no decarburado



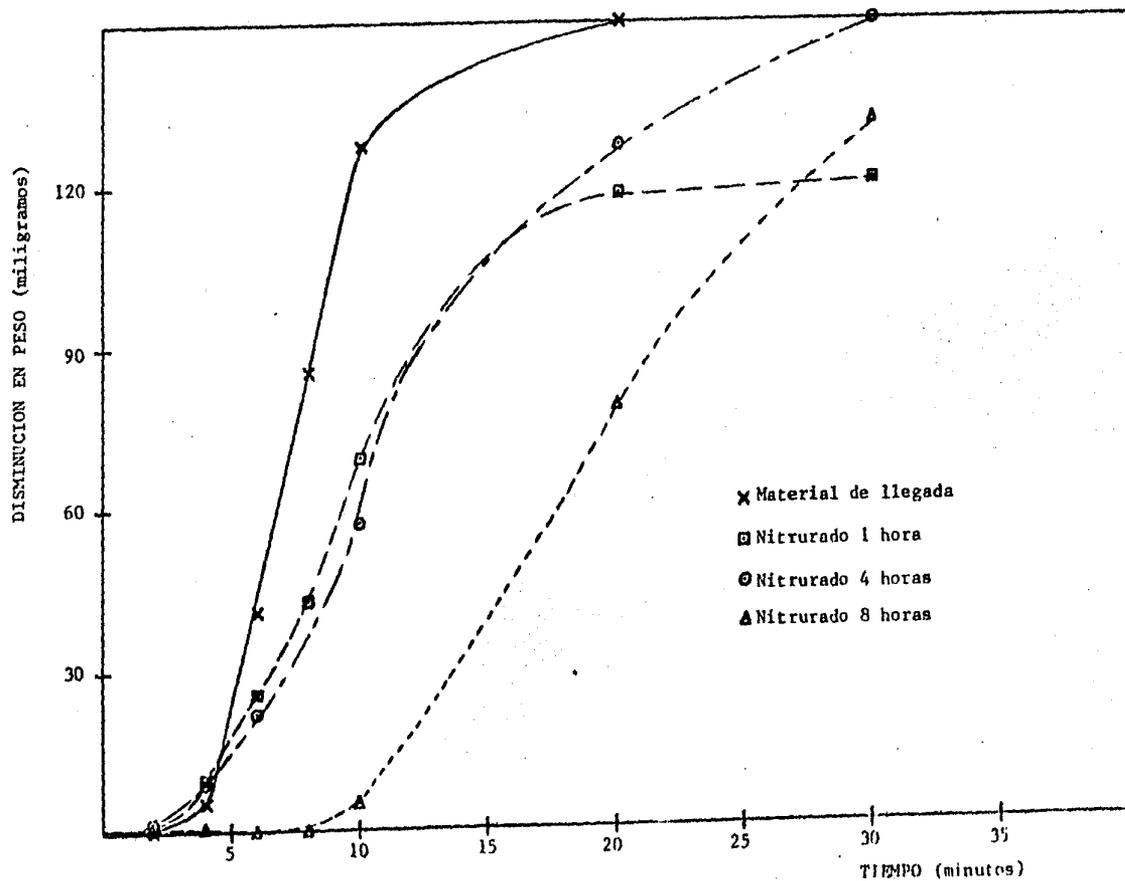
Gráfica 3. Perfil de microdurezas en el acero AISI 1045, decarburado



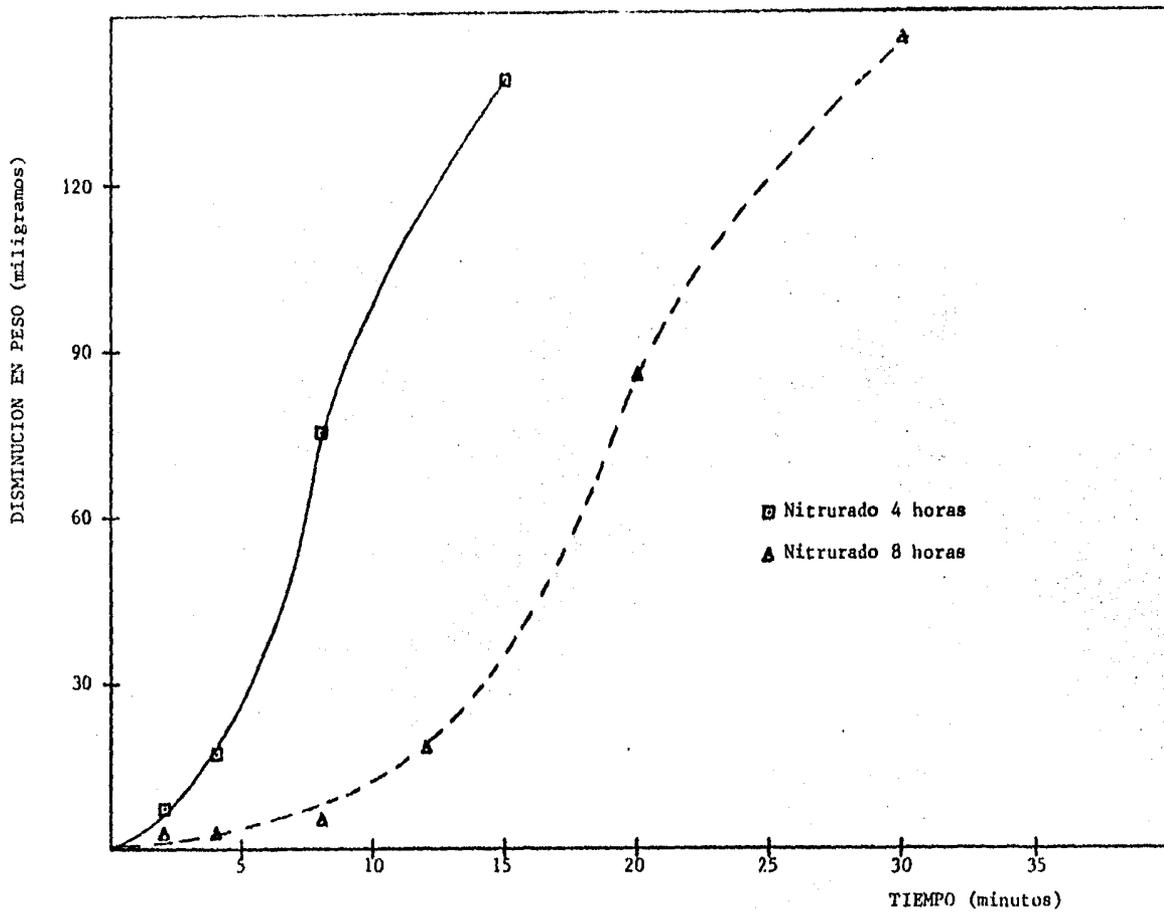
Gráfica 4. Perfil de microdurezas en el acero AISI 1045, no decarburado.



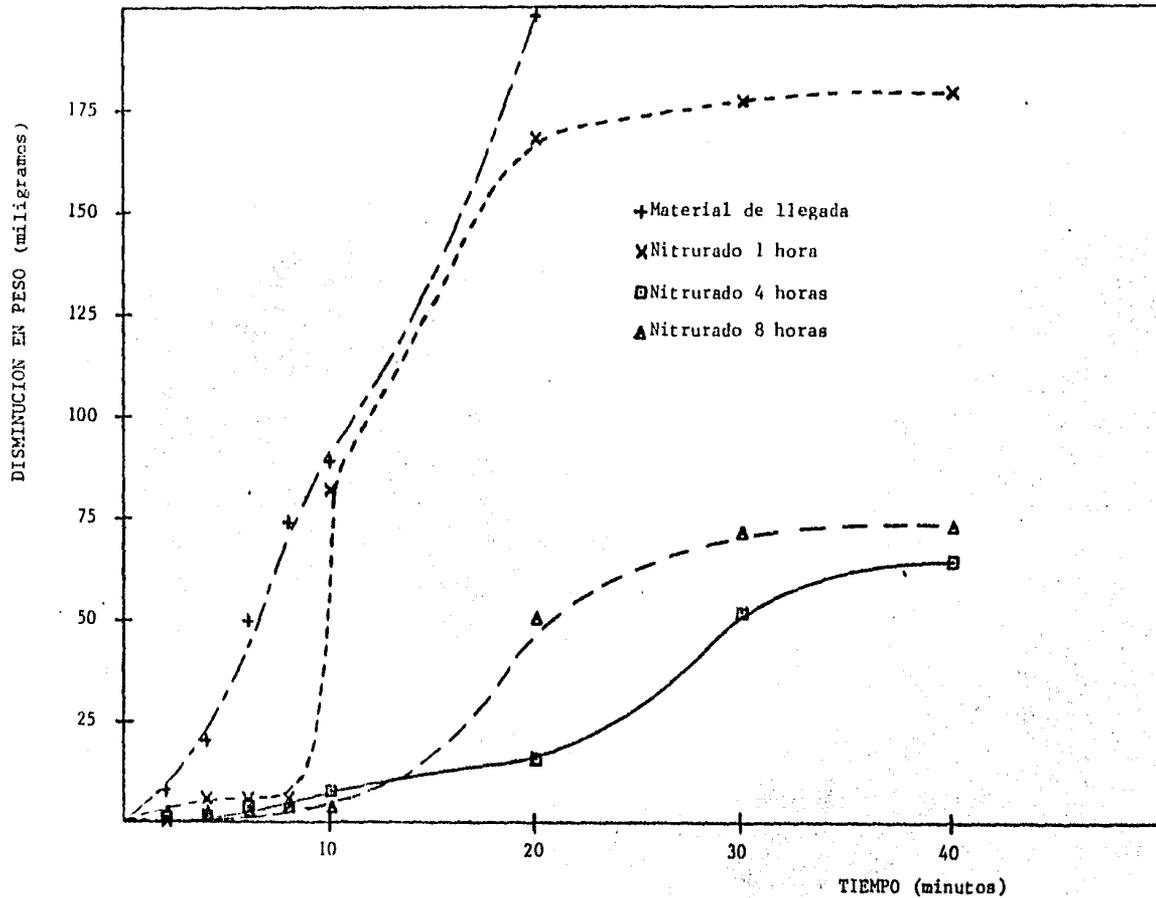
Gráfica 5. Perfil de microdurezas en el acero AISI 9840, no decarburado.



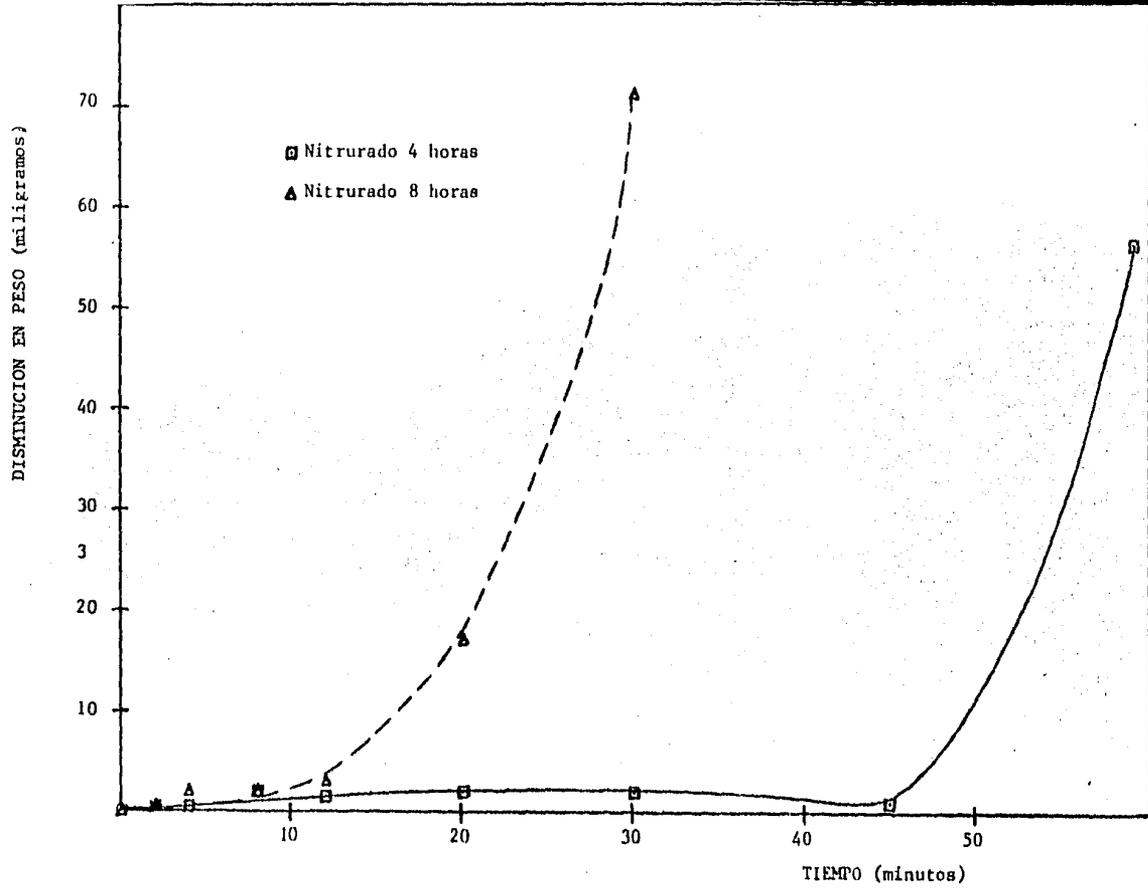
Gráfica 6. Desgaste en el acero AISI 1045, decarburado.



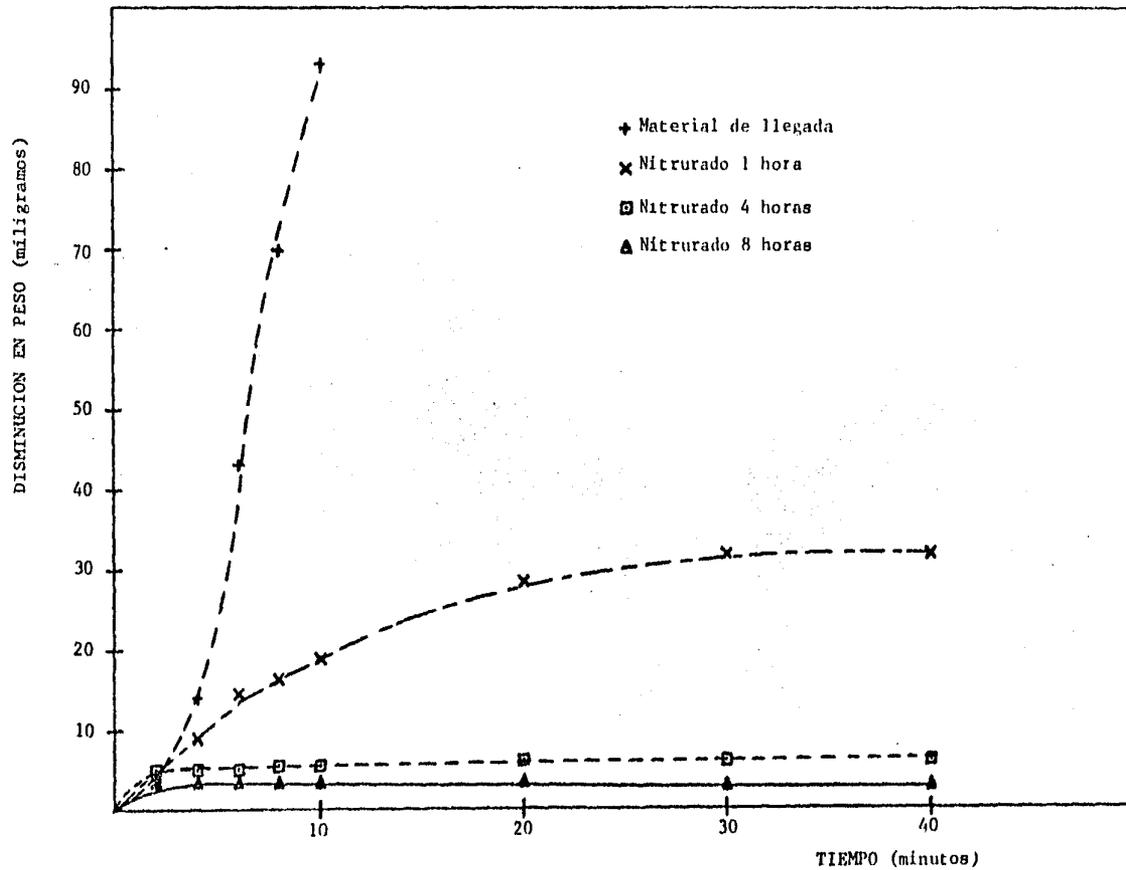
Gráfica 7. Desgaste en el acero AISI 1045, no decarburado.



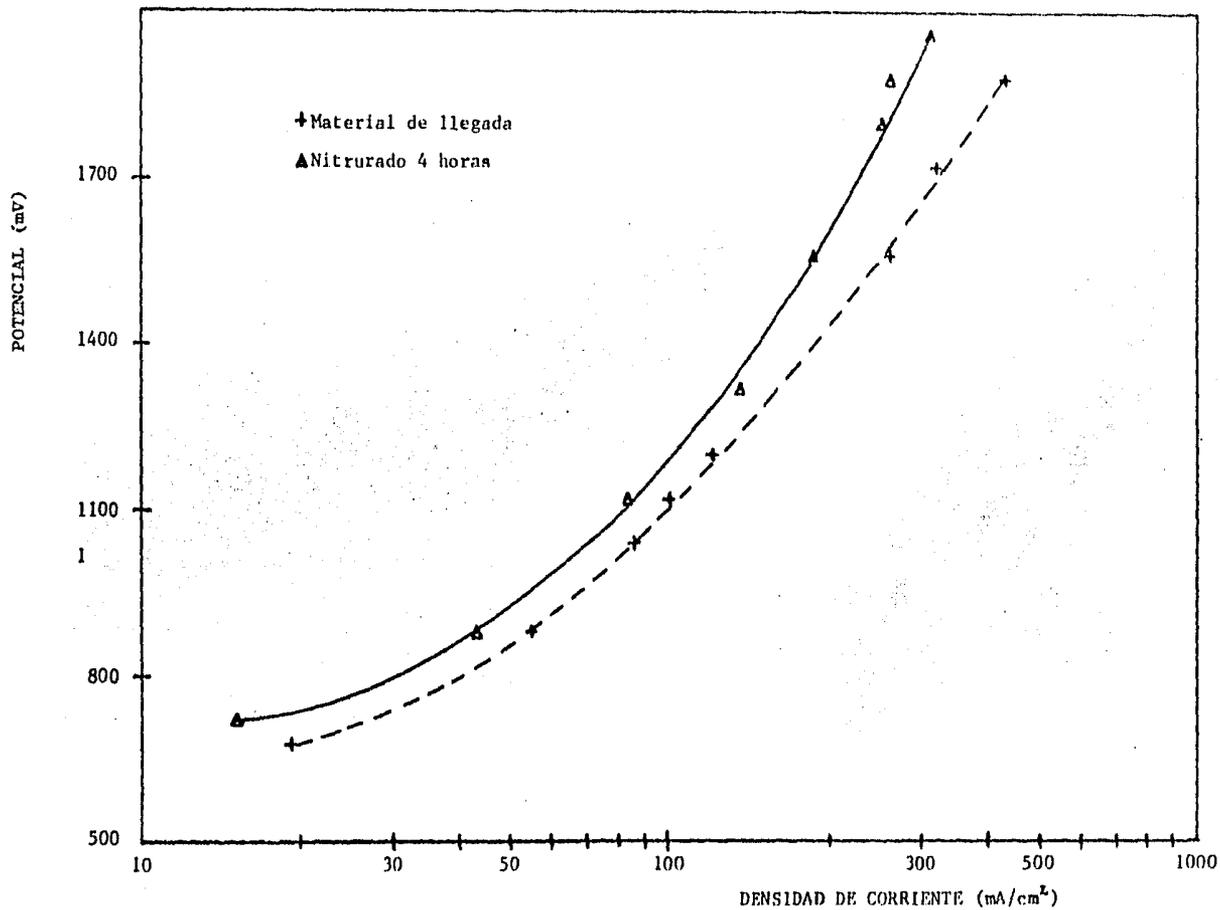
Gráfica 8. Desgaste en el acero AISI 9840, decarburado.



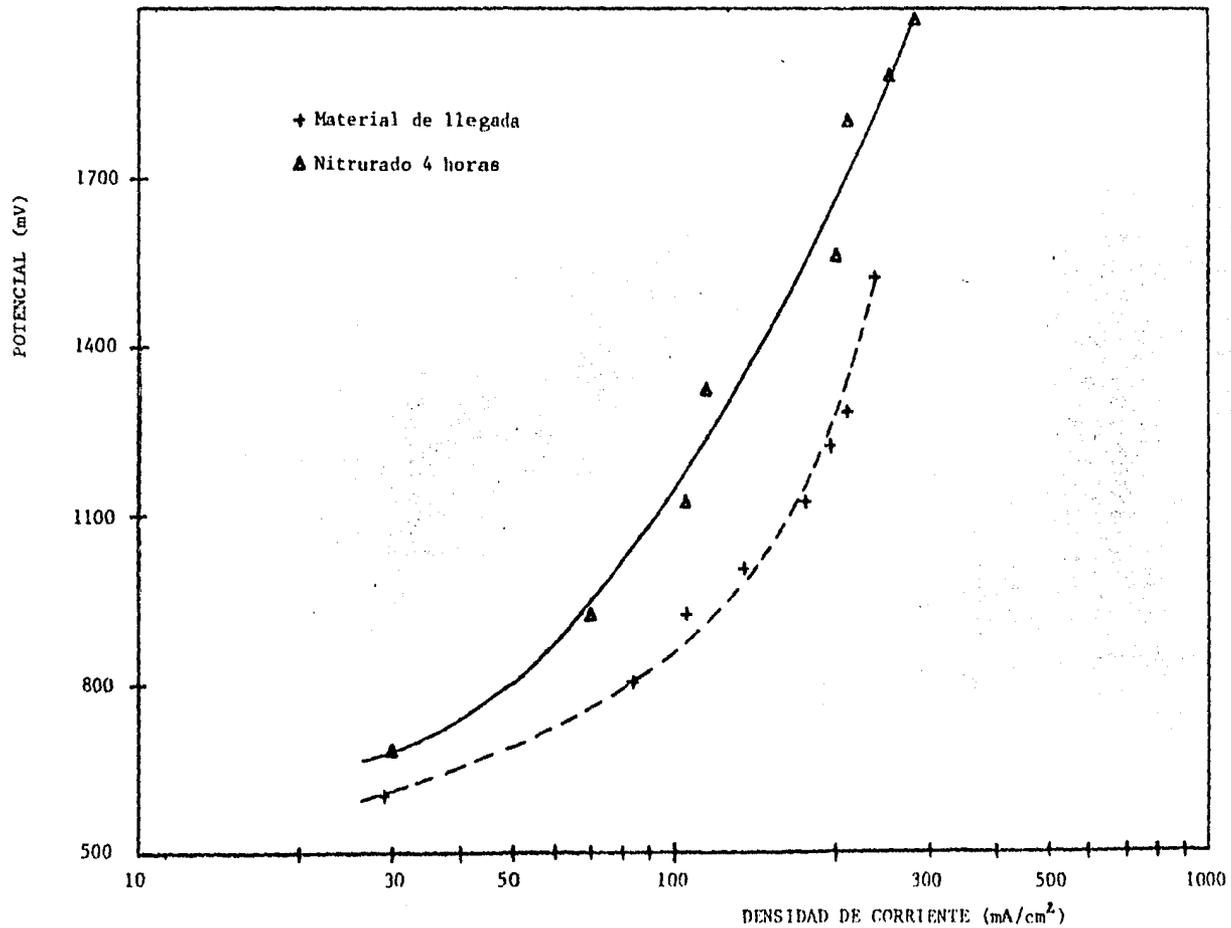
Gráfica 9. Desgaste en el acero AISI 9840, no decarburado.



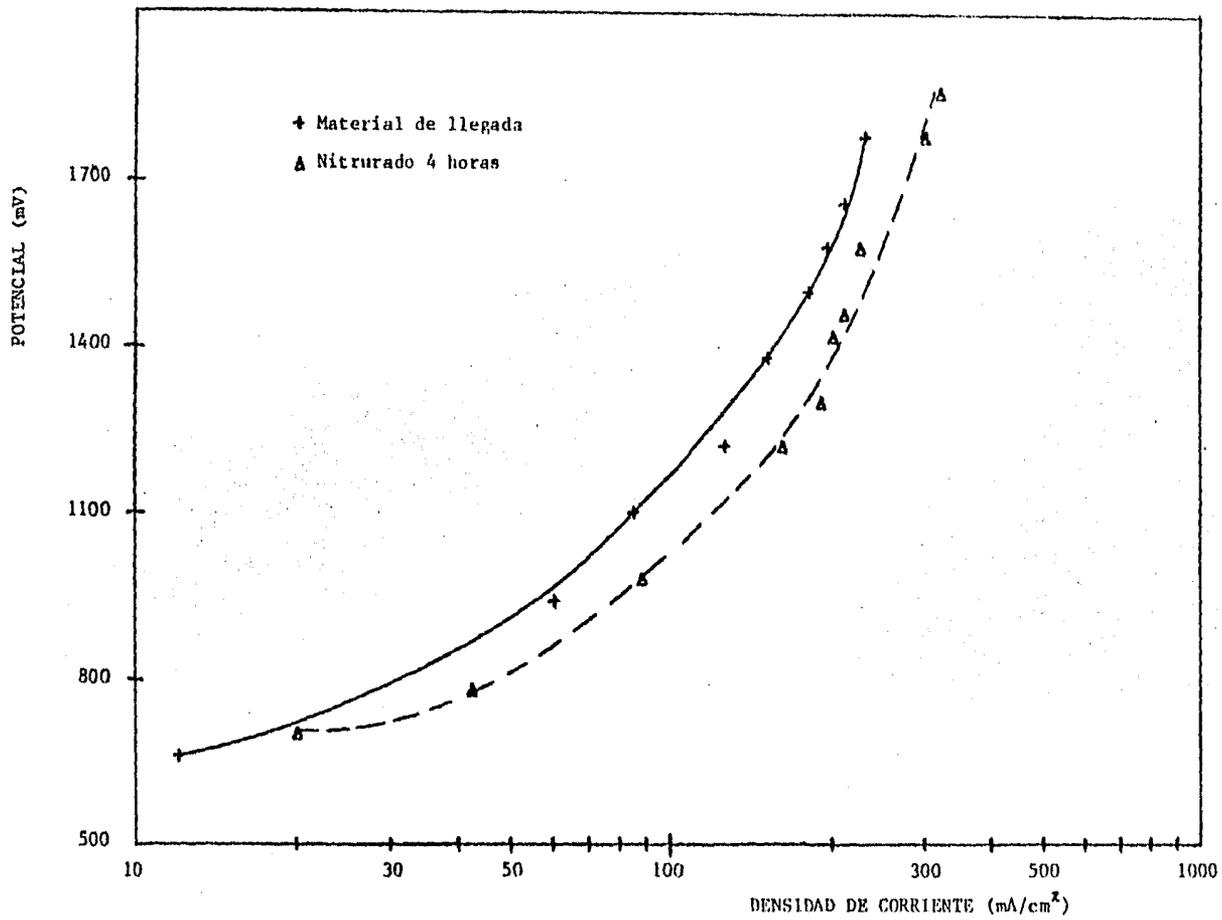
Gráfica 10. Desgaste en el acero AISI 304.



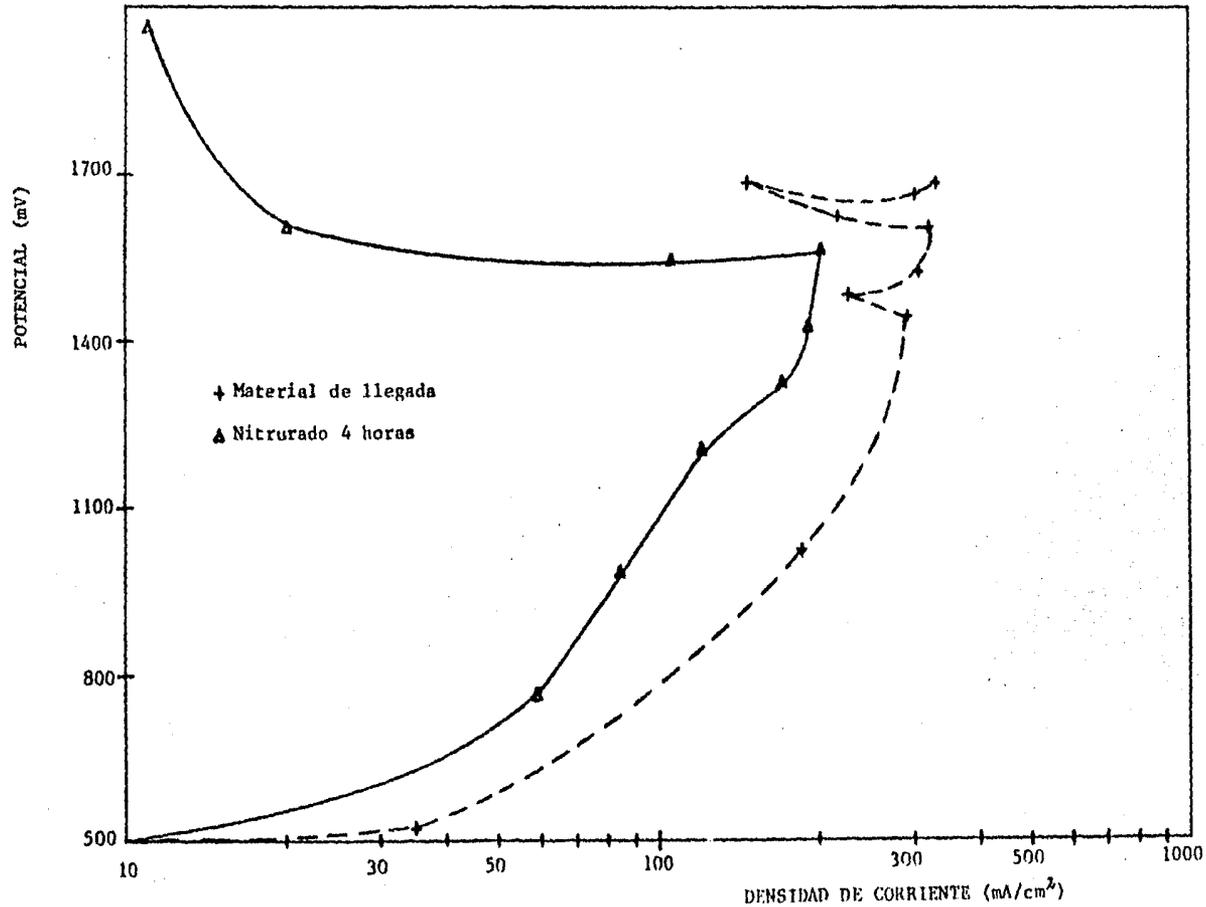
Gráfica 11. Curva de polarización catódica para el acero AISI 1045.



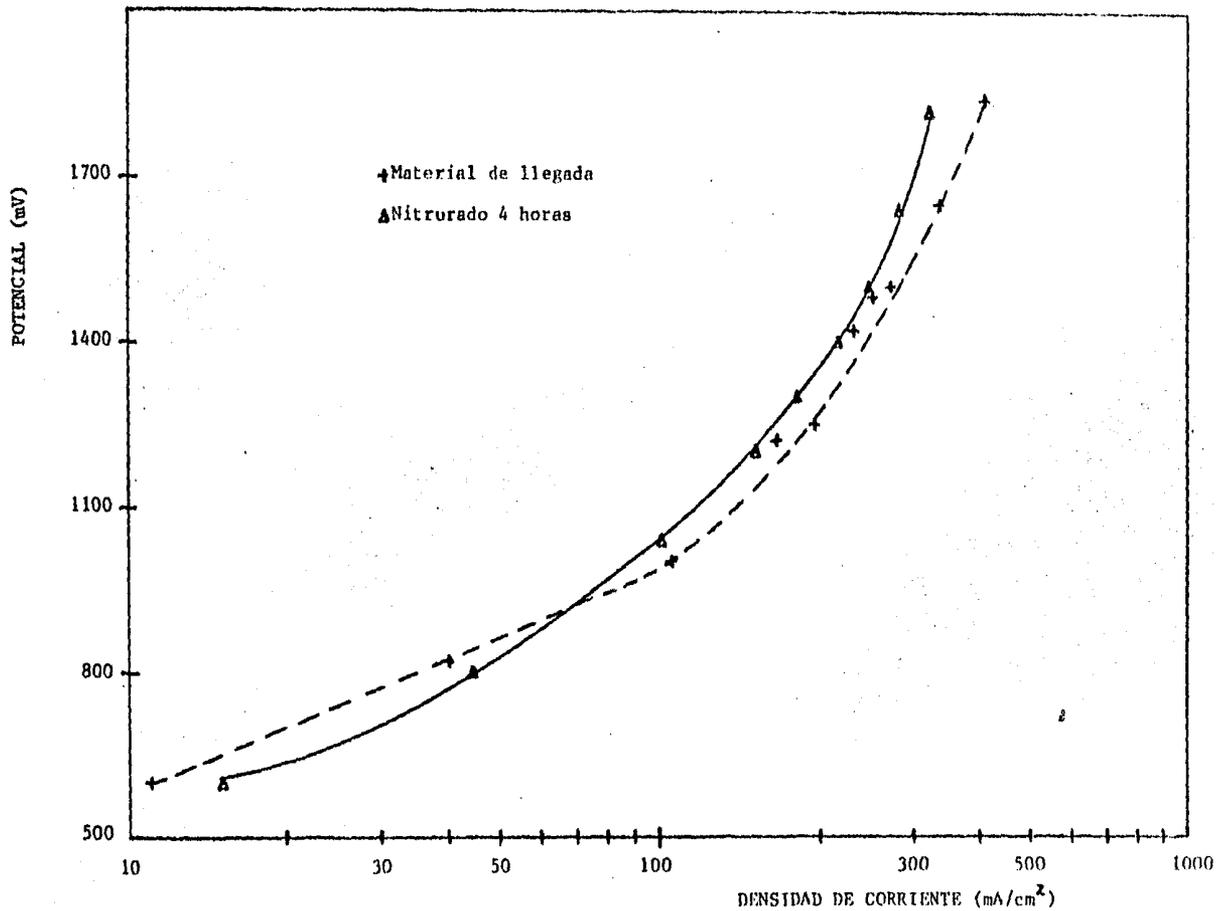
Gráfica 12. Curva de polarización anódica para el acero A161 1045.



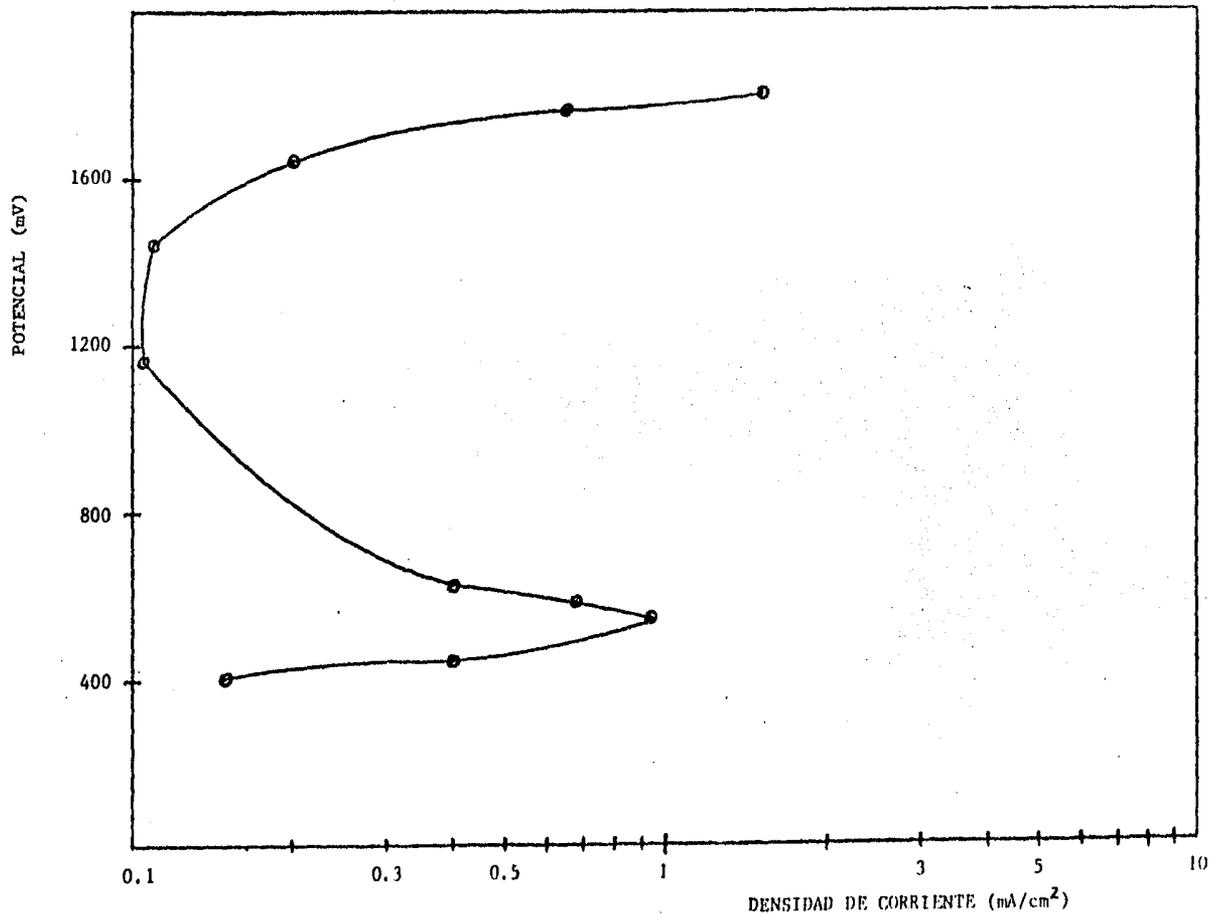
Gráfica 13. Curva de polarización catódica para el acero AISI 9840.



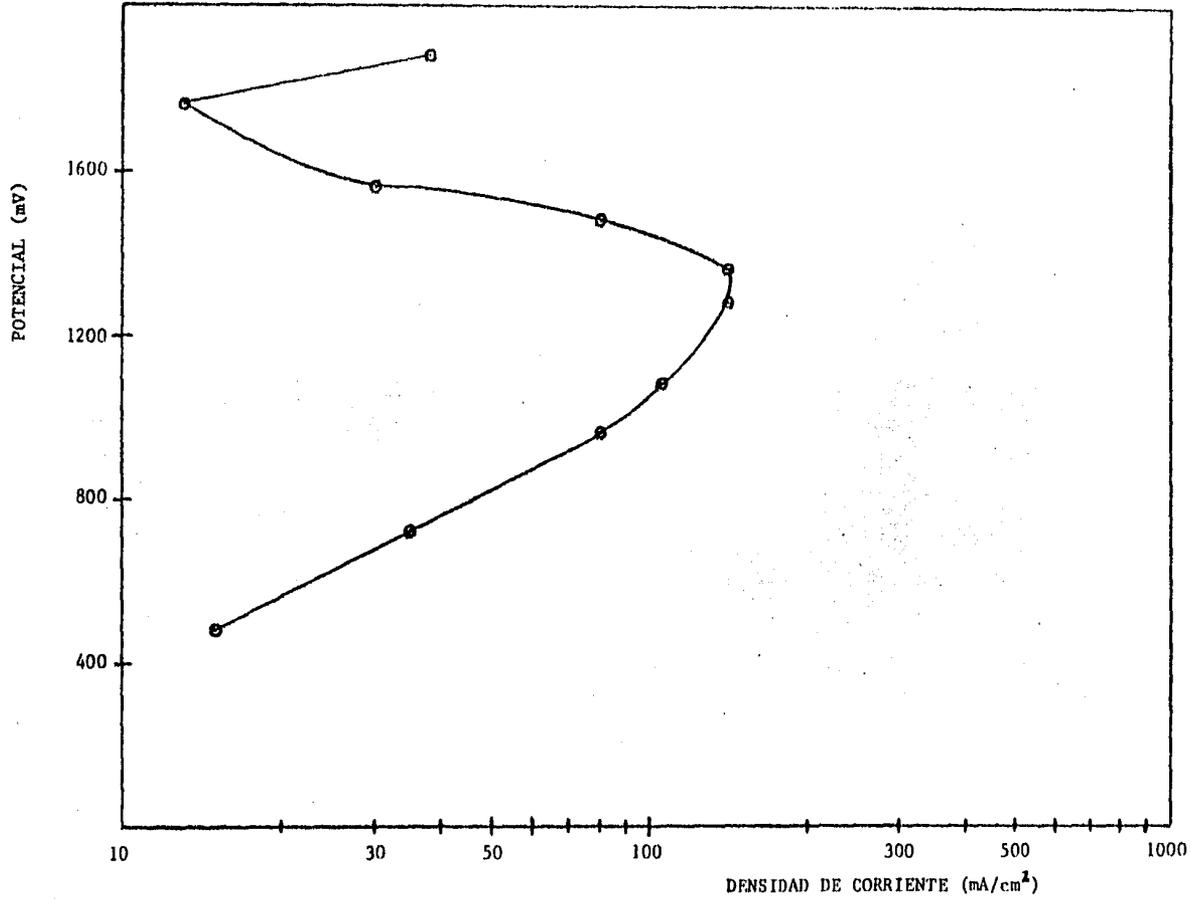
Gráfica 14. Curva de polarización anódica para el acero AISI 9840.



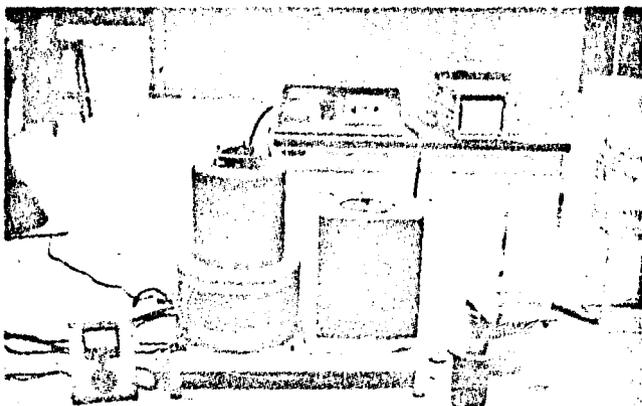
Gráfica 15. Curva de polarización catódica para el acero AISI 304.



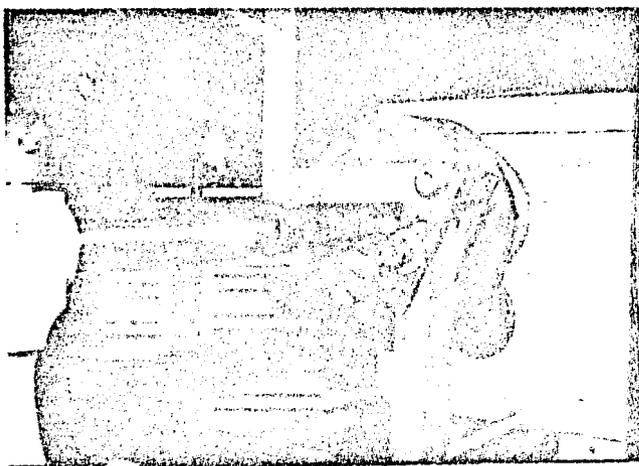
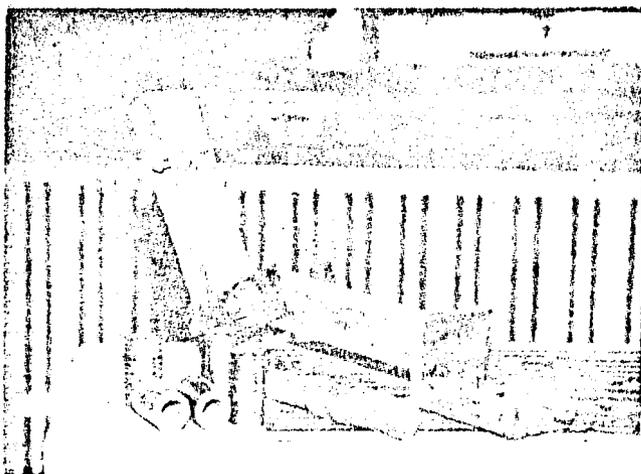
Gráfica 16. Curva de polarización anódica para el acero AISI 304, material de llegada.



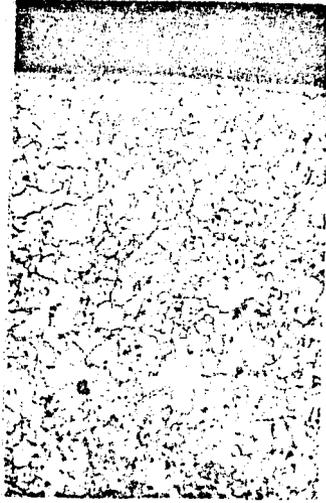
Gráfica 17. Curva de polarización anódica para el acero AISI 304, nitrurado 4 horas.



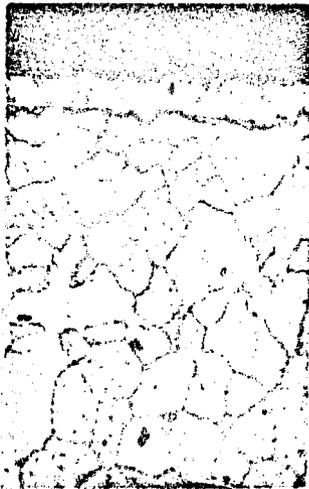
Fotograffa 1. Equipo utilizado en los diversos tratamientos



Fotografía 2. Ensayo de Desgaste.



(a)

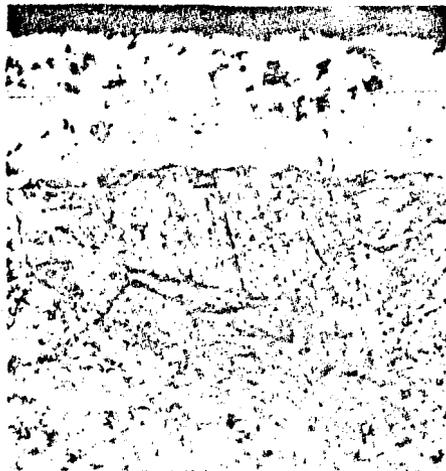


(b)

Fotografía 3. Acero AISI 8620 nitrurado 8 horas. (a) 90 X, (b) 350 X. Revelado con Nital 5.



(a)



(b)

Fotografía 4. Acero AISI 1045 nitrurado 8 horas. (a) 70 X,
(b) 670 X. Revelado con Nital 5.



Fotografía 5. Acero AISI 304 nitrurado 8 horas, 280 X.
Revelado con Nital 5.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

1. Mc. Quaid, H. W. and W.J. Ketcham, Some Practical Aspects of the nitriding process, Source Book on Nitriding. ASM (1977)
2. Wells, T. C., An Introduction to Surface Coating and Treatments, The Metals Society Conference, London, 1978
3. Idem. op. cit. 2
4. Idem. op. cit. 2.
5. Peny, A. J. et al, The Industrial Practice of Chemical Vapour Deposition, The Metal Society Conference, London, 1978
6. Creed, E. and Jowett, C. W., The Chemical Vapour Deposition of Wear Resistant Tungsten Carbide Coatings on Extrusion Dies, The Metals Society Conference, London, 1978
7. Naissel, L. I. and Glang, R., Handbook of Thin Film Technology, Mc. Graw Hill Inc., New York, 1970
8. Christie, I.R.A., Electroplating: a brief review, The Metals Society Conference, London, 1978.
9. Safranek, W. H. and Layer, C. H., Trans. Inst. Metal Finishing, 1975
10. Still, F. A. and Dennis, J. K., Electroplating, 1974.
11. Metals Handbook, ASM, 8 th. edition, vol. 2 (Heat Treating, Cleaning and Finishing), 1964, pp 409 - 598
12. Idem. op. cit. 2
13. Idem. op. cit. 11, pp 167 - 202
14. Wanke, K. y Schram, K., Temple del Acero: manual para el tratamiento térmico de las aleaciones de hierro, Ed. Aguilar, Madrid, 1972, pp 212 - 229
15. Recent Developments in the Surface Treatment of Metals, Metalurgia, February 1981

16. Buckley, A. B., and Murawa, V., Ferrous Heat Treatment in Engineering, Engineers Digest, Sunsey No. 41, 1969
17. Karl - Erik Thelning, Steel and its Heat Treatment. Befors Handbook, Butterworths, London, 1981, pp 432 - 465
18. Standford, K. R., Lasers in Metal Surface Modification, Metalurgia, vol. 47, No. 3, March 1980
19. Shachrai, A., Characteristics of Laser Surface Hardening of Metals, Proc. 18 th International Conference on Heat Treatment of Materials, Detroit, May 1980
20. Edenhofer, B., Heat Treatment of Metals 1, 1974
21. Seyegh, C., Principles and Application of Electron Beam Heat Treatment, Heat Treatment of Metals, 1978 - 1
22. Bell, T., A survey of the principles and practice of Thermochemical Treatments, Metals Society Conference, London, 1978
23. Idem. op. cit. 14, pp 150 - 212
24. Idem. op. cit. 11, pp, 93 - 163
25. Bell. T., Ferritic Nitrocarburising, Heat Treatment of Metals, 1975
26. Biddulph, R. H., The Boronising of Metals for Wear and Corrosion Resistance, The Metals Society Conference, London, 1978
27. N. N., Borided Metals Tackle Wear and Erosion Problems, Mat Engng, 1970
28. Kothjarenko, L. A., The boriding of some grades of tool and constructional alloy steels, Protective Coatings on Metals 3, 1971.
29. Eyre, T. S., Effect of boronizing on friction and wear of ferrous metals wear 34, 1975
30. Habig, H., Wear protection of Steels by Boriding, Vanadizing, Nitriding, Carburising, and Hardening, Materials in Engineering, vol. 2, December 1980

31. Machtell, R. L., Science and Technology of Surface Coatings, Academic Press, London and New York, 1974
32. Review of the Technological Requirements for High Temperature Materials R. and D., EUR 5623e, 1976.
33. Bernst, R., Vanadindiffusionsschichten and Stahl Neve Huette 16, 1971.
34. Idem. op. cit 30
35. Idem. op. cit. 22
36. Bell, T., Rees, T. and Korotchenko, V., Industrial Applications of Plasma Nitriding, IPAT 77 Proceedings
37. Bell, T., Plasma Heat Treatment of Tooling for the Plastic Industry, Plastics and Rubber: Processing, December 1976
38. Idem. op. cit. 22
39. Jones, C.K., Martin, S. W., Sturges, D. J., and Hudis, M., Ion Nitriding, Prac. Heat Treatment Joint Committee of the I.S.I., Institute of Metals, Institution of Metallurgists, London, December 1973.
40. Idem. op. cit. 14, pp 183, 184
41. Bell, T., Prac. Ion Plating and Allied Techniques, Conf. Edinburgh, 1977
42. Moss, A. R., and Young, W. S., Science and Technology of Surface Coatings Academic Press, London and New York, 1974
43. Hazlewood, F. J., and Jordanis, P.C., Proc. Ion Plating and Allied Techniques, Conf. Edinburgh, 1977
44. Bonshah, R. F., Proc. Ion Plating and Allied Techniques, Conf. Edinburgh, 1977
45. Dugdale, R. A., Prac. Ion Plating and Allied Techniques, Conf. Edinburgh, 1977
46. Idem. op. cit. 2

47. Apraiz, J. B., Tratamiento Térmico de los aceros, Ed. Dossat, Madrid, 1971, pp 388 -390.
48. Idem. op. cit. 17, pp 376 - 379.
49. Fry, Adolph, The Nitriding Process, ASST Nitriding Symposium (1929), Source Book on Nitriding, ASM (1977)
50. Idem op. cit. 48
51. Idem.op. cit. 48
52. Idem. op. cit. 48
53. Sergeson, R., Investigation in Nitriding, ASST Nitriding Symposium (1929), Source Book on Nitriding, ASM (1977)
54. ASM: Commities on Nitriding, Liquid Nitriding, Source Book on Nitriding, ASM (1977)
55. Idem. op.cit. 14, pp 184, 185
56. Idem. op. cit. 36
57. Idem. op. cit. 37
58. Idem. op. cit. 17
59. P. Astley, Liquid Nitriding; Develoments and Present Applications, Heat Treatment 1973
60. Idem. op. cit. 17
61. Idem. op. cit. 59
62. Idem. op. cit. 59
63. Heat Treatment of Metals, A New Approach to Salt Bath Nitrocarburising, 1981, 4, pp 85-88
64. Idem. op. cit. 54
65. Idem. op.cit. 59
66. Idem. op. cit. 14, pp 192 - 195

67. Idem. op. cit. 59
68. Idem. op. cit. 59
69. Idem. op. cit. 14, pp 186, 187
70. Idem. op. cit. 59
71. Idem. op. cit. 53
72. Idem. op. cit. 17
73. Homerberg, V. O. and Walsted, J. A., A study of the nitriding process-part 1, ASST Symposium (1929), Source book on nitriding, ASM (1977)
74. Dashfield, D. A., Nitriding: some problems and their solution, Heat Treatment 73, The Metals Society, December 1973
75. Idem. op. cit. 49
76. Idem. op. cit. 17
77. Dieter, G. E., Mechanical Metallurgy, Mc. Graw Hill Kogakusha LTD, 2nd. edition, Japan 1976, pp 389 - 402
78. L.P. Tarasov and N. W. Thibault, Trans. Am. Soc. Met., vol. 38, pp 331 - 353, 1947
79. Michael B. Bever and Carl F. Floe, Case Hardening of Steel by Nitriding, Surface Protection Against Wear and Corrosion, ASM (1953), Source Book on Nitriding ASM (1977)
80. Scott, D., Metallurgical Aspects of Wear, Symposium on Lubrication in Textile Machinery, Manchester University, April 1967.
81. M. P. de Andrés, Desgaste Mecánico: aspectos metalúrgicos y modo de acción en engranes y piezas de automóvil, Rev. Metal. CENIM, vol. 17, núm 4, 1981
82. Idem. op. cit. 77, pp 403 - 450
83. Avwer, S. H., Introducción a la Metalurgia Física, Mc. Graw Hill, 2a. edición, México, 1981, pp 578 - 598

84. Fontana, M. G. and Norbert D. Greene, Corrosion Engineering, Mc. Graw Hill, 2nd. edition, Japan 1978, pp 28 - 115
85. Idem. op. cit. 84, pp 319 - 324
86. Idem. op. cit. 84, pp 16 - 18
87. Galan, W. E., Métodos instrumentales de análisis químico, Mc. Graw Hill, México 1978, pp 207, 208, 218, 224.
88. Y. Inokuti, N. Nishida and N. Chashi, Formation of Fe_3N , Fe_4N , and $Fe_{16}N_2$ on the surface of iron, Metallurgical transactions A. The Metallurgical Society of AIME/ASM, April 1975, Source Book on Nitriding, ASM (1977).
89. Idem op. cit. 14, pp 184 - 187
90. Pieter Francois Colijn, Eric Jan Mittemeijer and Hermanos Carel Frans Rozendaal, Light - Microscopical Analysis of Nitrided or Nitrocarburized Iron and Steels, Metallkunde, Stuttgart 1983.
91. E. J. Mittemeijer, H.C.F. Rozendaal, P. F. Colijn, P. J. Vander Schaaf and R. Th. Furmee, Microstructure of nitrocarburized steels, heat treatment 81, The metal society, Birmingham
92. Idem. op. cit. 90
93. H.C.F. Rozendaal and E. J. Mittemeijer, X - ray Diffraction Analysis of Residual Strains in Nitrided Steels, Tagung Eigenspannungen, April 1983