



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

NITRURACION IONICA  
DE ACERO INOXIDABLE 316-L

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

Que para obtener el

Título de Física

P r e s e n t a .

EVA LETICIA ROJAS CALDERON

1989



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.

## INDICE

INDICE .....	1
INTRODUCCION .....	3
CAPITULO I GENERALIDADES SOBRE ACEROS INOXIDABLES.....	6
1.- Clasificación.	
2.- Endurecimiento de aceros inoxidables.	
2.1.Mecanismos de endurecimiento.	
2.2.Tratamientos de endurecimiento.	
CAPITULO II. NITRURACION IONICA .....	25
1.-Formación y descripción de la descarga luminosa.	
2.-Posibles procesos de penetración del nitrógeno.	
3.-Variables de nitruración iónica.	
4.-Equipo para nitruración iónica.	
CAPITULO III. PRUEBAS DE ANALISIS DEL MATERIAL.....	41
1.-Metalografía.	
2.-Dureza Rockwell.	
3.-Microdureza Knoop.	
4.-Microanálisis Auger.	

CAPITULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	55
CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSION.....	63
CONCLUSIONES.....	96
BIBLIOGRAFIA.....	98

## INTRODUCCION

La nitruración iónica es un proceso de tratamiento superficial de materiales que se conoce ya hace algunas décadas; no obstante se sigue investigando con interés por la diversidad de sus aplicaciones y por la necesidad de evaluar su efectividad para otros materiales.

Se ha realizado nitruración iónica a diversos aceros de herramienta y al carbón con buenos resultados en el incremento de su resistencia al desgaste y a la corrosión (18,19,20,36). Estos beneficios pueden repercutir en la economía de industrias que mediante este tratamiento incrementen el tiempo de servicio de piezas sometidas a desgaste.

El proceso de nitruración iónica se puede definir brevemente como un tratamiento de modificación de superficies que se lleva a cabo mediante una descarga luminosa producida en una cámara de vacío a la que se introduce una mezcla de nitrógeno e hidrógeno la cual se ioniza aplicando una diferencia de potencial entre las muestras que se conectan como cátodo y la cámara que se emplea como ánodo; con el campo eléctrico los iones son acelerados y penetran a la superficie de las piezas por impacto o reacción química formando una capa dura de nitruros de hierro y otros elementos aleantes presentes.

Los parámetros empleados en la nitruración iónica del acero inoxidable 316-L son los que dieron buenos resultados en trabajos anteriores (18,36,38) haciendo la suposición de que también eran

adecuados para este material.

El material elegido para realizar el experimento fué el acero inoxidable 316-L porque no es endurecible por tratamientos térmicos y es difícil de nitrurar por el método usual de nitruración gaseosa.

El acero se deformó plásticamente antes del tratamiento en una laminadora de rodillos para obtener endurecimiento del total del material y observar si existía una dependencia entre la deformación y el endurecimiento superficial provocado por la presencia del nitrógeno. Las deformaciones a que se sometió la barra de acero inoxidable fueron de 0 %, 10 %, 20 %, 40 %, 50 % y 70 % de su espesor original.

Uno de los efectos importantes que se ha obtenido con el tratamiento de nitruración iónica es el incremento de resistencia al desgaste de metales y puede evaluarse indirectamente con la prueba de microdureza con cargas pequeñas.

En el experimento se encontró incremento de microdureza de este acero austenítico. El incremento máximo fué de 497 % en la muestra deformada al 10 %.

La técnica de metalografía sirvió para buscar cambios en la microestructura e indicios cualitativos de la presencia del nitrógeno en las muestras nitruradas.

Sobre la superficie nitrurada no se encontraron cambios en la microestructura. Se efectuó una fractura transversal de las muestras y al pulir y atacar químicamente dicha superficie se encontraron diferencias entre la zona nitrurada y la no nitrurada.

En la cara transversal se evaluó la variación de microdureza con la profundidad encontrándose decremento paulatino al ir alejándose de la superficie.

El microanálisis Auger se efectuó para encontrar evidencia directa de la presencia del nitrógeno y se halló incremento en la concentración relativa de nitrógeno en el borde y hasta una distancia de aproximadamente 250 micras de él.

Posteriormente a este trabajo se efectuó nitruración iónica a otras muestras de acero inoxidable 316-L con parámetros diferentes de los empleados hasta aquí y que habían dado resultados satisfactorios en otros aceros (38). A estas muestras la única prueba que se les efectuó fué la microdureza. En este caso también se obtuvo endurecimiento superficial obteniéndose incrementos hasta de 342 % en la muestra deformada al 10 %.

## CAPITULO I

### GENERALIDADES SOBRE LOS ACEROS INOXIDABLES

#### 1.- Clasificación

Por definición se dice que los aceros inoxidable son aquellas aleaciones ferrosas que contienen un mínimo de 10 % de cromo (9).

Su resistencia a la corrosión se les atribuye a lo que se conoce como pasividad. La pasividad se debe a la formación de una capa protectora de tones o fracciones de moléculas sobre la superficie del metal que están unidas por fuerzas electrónicas (9); esta capa generalmente es un óxido pero su naturaleza exacta aún no se define con precisión de manera general.

Generalmente los aceros inoxidable se seleccionan para aplicaciones a altas temperaturas y requerimientos de resistencia al fuego. Además de esta posibilidad, tienen otras características deseables como son :su facilidad de limpieza, buena resistencia a la corrosión y son soldables. Son también más dúctiles y tenaces que los aceros al carbón (1,2).

Los aceros inoxidable abarcan una amplia gama de composiciones químicas y de propiedades físicas. El contenido de cromo generalmente varía entre 10 % y 12 % o entre el 16 % y el 30 %. El contenido se modifica de acuerdo a las características que deseen acentuarse (1,2,3,6).

De acuerdo con su microestructura y contenido de aleantes los

aceros inoxidables pueden clasificarse en : ferríticos, martensíticos, austeníticos, duplex y endurecibles por precipitación (9).

#### 1.1. Aceros inoxidables ferríticos.

Los aceros inoxidables ferríticos generalmente contienen más de 18 % de cromo y ningún otro aleante mayor.

Tienen estructura  $\alpha$  (cúbica centrada en el cuerpo) y por su bajo contenido de carbón (máximo de 0.2 %) no forman austenita es decir, estructura  $\gamma$  (cúbica centrada en las caras) a ninguna temperatura. Algunos inoxidables ferríticos contienen hasta cerca de 4% de molibdeno para mejorar su resistencia a la corrosión por picaduras. No pueden ser endurecidos por tratamientos térmicos y sólo moderadamente por trabajado en frío. Son magnéticos, tienen buena ductilidad y buena resistencia a la oxidación y a la corrosión.

Los inoxidables ferríticos más empleados son los que se designan con los siguientes números: 405, 409, 430, 430FSe, 434, 436, 442, 446, 430Ti, 444 (32).

En años recientes se ha desarrollado una familia de aceros ferríticos conocidos como aceros de bajos intersticios. Estos materiales contienen 0.030 % o menos de carbono y nitrógeno y presentan mayor ductilidad, tenacidad y soldabilidad que los inoxidables ferríticos convencionales (9,32).

## 1.2. Aceros inoxidable martensíticos.

Los aceros inoxidable martensíticos tienen una estructura austenítica a elevadas temperaturas que puede ser transformada en martensita mediante un enfriamiento adecuado a temperatura ambiente. Por este cambio de estructura son tratables térmicamente.

Generalmente contienen del 11 % al 18 % de cromo. El límite inferior de contenido de cromo está dado por la resistencia a la corrosión y el límite superior por el requerimiento de la aleación de convertirse completamente en austenita al calentarse (28,31).

Su contenido de carbono es variable, el que mayor cantidad tiene es el 440 con 0.95 a 1.20 % y el que menor cantidad tiene es el 414 L con 0.05 % (32).

Los aceros de este tipo más utilizados son : 403, 410, 414, 416, 416Se, 420, 420F, 422, 431, 440, 410Cb, 410S, 414L (32).

Estos aceros son magnéticos, resisten la corrosión en ambientes no muy severos y tienen muy buena ductilidad (28).

## 1.3. Aceros inoxidable austeníticos.

Los aceros inoxidable austeníticos tienen estructura  $\gamma$  (cúbica centrada en las caras); no presentan transformaciones de fase por calentamiento. Además del cromo contienen suficiente níquel para que tenga estructura austenítica a cualquier temperatura; si acaso a una temperatura muy alta (1050° C aproximadamente) agrandan el grano.

Todos son no magnéticos, presentan baja conductividad

térmica, son muy maleables y no son muy frágiles a bajas temperaturas (1,2,3,6,9).

Pueden ser endurecidos por trabajado en frío, pero no por tratamiento térmico. Tienen excelente resistencia a la corrosión, buena formabilidad y la mayoría son soldables. Con el trabajado en frío se endurecen, aumentan su límite de fatiga y pueden volverse ligeramente magnéticos.

Soportan ambientes oxidantes calientes y presentan resistencia a la corrosión por cavidades o picaduras por cloro. A temperatura ambiente presentan buena resistencia a los esfuerzos; tienen buena resistencia al impacto y presentan además excelentes características de doblado. Para aplicaciones estructurales es importante su tenacidad.

Pueden presentar corrosión si existen esfuerzos diferenciales. En general son muy utilizados en la industria química y petroquímica cuando se trabaja a alta presión, alta temperatura y corrosión severa (1,2,3,4,5,6,9,28)

Los aceros inoxidable austeníticos los clasifican (8) en 5 grupos:

- a) austeníticos convencionales: 301, 302, 304, 310, 316, 317.
- b) composiciones estabilizadas: 321, 347, 348.
- c) grados de bajo carbón: 304-L, 316-L, 317-L.
- d) grados de alto nitrógeno: 201, 202, 304N, 316N.
- e) austeníticos altamente aleados: 317LM, 317LX, JS700, JS777, 904L, AL-4X, 2RKG5, 254SMO.

### 1.3.1. El acero inoxidable 316

Los aceros están clasificados por series; una serie agrupa a los aceros que presentan muchas semejanzas entre sí

Los aceros de la serie 300 son austeníticos y junto con los de la serie 200 son los más soldables de todos los inoxidables; esta serie presenta buena resistencia a la corrosión virtualmente a todas las concentraciones y temperaturas en bases débiles, tales como hidróxido de amonio. En bases más fuertes, tales como hidróxido de sodio puede haber algún ataque o agrietamiento en soluciones muy concentradas y a temperaturas altas (5).

El acero 304 es el que se utiliza con mayor frecuencia de los de esta serie por el costo respecto a otros quizá mejores para algunos usos pero menos accesibles en precio.

La composición del acero inoxidable austenítico 316 es: 16-18 % Cr, 10-14 % Ni, 0.03 % C, 2.0 % Mn, 1.0 % Si, 0.045 % P, 0.030 % S, 2-3 % Mo (32).

El acero 316 tiene mayor resistencia a la corrosión que el 304 por su alto contenido de molibdeno, sobre todo al ácido sulfúrico, cloruros y ácidos orgánicos. Resiste en presencia del agua de mar pero no es muy resistente frente al ácido nítrico en ebullición. Aunque este acero contiene poco carbono, en él también puede llegar a ocurrir la corrosión intergranular común en aceros con alto contenido de carbono; esto sucede cuando se le someten a temperaturas entre 400 y 900 °C provocando la precipitación de carburos que hacen al material sensible a la corrosión intergranular (8).

La precipitación de carburos puede producirse en soldaduras sobre todo en zonas cercanas al cordón y por eso su empleo queda limitado a piezas que puedan recibir un temple austenítico posterior. Si existe corrosión como resultado de la sensitización de la zona afectada por el calor en la soldadura, el problema puede ser eliminado usando grados de bajo carbono o grados estabilizados (8,9,28).

Este acero es muy utilizado en procesos químicos, equipo para industria de alimentos y bebidas. También en farmacéuticos se elige el 316 por la resistencia a la corrosión y por su baja interacción química con los fármacos (1,2,5).

#### 1.3.1.1. El acero inoxidable 316-L.

La composición química del acero inoxidable 316-L es la misma del 316 con excepción del contenido de carbono. El 316 contiene 0.08 % de carbono mientras que el 316-L sólo 0.03 %.

El acero inoxidable 316-L se introdujo cerca de 1947 como resultado de las innovaciones que hicieron posible la reducción de carbono por la introducción de oxígeno en la fundición (2).

Su introducción fue muy importante para las partes soldadas en las que antes se usaba el 316 pero que no podían ser tratadas térmicamente después de soldadas; podía haber precipitación de carburos y por lo tanto eran sensibles a la corrosión intergranular (8).

Uno de los usos más comunes de este material es la

construcción de vasijas de alta presión, pero sobre todo es importante para vasijas compuestas de varias capas que pueden ser usadas para procesar o almacenar gases o líquidos a presiones extremadamente altas y bajo severas condiciones de corrosión. La fabricación de estas vasijas de multicapas empieza con un cilindro interior de acero inoxidable 316-L y después capas o envolturas sucesivas de alta tenacidad y baja aleación o acero al carbono que envuelven el cilindro interior y se sueldan juntos. También se construyen intercambiadores de calor de este material (4,5).

Cuando se necesita resistencia general a la corrosión especialmente cuando el 304 y el 304-L están sujetos a picaduras o corrosión excesiva se emplea el 316-L (6).

#### 1.4 Aceros inoxidables "duplex" o dobles.

Son una mezcla de ferrita y austenita. Tienen mayor tenacidad que los ferríticos (9).

De estos aceros los más empleados son: el 329, No. 7Mo, 3RE60, SAF 2205/AF22, Ferralium 255, D.P. 3 (9,32)

Un desarrollo reciente en las aleaciones dobles es la adición de nitrógeno. Estos aceros inoxidables pueden ser trabajados en frío hasta resistencias no obtenibles en ferríticos y en la mayoría de los austeníticos y se caracterizan por una segregación reducida de los elementos aleantes entre las fases austenítica y ferrítica; por esta razón exhiben una mejor resistencia a la corrosión en soldadura que la que tienen los duplex convencionales (9).

### 1.5 Aceros inoxidable endurecibles por precipitación

Los aceros inoxidable endurecibles por precipitación son del tipo cromo níquel que además contienen aleantes como cobre y aluminio. Estos aleantes forman precipitados durante el procesamiento. Pueden ser endurecidos a altas resistencias mecánicas por tratamientos de envejecimiento que consisten en dejar enfriar muy lentamente el material (9.28,31):

Se utilizan para engranes, sostenedores, cuchillería y partes utilizadas en aviación (29).

A continuación se presenta una tabla para identificar los tipos de aceros inoxidable que se conocen (9).

TIPO DE ACERO	COMPOSICION	MICROESTRUCTURA	PROPIEDADES MECANICAS
Ferrítico	11-30 % Cr 0- 4 % Ni 0- 4 % Mo 1- 2 % Mn	ferrita ( $\alpha$ )	resistencia a la tensión:415-550 MPa. resistencia a la cedencia:275-350 MPa. elongación en 50 mm.: 10 a 25 %
Martensítico	11-18 % Cr 0- 5 % Ni 0- 2 % Mo 1 % Mn	martensita tetragonal centrada en el cuerpo	resistencia a la tensión:480-1000 MPa. resistencia a la cedencia:275-350 MPa. elongación en 50 mm.: 14 a 30 %
Austenítico	15-27 % Cr 8-37 % Ni 0- 5 % Mo 0- 2 % Mn	austenita ( $\gamma$ )	resistencia a la tensión:430-550 MPa. resistencia a la cedencia:205-375 MPa. elongación en 50 mm.: 30-50 %
Dobles	18-27 % Cr 4- 7 % Ni 2- 4 % Mo	austenita y ferrita	resistencia a la tensión:680-900 MPa. resistencia a la cedencia:410-300 MPa elongación en 50 mm.: 10 a 48 %
Endurecible por precipi- tación.	12-28 % Cr 4-25 % Ni 1- 5 % Mo Al Ti	austenita y martensita	resistencia a la tensión:895-1100 MPa. resistencia a la cedencia:275-1000 MPa. elongación en 50 mm.: 10 a 35 %

TIPO DE ACERO	PROPIEDADES FISICAS	APLICACIONES
Ferrítico	No tratable térmicamente. Magnético. Buena resistencia a la rotura por corrosión por esfuerzos en cloro	Usado en partes que requieren combinación de buena resistencia general a la corrosión con buena resistencia a corrosión bajo esfuerzos: aplicaciones en agua de mar.
Martensítico	Endurecible por tratamiento térmico. Alta resistencia	Partes de alta resistencia, bombas, válvulas y maquinaria para papel.
Austenítico	No tratable térmicamente. No magnético.	Usado ampliamente en aplicaciones generales.
Duplex	No tratable térmicamente.	Cubiertas y tubos para intercambiadores de calor, tratamiento de aguas de desperdicio y bobinas de enfriamiento.
Endurecible por precipitación.	Endurecible por tratamiento térmico, muy alta resistencia.	Partes que requieren alta resistencia y resistencia a la corrosión y/o a alta temperatura.

## 2.-El endurecimiento de aceros inoxidables.

### 2.1. Mecanismos de endurecimiento en los aceros.

La estructura es un factor primordial para definir el comportamiento mecánico de los sólidos. Esto depende en primer lugar de la composición química y además de los procesos mecánicos y térmicos durante la conformación. Estas etapas de la producción afectan las propiedades mecánicas debido a su efecto en el tamaño de grano, gradientes de concentración, inclusiones, huecos, fases metaestables, fases dispersas y otros tipos de imperfecciones cristalinas (10).

A continuación se describen algunos de los mecanismos de endurecimiento en aceros y después se describen algunos procesos térmicos y mecánicos utilizados para endurecer algunos aceros.

#### 2.1.1. Endurecimiento por solutos

Una forma de aumentar la dureza y el límite de cedencia de un material, así como su rapidez de endurecimiento es la aleación por soluciones sólidas introduciendo átomos soluto como heterogeneidades. La efectividad del soluto depende de la diferencia de tamaño respecto al solvente y del porcentaje agregado. Si el átomo de soluto es más grande que el del solvente, se inducen campos de deformación a compresión mientras que si es más pequeño, son de tensión. La presencia de cualquiera de los dos impide el movimiento de dislocaciones (10).

Con los solutos se incrementa el esfuerzo necesario para mover una dislocación en su plano de deslizamiento por la presencia de estas barreras discretas (33).

### 2.1.2 Endurecimiento por precipitación

Las aleaciones susceptibles de endurecerse por precipitación son aquellas que pueden formar soluciones supersaturadas.

En un tratamiento de endurecimiento por precipitación, la aleación se solubiliza primero (por medio de un calentamiento en la región de una sola fase), se mantiene a esta temperatura por un periodo de tiempo determinado (para permitir la solución de todas las partículas de precipitado existentes que sean solubles en la matriz) y luego se enfría rápidamente a la región de dos fases. La rapidez de enfriamiento impide la formación de precipitados de equilibrio creando así una solución supersaturada. Posteriormente el material se deja a temperatura ambiente o ligeramente mayor y se forma un precipitado finamente disperso (10,33).

En general, la zona efectiva que impide el movimiento de las dislocaciones es mucho mayor que el tamaño real del precipitado debido a que los campos elásticos se extienden dentro de la red cristalina (10).

### 2.1.3. Endurecimiento por deformación.

La deformación plástica produce un incremento en el número de

dislocaciones dependiendo de la región de temperatura a que tenga lugar y del intervalo de tiempo en que se produzca. Otro incremento de dislocaciones, en virtud de su interacción da como resultado un estado más alto de esfuerzos internos (11).

En materiales policristalinos, la presencia de límites de grano ejerce una gran influencia sobre su comportamiento durante la deformación plástica. Los límites de grano introducen ciertas restricciones al movimiento de dislocaciones. Si se desea conservar la integridad de estos límites, cada uno de estos debe deformarse en una manera compatible con los demás. Las restricciones son diferentes para cada grano y, por lo tanto el comportamiento observado en las muestras policristalinas es el resultado de un proceso de adaptación mutua entre un número muy grande de granos. Cada uno tiende a deformarse de acuerdo con sus propias características pero su deformación se modifica por la presencia de sus vecinos (10,11).

Se ha determinado experimentalmente que la magnitud del impedimento al deslizamiento que producen los límites de grano depende del tamaño de grano (10).

Un metal recocido tiene del orden de  $10^6$  a  $10^8$  dislocaciones por  $\text{cm}^2$ , mientras que un metal altamente deformado tiene del orden de  $10^{12}$  dislocaciones por  $\text{cm}^2$  (10,11).

La mayor parte de la energía gastada en deformar un metal se disipa como calor; sólo cerca del 10 % de la energía gastada es almacenada en la red como incremento de la energía interna. La magnitud de la energía almacenada crece con el punto de fusión del metal y con las adiciones de soluto. Aunque también depende del

tipo de proceso de deformación (10.11.33)

## 2.2. Tratamientos de endurecimiento de aceros.

Se conocen diversos tratamientos de endurecimiento de aceros como son los tratamientos térmicos, los tratamientos termoquímicos y los procesos de deformación en frío

### 2.2.1. Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos se emplean para endurecer el total de una pieza o bien, sólo la superficie. En ambos casos se utilizan incrementos de temperatura y enfriamientos severos o lentos según el material que se tenga y las características que deseen obtenerse como resultado del tratamiento térmico.

Los tratamientos térmicos más empleados son: el templeado, el recocido y el revenido; los tratamientos térmicos de endurecimiento superficial más empleados son: el temple directo, temple a la flama, temple por inducción, el temple por haz de electrones y el endurecimiento superficial con láser (13).

Los aceros inoxidables endurecibles por tratamiento térmico son los martensíticos y los endurecibles por precipitación. Los aceros inoxidables austeníticos no son tratables térmicamente pero se les puede aplicar un tratamiento de recocido después de soldado o procesado térmicamente para optimizar su resistencia a la corrosión, suavidad y ductilidad (8).

### 2.2.2. Trabajado en frío.

El trabajado en frío consiste en una deformación plástica que se lleva a cabo en un intervalo de temperatura y en un tiempo de modo que los esfuerzos no son relevados.

La mayoría de los procesos de trabajado en frío consisten en reducir una o dos dimensiones del metal a costa del incremento de las otras dimensiones geométricas. El trabajado en frío produce elongación de los granos en la dirección principal de trabajo. La deformación severa produce una reorientación de los granos en una dirección preferencial. Esto produce anisotropía de las propiedades mecánicas (11).

Debido al incremento en la energía interna, la reactividad química se incrementa y esto conduce a un decremento en la resistencia a la corrosión (11).

Muy relacionadas con el trabajo en frío están las bandas de deformación. La deformación homogénea de un cristal da como resultado regiones de diferente orientación llamadas bandas de deformación.

Por lo general las bandas de deformación pueden ser observadas aún después de preparaciones metalográficas sucesivas del material porque representan regiones de diferente orientación cristalográfica y generalmente tienen apariencia irregular en su forma pero están elongadas en la dirección del esfuerzo principal. En general su contorno está pobremente definido, indicando un desvanecimiento general de la diferencia de orientación (11).

Los aceros inoxidables austeníticos son endurecibles por este

medio.

### 2.2.3. Tratamientos termoquímicos

Consisten en combinar los efectos de cambios de temperatura con una atmósfera reactiva para modificar la superficie de los materiales

Los tratamientos termoquímicos más empleados son: la carburización, la carbonitruración, baños con sales, endurecimiento superficial por interacción con polvos, implantación de iones y la nitruración

No todos los tratamientos termoquímicos son adecuados o útiles para los aceros inoxidable. Se ha visto que los baños con sales, la implantación de iones y la nitruración si son aplicables a los inoxidables

#### i) Baños con sales.

Para este tratamiento se emplean hornos que se calientan hasta fundir las sales o metales y se sumerge la pieza de trabajo para calentarla.

El baño consta de sales como cloruro de sodio, y potasio, nitratos, cianuros o metales fundidos, incluso el plomo

La temperatura de trabajo de los baños es de entre  $177^{\circ}\text{C}$  y  $1315^{\circ}\text{C}$  las temperaturas bajas son para los nitratos y metales las temperaturas altas para cloruros y sales.

La forma de calentar el horno puede ser con petróleo, gas o

electricidad (7).

#### ii) Implantación iónica.

Este proceso se lleva a cabo con un haz de iones acelerados en vacío (50 a 400 Kev y  $10^{-5}$  Torr) para producir cambios en las superficies tales como resistencia a la corrosión y al desgaste, propiedades catalíticas y de lubricación diferentes.

Con este método se obtiene mayor solubilidad que la que marca un diagrama de fases, formando así una capa fuera del equilibrio termodinámico.

El proceso de implantación iónica es uno de los llamados "fríos". Los iones implantados no penetran por límites de grano como en los procesos de difusión tradicionales y el espesor de las capas está limitado a cerca de 1 micra, pero la temperatura del sustrato puede modificarse para activar la difusión durante y después del proceso para obtener una capa de mayor espesor.

El equipo es muy caro, pues se requiere un acelerador de partículas y un sistema de alto vacío. Con este proceso no se deforman los materiales y es limpio.

Se ha aplicado a herramientas de conformado, dados de estampado y trefilado, rodillos de laminación, herramientas de corte (buriles, brocas, machuelos y otras) lográndose una extensión de su tiempo de servicio de 2 a 20 % y aún de 100 % en algunos casos (12,13,14,15).

### iii) Nitruración

La nitruración es un proceso de introducción de nitrógeno que se realiza con la finalidad de obtener en los materiales alguna de estas propiedades: endurecimiento superficial, incremento en la resistencia al desgaste, evitar el desprendimiento por escamas, proporcionar un coeficiente de fricción más bajo mejorando su resistencia a la abrasión, mejorar su resistencia a la fatiga y en todos, excepto en los inoxidables, mejorar su resistencia a la corrosión (8).

El grosor de la capa nitrurada que se obtenga dependerá sobre todo de : la composición del material, la temperatura y el tiempo de nitruración (8).

Los inoxidables solo pueden nitrurarse hasta cierto grado por los medios tradicionales de nitruración gaseosa y nitruración líquida por su alto contenido de cromo ya que este tiene el efecto de retardar la penetración del nitrógeno. De los aceros inoxidables, los austeníticos de la serie 300 son los más difíciles de nitrurar (8).

#### A) Nitruración gaseosa

El taratamiento de nitruración gaseosa se realiza colocando las piezas a nitrurar en un horno eléctrico y en contacto con un gas nitrogenado que usualmente es amoníaco, La temperatura empleada varía entre 495 y 565 °C (18).

### B) Nitruración líquida.

La nitruración líquida se realiza colocando la pieza a nitrurar en un baño de cianuros de sodio y potasio con una pequeña cantidad de carbonato de sodio que sirve como fundente. Se realiza en el rango de 510 a 590 °C. Los baños de tratamiento pueden durar desde 30 minutos hasta 2 horas (13).

### C) Nitruración iónica.

La nitruración iónica es un proceso de modificación de superficies que utiliza una descarga luminosa y se describirá en el capítulo II.

## CAPITULO II

### NITRURACION IONICA

La nitruración iónica es una extensión del proceso convencional de nitruración en el cual se utiliza una descarga gaseosa luminosa que se forma por la aplicación de una diferencia de potencial (de 500 a 1500 Volts) entre un cátodo (piezas a nitrurar) y un ánodo (cámara) en una mezcla de dos gases: nitrógeno e hidrógeno a una presión entre 0.001 y 100 Torr. El gas se ioniza y los iones de nitrógeno son acelerados y reaccionan con la superficie del material.

Diversos experimentos han mostrado que la nitruración iónica ofrece capas más duras y profundas que las de nitruración gaseosa con menor tiempo de tratamiento (19).

#### 1.- Formación y descripción de la descarga luminosa.

La descarga luminosa, brillante o gaseosa empleada para la nitruración iónica es un plasma de baja presión baja temperatura y poca ionización

Un plasma es un gas ionizado que contiene una mezcla de partículas con cargas positivas (iones), negativas (iones y electrones) y un número variable de átomos o moléculas neutras.

Existe una clasificación de los plasmas que depende del grado de ionización, de la densidad de electrones y de la temperatura de los iones y electrones del gas. Se muestra un cuadro con los tipos de plasmas y sus características.

PROCESO	IONIZACION (eV)	DENSIDAD DE ELECTRONES	TEMPERATURA (eV) iones electrones	
Descarga luminosa	$10^{-5}$	$10^2-10^9$	.05	1-5
Arco eléctrico	$10^{-2}$	$10^9-10^{10}$	.05	1-5
Plasma sintético	$10^{-4}-10^{-2}$	$10^8-10^9$	.50	1-5
Descarga fotoionizada	$10^{-3}$	$10^8-10^9$	.10	1-3
Plasma multidipolo	$10^{-3}-10^{-2}$	$10^9-10^{10}$	.30	1-5
Descarga Penning	$10^{-4}-10^{-2}$	$10^9-10^{12}$	.1 - .5	1-10
Tubos de choque	$10^{-1}$	$10^{16}$	1	1
Descarga R.F.	$10^{-3}$	$10^7-10^9$	.3	1-5
Descarga E.C.R.	$10^{-4}-10^{-3}$	$10^9-10^{10}$	.5	1-10
Descarga I.C.R.	$10^{-2}$	$10^{10}$	10	10
Plasma de láser	.1-.5	$10^{16}$	100	100
Plasmas alcalinos	.3-.5	$10^{10}-10^{11}$	.2-.3	.2-.3

$$1 \text{ eV} = 11594^\circ\text{K} = 1.6 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

Tabla 1. Clasificación de los plasmas según sus características de ionización, densidad de electrones y temperatura (18).

La ionización en los gases se produce principalmente por choques inelásticos donde la energía transferida produce excitación y ionización de los átomos; los procesos de relajación y neutralización inversos a los anteriores también son producto de las colisiones inelásticas. En este tipo de colisiones las pérdidas de energía varían entre 10 y 24 eV (40).

Para ionizar un átomo o molécula se necesita una energía mínima llamada potencial de ionización. El potencial para el primer estado ionizado (es decir, la energía necesaria para sacar el electrón más externo) en el caso de nitrógeno e hidrógeno que son los que nos interesan son:

Potencial de ionización (eV)	átomo o molécula
13.6	H
15.4	H <sub>2</sub>
14.5	N
15.6	N <sub>2</sub>

En la descarga luminosa las energías promedio de los electrones que producen las excitaciones y ionizaciones en el gas van de 1 a 10 eV y las energías de los iones y las partículas neutras son considerablemente menores (cerca de 0.01 eV) (33).

La descarga luminosa se dice que es un plasma "frío" porque aunque los electrones pueden tener energías para alcanzar  $10^4$  °K

su temperatura no repercute en la del plasma por su capacidad calorífica (33,41).

En la tabla 1 se presentan los parámetros típicos de las partículas en una descarga luminosa.

Partículas	Masa (g)	Densidad ( $\text{cm}^3$ )	Velocidad (cm/s)	Temperatura	
				$^{\circ}\text{K}$	eV
neutras	$6.6 \times 10^{-23}$		$4 \times 10^4$	273	.025
iones	$6.6 \times 10^{-23}$	$10^8 - 10^9$	$5.2 \times 10^4$	500	.040
electrones	$9.1 \times 10^{-28}$	$10^8 - 10^9$	$9.5 \times 10^7$	29200	2.0

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

La temperatura de las partículas depende de la energía cinética con que se mueve la partícula y que puede obtenerse de la ecuación:

$$E = 1/2 m v^2 = 3/2 kT$$

donde  $m$  es la masa,  $v^2$  la velocidad cuadrática media,  $T$  la temperatura de la partícula,  $k$  es la constante de Boltzmann y vale  $1.38 \times 10^{-16}$  erg/ $^{\circ}\text{K}$ .

Los electrones de la descarga gaseosa pueden tener diferentes temperaturas. Los electrones primarios que provienen del cátodo son los que tienen energías más altas, los electrones secundarios son los que provienen del cátodo pero que han perdido energía y los de más baja energía que han sido calentados por el plasma

(40,41).

El que se produzca mayor excitación y ionización en la mezcla gaseosa dependerá de las colisiones que tengan lugar en el plasma que a su vez dependen de la presión que exista en el sistema porque esta define la trayectoria libre media ( $\lambda$ ) de las partículas que es la distancia promedio que recorre una partícula sin chocar con otra.

Con la trayectoria libre media se pueden definir la probabilidad de colisión  $g = 1/\lambda$  y la frecuencia de colisión  $f = v/\lambda$ .

Para hidrógeno a 1 Torr  $\lambda = 3.5 \times 10^3$  cm y para el nitrógeno  $\lambda = 4.4 \times 10^3$  cm (40,41).

Al establecer el potencial de D.C. entre el cátodo (muestras) y el ánodo (cámara) pueden establecerse varios tipos de descargas gaseosas dependiendo de la relación entre el voltaje y la corriente que se aplique (figura 1). La región que se utiliza para la nitruración iónica es la de descarga anormal (34).

En la figura 1 la escala de voltaje no se indica porque depende de la presión a que se esté trabajando.

La nitruración iónica no debe llevarse a cabo cuando apenas empieza a verse la descarga o cuando aún no se cubre completamente el cátodo porque eso indica que no hay una densidad de corriente uniforme sobre la pieza sino que los iones están recibiendo energía en regiones localizadas (usualmente alrededor de brillos puntiagudas). Aumentando la corriente un poco hacia el límite de la región de arco, la pieza se envuelve completamente con la

descarga indicando una densidad de corriente más uniforme (34).

Resumiendo se puede decir que la descarga brillante es una corriente eléctrica pasando a través de una mezcla gaseosa ionizada (33,34)

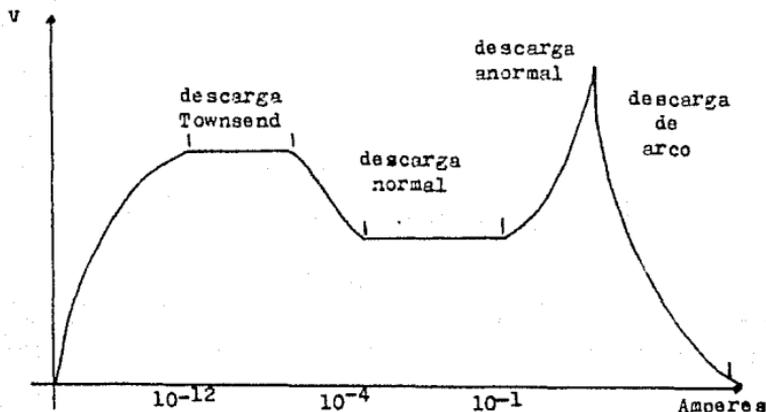


Figura 1. Dependencia del voltaje con la corriente en una descarga gaseosa (14,33).

Inicialmente, antes de la aplicación del voltaje a través del ánodo y el cátodo, las moléculas del gas no ionizadas presentan alta impedancia eléctrica al flujo de corriente. Cuando aumenta el voltaje, las moléculas locales a los electrodos se empiezan a ionizar y presentan una impedancia decreciente al flujo de corriente. Esta ionización tiene un efecto en cascada. Posteriormente se ionizan suficientes partículas para permitir que se produzca la "ignición del plasma". Aquí es donde la impedancia del gas decrece abruptamente y así un voltaje menor es suficiente

para sostener o aumentar la cantidad de corriente (34).

El resplandor visible que aparece alrededor de la región del cátodo es efecto del mecanismo de descarga y es causado por electrones de las órbitas externas de los iones del gas que son movidos entre niveles energéticos diferentes por medio del campo eléctrico, o por la transferencia de energía cinética de colisiones con otros iones. La energía requerida para mover estos electrones a un potencial orbital diferente es una cantidad discreta como lo describe la mecánica cuántica. Esto trae como consecuencia la emisión de radiación electromagnética en frecuencias discretas, algunas de las cuales son en la parte visible del espectro. Cada gas tiene una luz característica y sus espacios oscuros o líneas de espectro.

Cuando se utiliza nitrógeno e hidrógeno para la nitruración iónica con las condiciones adecuadas se pueden obtener dos bandas de luz visible cerca del cátodo. La banda más cercana es delgada y rosa y la siguiente banda es mucho más ancha y de color azul púrpura. Estas bandas pueden ayudar en el control del proceso de nitruración (34).

La figura 2 muestra un ejemplo de como es la caída de voltaje entre el ánodo y el cátodo a través de la descarga durante la nitruración iónica. Las pendientes y puntos de inflexión de la curva varían como función de la presión, el voltaje, la corriente y el tipo de gas pero en general la mayor caída de voltaje se localiza muy cerca del cátodo, una caída mucho más pequeña en el ánodo y casi no hay caída entre ellos (33, 34).

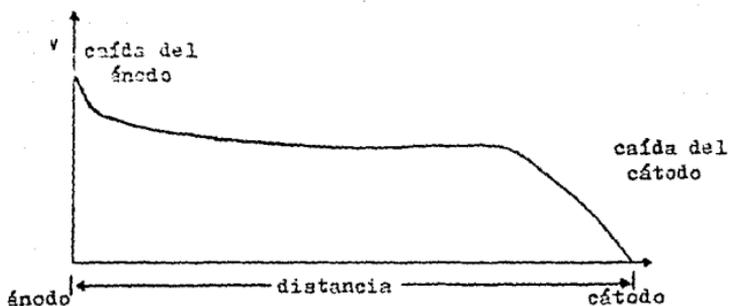


Figura 2. Caída de voltaje a través del plasma en la descarga gaseosa. La pendiente y puntos de inflexión varían como función de la presión, el voltaje, la corriente y el tipo de gas (33).

Cuando la corriente se eleva por encima de la región de descarga anormal se llega a la región de arco en un voltaje de bajada específico para cada gas en particular. La figura 3 muestra una curva típica relacionando la caída de voltaje como función del producto de la presión por la distancia entre el ánodo y el cátodo (33,34)

En la parte superior de la curva se encuentra la zona del rompimiento dieléctrico donde ocurre el arco. Este fenómeno a veces es apreciable por "chispazos" o cambios bruscos de voltaje y temperatura. Este efecto puede ocasionar daños en forma de picaduras en las muestras.

Bajo la curva se encuentra la zona deseable para la nitruración. La punta inferior de la curva se conoce como mínimo de Paschen y es el mínimo del voltaje de caída para un gas dado (34).

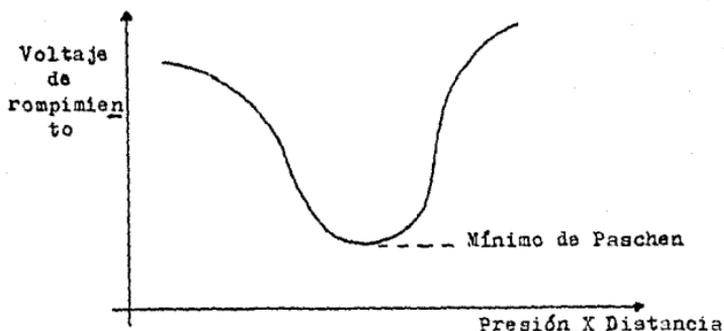


Figura 3. Mínimo de Paschen (34).

Las presiones y distancias típicas de nitruración son tales que su producto esté cerca de la parte inferior de la curva; entonces debe tenerse cuidado con puntas agudas cerca de la orilla de la placa del cátodo (34).

La figura 4 muestra las zonas que pueden aparecer entre el ánodo y el cátodo cuando se lleva a cabo la descarga luminosa. El resplandor del cátodo es una manifestación de la excitación de átomos erosionados del cátodo. Las partes menos importantes para la nitruración iónica son la columna positiva y el espacio oscuro de Faraday que pueden no aparecer cuando la distancia entre electrodos es muy pequeña.

Al observar detenidamente el proceso de descarga luminosa se puede observar el efecto de la presión sobre el cátodo. Si al estar trabajando se aumenta la presión, se verá que la parte brillante se pega y rodea más cerca y completamente al cátodo (ver la figura 4). Este fenómeno es útil para ocasionar que se nitruren huecos pequeños (presión alta) o dejen de nitrurarse (presión baja); también sirve para controlar la nitruración de piezas muy irregulares (33,34).

- 1.-Espacio obscuro de Aston.
- 2.-Resplandor del cátodo.
- 3.-Espacio obscuro del cátodo.
- 4.-Resplandor negativo.
- 5.-Espacio obscuro de Faraday.
- 6.-Columna positiva.
- 7.-Resplandor del ánodo.
- 8.-Espacio obscuro del ánodo.

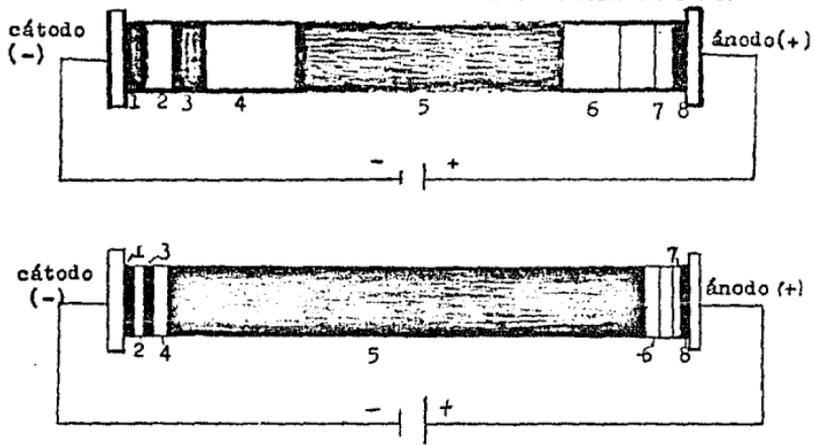


Figura 4. Regiones que se presentan durante una descarga luminosa.  
 4a. Presión baja. 4b. Presión incrementada (24).

La variación de la presión en partes de formas muy irregulares o partes muy cercanas entre sí puede ocasionar que la descarga de dos partes se traslape o coincida y atrape iones que ocasionen un bombardeo más pesado y densidades de corriente localmente más altas provocando sobrecalentamiento de las piezas (34).

Igualmente pueden aparecer unas líneas rectas perpendiculares al cátodo o al ánodo llamados rayos catódicos o anódicos que son electrones y iones libres con una velocidad muy alta (40).

## 2 - Posibles procesos de penetración del nitrógeno

Durante los procesos de modificación superficial se promueven efectos físicos que siempre están presentes sin importar el gas utilizado y efectos químicos presentes sólo cuando se usan gases reactivos.

Las interacciones superficiales básicas físicas y químicas se ilustran en la figura 5 (33)

### Procesos de interacción

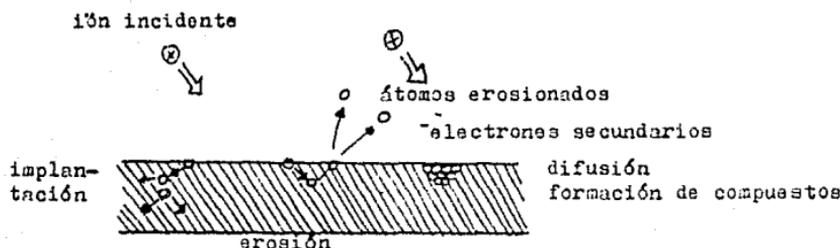


Figura 5. Interacciones superficiales básicas que ocurren durante la nitruración iónica.

Las interacciones físicas que tienen lugar son: la penetración de partículas quedando implantadas en el material, erosión del material como resultado de sacar átomos de la superficie por la transferencia de momento y reflexión de partículas incidentes. Además de los procesos anteriores también se ocasiona la emisión de electrones secundarios que son importantes para sostener el proceso de descarga luminosa (19,33).

El aspecto químico de la energía de activación para el

proceso es dado por la descarga del gas reactivo. Las reacciones se aceleran por el incremento de temperatura durante el bombardeo de iones reactivos (33).

Resumiendo las contribuciones de varios autores (19, 20, 33, 34), se puede decir que el mecanismo básico de la formación de la capa nitrurada en el acero inoxidable es como sigue.

Los iones que bombardean el cátodo desprenden átomos metálicos (erosión o decapado). Parte de la energía del ión se convierte en trabajo para desprender los átomos y los electrones de la superficie y la otra parte en energía cinética de las partículas desprendidas. El hierro erosionado reacciona con los átomos de nitrógeno en fase gaseosa formando FeN que es inestable y se condensa en la superficie de la muestra descomponiéndose en otros nitruros ( $Fe_2N$ ,  $Fe_3N$ ,  $Fe_4N$ ). El nitrógeno que se libera en este proceso se difundirá en la muestra y otra parte regresará al plasma (19,33). La figura 6 ilustra lo antes indicado.

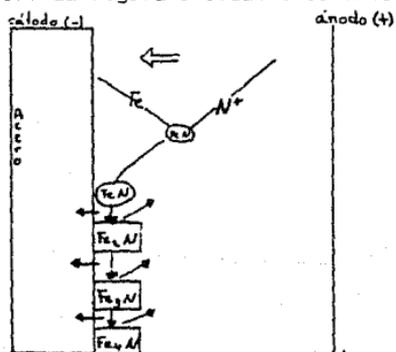


Figura 6. Mecanismo de penetración del nitrógeno propuesto inicialmente por Edenhöfer.

Cabe señalar que los estudios de M. Hudis (20) mostraron que al menos para los aceros 4140 y 4340, los iones moleculares de nitrógeno-hidrógeno eran más efectivos que los iones de nitrógeno sólo y por eso se utiliza la mezcla de 80 % H, 20 % N.

La presión y la diferencia de potencial permiten variar el decapado y condensación y eso permite controlar el grosor de la capa compuesta (33).

Según M. Hudis (20), también la composición de la mezcla tiene gran efecto sobre propiedades como: profundidad de la capa y dureza obtenida.

La difusión del nitrógeno en el material se facilita por el calentamiento de la pieza provocado por el golpeo y penetración de los iones a las capas externas de la muestra ocupando la energía remanente en calentar la pieza (19).

La difusión acelerada del nitrógeno en comparación con otros procesos como el de nitruración gaseosa no puede explicarse únicamente por el ascenso de temperatura provocado por el impacto de los iones sobre el cátodo sino también porque el gradiente de concentración de nitrógeno en la superficie es muy alto cuando se condensa el FeN.

Edenhofer (19) encontró que en la nitruración iónica la mayor parte del nitrógeno tiene difusión transcristalina desde el principio del proceso debido a la condensación uniforme de los nitruros de hierro del plasma en la superficie completa de la pieza de trabajo permitiendo que un frente plano de difusión entre en el material.

En el caso de los aceros de bajo carbón, no se pueden formar carbonitruros que permanezcan cerca de la superficie e inniban la difusión por su tamaño o por el empleo del nitrógeno en su formación (19).

### 3.-Variables importantes de nitruración iónica.

Los parámetros que se fijan y sirven para controlar el proceso de formación y composición de una capa nitrurada son: el voltaje, la densidad de corriente, la proporción de nitrógeno e hidrógeno dentro de la cámara, la presión del gas, la temperatura de la pieza, el tiempo de tratamiento y la geometría del cátodo.

La presión empleada para la nitruración iónica generalmente está entre .01 y 100 Torr y también dependerá de cuánto se desea que se pegue la parte luminosa de la descarga al cátodo para hacerla uniforme e impedir que se traslape y coincida para evitar un bombardeo excesivo en la superficie (19,20,33,34,36).

El voltaje empleado depende de la presión del interior de la cámara y se fija en función de la curva de la figura 1 sabiendo que la zona de descarga anormal es la que se debe utilizar para el proceso (8,14,20,33,36). Usualmente varía entre 300 y 1500 Volts para evitar que no se sostenga la descarga o que se llegue al voltaje crítico donde la descarga luminosa se colapsa y se llega a la región de arco (8,33).

La corriente necesaria para la nitruración iónica depende del área total del cátodo que estará bajo la luminosidad y debe ser tal que la descarga se mantenga en el rango anormal (fig.1). Generalmente el valor de la densidad de corriente se encuentra

entre 0.5 y 3.5 mA/cm<sup>2</sup> (13,33)

La temperatura de las piezas que se nitruran iónicamente es función del voltaje y de la presión de la cámara ya que de estos parámetros depende la energía y la frecuencia con que las partículas chocan sobre la superficie del cátodo. Se ha observado que para los intervalos mencionados en los párrafos anteriores la temperatura está entre 250 y 550<sup>o</sup> C (8)

La composición del gas empleado depende de la dureza y de la profundidad de la capa superficial que desee obtenerse. Una mezcla que ha dado buenos resultados en diversos trabajos es la de 80 % H<sub>2</sub> y 20 % N<sub>2</sub> o valores cercanos a éste (8,13,19,20 36).

La geometría del sistema tendrá algo que ver cuando sea de forma muy irregular como por ejemplo con puntas demasiado largas que pueden afectar el comportamiento del campo.

#### 4. - Sistemas y equipo empleado en nitruración iónica.

En la figura 7 se muestran los componentes principales de una instalación para la realización del proceso de nitruración iónica.

El equipo indispensable para llevar a cabo el proceso es: un sistema de vacío, un tanque con la mezcla del gas, una fuente de alto voltaje, una fuente de corriente, medidores de vacío, compuertas de entrada para el gas y un termómetro.

La vasija de vacío puede hacerse de un material resistente al calor pero pueden utilizarse las vasijas utilizadas para los tratamientos usuales al vacío porque la temperatura de trabajo no es muy alta. Para nitrurar el acero inoxidable es preferible utilizar vasijas de inoxidable para evitar la contaminación con

elementos como el carbón

Las bombas mecánicas, capaces de producir un vacío de  $1 \times 10^{-3}$  Torr son suficientes para trabajar un proceso de nitruración iónica.

La fuente de poder debe tener capacidad de al menos hasta 200 volts y de proporcionar corriente de hasta 1 ampere.

La temperatura de la pieza se mide con termopares de cromel-alumel.

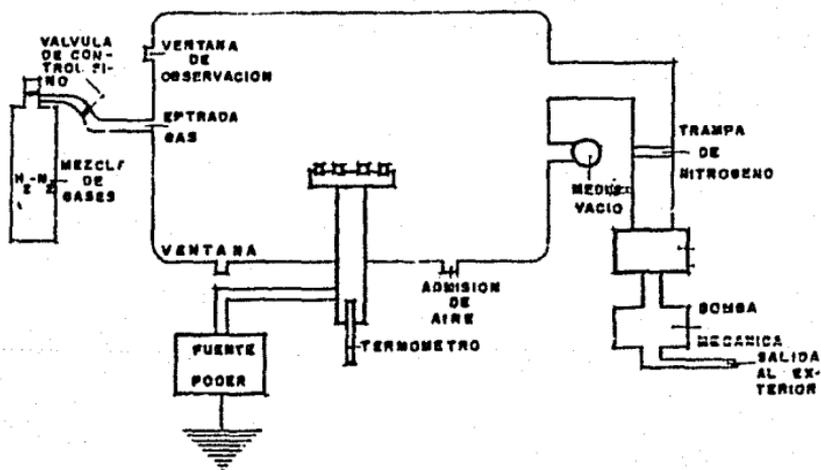


Figura 7. Dispositivo para nitruración iónica.

## CAPITULO III

### PRUEBAS DE ANALISIS DEL MATERIAL

#### 1. Metalografía

La metalografía es una técnica que nos sirve para examinar la microestructura de aleaciones y metales con un microscopio.

Esta técnica es de gran utilidad tanto en la industria como en la ciencia sobre todo si se hace uso de la relación que existe entre la microestructura y ciertas propiedades físicas de los metales.

Para poder observar la estructura es necesario que la muestra reciba una preparación previa. Se produce una superficie especular y después se pone al descubierto la microestructura mediante un ataque químico que posteriormente se describirá detalladamente.

#### 1.1. Preparación de muestras metalográficas.

##### 1) Selección y corte.

La muestra debe seleccionarse de manera que sea representativa de lo que se quiere estudiar.

Una vez que se localiza la parte de donde va a ser extraída la muestra, generalmente se corta con discos abrasivos que giran a velocidades de aproximadamente 3520 rpm. Existen otros métodos de corte como lo es el corte por chispa.

Es importante mencionar que cualquiera que sea el método de corte, la muestra debe refrigerarse con agua o aceite para evitar que la temperatura se eleve tanto como para modificar la

estructura

La muestra debe quedar de un tamaño que sea fácilmente manejable para que pueda trabajarse correctamente con ella. Si la muestra es muy pequeña, debe introducirse a un molde cómodo.

ii) Montaje de muestras.

Si la muestra no es manipulable, deberá hacerse un "montaje" de manera que se obtenga un tamaño adecuado; el pulir una muestra muy pequeña es incómodo y puede acarrear problemas como son el redondeo de los bordes y la formación de angulosidades en la superficie.

La forma más sencilla de adecuar el espécimen para trabajarlo es colocándolo entre dos placas metálicas o de plástico y fijarla con tornillos. Otro método es con mezclas o materiales plásticos de bajo punto de fusión como el lacre; en este caso, la muestra se pone dentro de un molde de tamaño y forma adecuado, se vierte la mezcla o material, se deja enfriar y se tiene la muestra de tamaño y forma más adecuado para trabajarla.

El método más difundido es el de aplicar calor y presión a resinas plásticas sintéticas que vienen en forma de granulos. Para incrustar la muestra, ésta se coloca dentro de un molde que está en una prensa hidráulica, se aplica calor y presión de tal manera que la resina se funde y luego toma la forma del molde mediante la presión aplicada. La resina plástica más utilizada es la baquelita que una vez endurecida es muy resistente a la abrasión y a los reactivos químicos.

En el caso de no poder someter la muestra a calentamiento se utilizan las resinas de "montaje en frío" que son polvos plásticos a los que se les añade un catalizador formando una mezcla que se

viente sobre la muestra colocada previamente en un molde adecuado y se deja secar para que endurezca (21,34).

iii) Desbaste burdo e intermedio.

Después de cortar se debe emparejar la muestra con una lima o piedra de asmeril y esto se conoce como desbaste.

El desbaste burdo se realiza en una desbastadora de cinta la cual es una banda recubierta de carburo de silicio que gira a velocidades de aproximadamente 1725 rpm y está bañada continuamente con agua. Las bandas pueden tener diferentes tamaños de partículas y se pueden emplear dos o tres de ellas.

El desbaste intermedio tiene como objeto dejar en la muestra rayas más finas que las dejadas por el desbaste burdo para que posteriormente sean fácilmente eliminadas por el pulido fino.

El desbaste intermedio se hace con papeles recubiertos de polvo de carburo de silicio de diferentes tamaños de partículas. Las partículas van adheridas a una base de papel mediante un pegamento resistente al agua y éstas tienen filos que van cortando el material de la superficie rectificando más entre más finas sean las partículas.

Los papeles según el tamaño de partícula se conocen por número; por ejemplo: 240, 320, 400 y 600 siendo este último el de partículas más finas.

iv) Pulido mecánico grueso y fino.

Después de desbastar una muestra hasta el papel 600, se pasa al pulido que tiene como finalidad obtener una superficie plana y libre de las rayas que deja el desbastado.

El pulido grueso se hace en pulidoras de disco de acero que

giran horizontalmente a diferentes velocidades (1140, 1725 rpm); el disco se cubre con un paño que sirve de soporte al polvo abrasivo que realiza el pulido cortando material de la superficie de la muestra. En general, los abrasivos son polvos de óxidos muy duros cuyas partículas tienen aristas muy agudas que cortan el material. El mejor abrasivo para el pulido es la pasta de diamante que tiene diferentes tamaños de partículas ( desde 120 hasta 0.3 micras).

El abrasivo más utilizado es el óxido de aluminio (alúmina) que es muy duro y más barato que la pasta de diamante. Se vende como polvo o suspensión en agua destilada y con diferentes tamaños de partículas (desde 15 micras hasta 0.05 micras).

Para efectuar el pulido se coloca la superficie a pulir en contacto con el paño añadiendo el abrasivo con algún lubricante y de vez en cuando se observa al microscopio para apreciar si desaparecen las rayas del desbaste.

El pulido fino se efectúa con el mismo equipo e indicaciones; la diferencia radica en los paños que se emplean, las velocidades de giro de los discos, los lubricantes empleados y los tamaños de partícula de los abrasivos (21,22,23,24).

#### v) Ataque químico.

El objetivo del ataque químico es revelar a la vista la microestructura del material para obtener información y relacionarla con propiedades mecánicas, físicas o apreciar cambios.

La forma más común para revelar la estructura es la de poner la superficie pulida en contacto con un reactivo químico para que se corroa de manera diferente dependiendo de la orientación de los

cristales que forman las muestras, de las fases presentes en ella, o de su composición (24).

Los agentes de ataque utilizados generalmente son ácidos o bases que atacan diferencialmente la superficie heterogénea.

El ataque está basado en una reacción electroquímica pero la mayoría de los reactivos se han desarrollado empíricamente; recientemente ha habido intentos por desarrollar procesos de ataque estrictamente controlados con el ataque potencioestático (24).

El método químico húmedo de ataque es el más empleado por su sencillez, rapidez y bajo costo.

La metalografía en color se empezó a utilizar para mejorar la detección de las fases y obtener mayor diferenciación.

El uso combinado de la técnica de iluminación con luz polarizada y el ataque químico en color puede ser muy útil en aplicaciones especiales (24,25).

En el caso de trabajar con aceros inoxidables, las fases son fácilmente distinguibles a menos que estén mezcladas. El ataque selectivo e identificación confiable de fases secundarias, carburos, etc. es otra razón para emplear la metalografía en color. Algunos ejemplos de lo que se puede hacer con la metalografía en color en los inoxidables es la coloración de la matriz austenítica o austenítica dejando los carburos sin colorear o colorear los carburos y las distintas fases que se tengan (25).

Los pasos a seguir para efectuar un ataque químico son: seleccionar el reactivo adecuado para el material y lo que queremos revelar de él según recomienda la literatura, ensayar cada uno de los reactivos recomendados teniendo cuidado de

observar las indicaciones sobre el método de aplicación, tiempo y temperatura y elegir el mejor. Aplicar el reactivo ya sea sumergiendo la muestra o mojando un algodón con el reactivo y ponerlo en contacto con la superficie pulida del metal. Al terminar de someter una muestra a ataque se debe enjuagar abundantemente para impedir que el reactivo siga actuando.

Si el ataque se realiza por inmersión la muestra se debe tomar con unas pinzas y sumergir la superficie a atacar sin tocar con ella las paredes o el fondo del recipiente, agitar lentamente para evitar las burbujas de aire que provocarían un ataque no uniforme.

Los tiempos recomendados en las recetas son aproximados y basados en la experiencia; sólo por el aspecto de la probeta se puede saber si ya está atacada adecuadamente.

Si la microestructura está clara y bien delineada, quiere decir que ya está bien atacada. Si aún no está bien delineada o si no está clara significa que le falta tiempo de ataque; si por el contrario, no está clara pero predomina un color café oscuro en toda la superficie, quiere decir que se excedió el tiempo de ataque.

En el caso de que le falte tiempo de ataque, la muestra puede volver a sumergirse en el reactivo por un tiempo menor que el inicial pero se debe tener en cuenta que los tiempos no son aditivos; si por el contrario, se excedió el tiempo de ataque la muestra debe volver a pulirse y borrar todo el ataque anterior.

Si después de varios intentos no se logra un resultado satisfactorio se puede ensayar con otro reactivo (21,24).

## 1.2 Fotomicrografía.

El microscopio nos sirve para observar detalles que a simple vista no es posible definir; sin embargo, a veces es necesario tener una impresión permanente de nuestra observación.

En este caso se utiliza lo que se llama fotomicrografía: es decir, la obtención de fotografías de imágenes microscópicas. Existen varios factores que intervienen en la calidad de las fotomicrografías como son: la muestra que se va a fotografiar, el microscopio con sus elementos ópticos y la calidad de los productos fotográficos que se utilicen y la técnica empleada en las operaciones.

Se debe preparar la superficie lo mejor posible y ocupar los recursos fotográficos de la mejor manera posible para tratar de obtener una imagen lo más cercana a la real.

El tamaño de la imagen de una fotomicrografía queda determinada por el objetivo, el ocular, la longitud del tubo del microscopio y de la distancia del ocular a la película.

La amplificación total del microscopio es el producto de los aumentos propios del objetivo por los del ocular. Si se proyecta la imagen que sale del ocular hacia una pantalla o película, la imagen quedará enfocada a una distancia de 250 mm. Si se quiere una imagen mayor, la pantalla se debe retirar más; el aumento de la imagen será directamente proporcional a la distancia del ocular a la película (a esta distancia se le conoce como "distancia de fuelle") (24).

Para una combinación dada de objetivo, ocular y distancia de fuelle, existe un límite al cual se puede llegar en la amplificación de las fotografías. Este límite está determinado por

la propiedad del objetivo llamada apertura numérica.

El valor de la apertura numérica viene marcada en el montaje mecánico del objetivo y sirve para determinar el poder de resolución y capacidad de una lente de diferenciar perfectamente dos detalles; por ejemplo, dos líneas que estén muy juntas están resueltas cuando se les puede percibir como dos líneas del objetivo. A mayor apertura numérica, mayor poder de resolución.

Si se toma una fotografía con aumentos superiores al determinado por el límite antes mencionado, no se obtendrá mayor resolución que la establecida por la apertura numérica del objetivo que se use. A los aumentos empleados arriba del límite se les llama "aumentos en vacío" y en realidad estos aumentos no traen ninguna ventaja y si condición de nitidez en la fotografía.

La regla para obtener el límite de magnificaciones es multiplicar por 1000 la apertura numérica. Por ejemplo, si se tiene una apertura numérica de 0.65, el límite será de 650. Si se desea mayor magnificación con buena resolución, se deberá utilizar un objetivo de mayor apertura numérica.

Al pasar de un negativo a una copia positiva, también se pueden tener muchos aumentos al vacío. Por ejemplo, si con el microscopio se alcanzó el límite de magnificación y luego con una amplificadora se pretende agrandar aún más este negativo, la fotografía final será de mala calidad y muy difusa. Entonces, cuando se desea hacer una ampliación es necesario usar en el microscopio un número de aumentos muy por abajo del valor límite.

Si se conoce la amplitud numérica del objetivo usado y la longitud de onda de la luz empleada, se puede determinar el poder de resolución mediante la siguiente fórmula:  $2\lambda, 54, \lambda$

$$\text{Poder de resolución} = \frac{\text{longitud de onda}}{2 (\text{apert. numérica})}$$

Cuando no se conoce con precisión la longitud de onda, se utiliza la de la luz predominante. En general existen tablas que indican la longitud de onda predominante en un cierto tipo de filtro.

Al tomar una fotografía, se debe saber que tiempo de exposición se le debe dar. Lo más cómodo es utilizar un exposímetro automático el cual se conecta directamente a la cámara y una vez establecidas las condiciones en el microscopio, se obtiene automáticamente el tiempo de exposición. En algunos otros exposímetros la lectura es dada en unidades de otra variable que deberá transformarse a segundos mediante algún cálculo o tablas (21,24)

### 3. Prueba de dureza Rockwell

La prueba de dureza Rockwell mide la resistencia de un material a la penetración de un punzón. El penetrador puede ser una esfera o un cono hecho de un material mucho más duro que el que se ensaya como acero endurecido, carburo de tungsteno o diamante (10).

En esta prueba la carga se aplica al oprimir lentamente el penetrador perpendicularmente a la superficie ensayada, por un periodo determinado (10).

En esta prueba de dureza se utiliza un instrumento de lectura directa basado en el principio de medición de profundidad diferencial. La prueba se puede describir de la siguiente manera: la muestra se eleva lentamente contra el marcador hasta que se ha aplicado una carga pequeña determinada. Esto se indica en el disco medidor, luego se aplica una carga mayor y después de que la aguja del disco llega al reposo, se quita la carga mayor y, con la carga menor todavía aplicada se lee el número de dureza Rockwell en el disco medidor (29).

Existen dos tipos de probadores Rockwell: el probador normal para secciones gruesas y el probador superficial para secciones delgadas. En el probador normal la carga es de 10 Kg. y en el probador superficial de 3 Kg. Pueden utilizarse diversos marcadores y cargas y cada combinación determina una escala Rockwell específica. Los indentadores pueden ser bolas de acero de 1/16, 1/8, 1/4 y 1/2 de pulgada de diámetro o un indentador cónico de diamante (10.28).

Generalmente las cargas mayores son de 60, 100 y 150 Kg. en el probador normal y de 15, 30 y 45 en el probador superficial (28).

Las escalas Rockwell empleadas más comúnmente son la B (marcador de bola de 1/16 de pulg y 100 Kg. de carga) y la C (marcador de diamante y 150 Kg. de carga), ambas obtenidas con el probador normal. Debido a que hay varias escalas Rockwell, el número de dureza debe especificarse mediante el símbolo HR seguido de la letra que designa la escala y precedido por los números de dureza (10).

El funcionamiento de la máquina debe ser verificado

frecuentemente con bloques de prueba estándar proporcionados por el fabricante (29).

### 3. Prueba de Microdureza

La prueba de microdureza se realiza efectuando penetraciones microscópicas empleando cargas muy pequeñas y se utiliza para estudiar variaciones localizadas de dureza en los materiales (10).

Las cargas de prueba están entre 1 y 1000 g. Hay dos tipos de indentadores empleados para la prueba de microdureza: la pirámide de diamante Vickers de base cuadrada de  $136^\circ$  y el marcador Knoop de diamante alargado. El indentador Knoop tiene forma piramidal que produce una impresión en forma de diamante que tiene una diagonal grande y otra pequeña a una razón aproximada de 7:1. La forma piramidal empleada es tal, que sus aristas transversales forman un ángulo de  $130^\circ$  y las longitudinales lo forman de  $172^\circ$  (ver la figura 9). La profundidad de impresión es como de 1/30 de su longitud (28).

La importancia de los resultados de esta prueba en el presente trabajo se debe a que según la mayoría de las teorías de desgaste se supone que hay una relación entre la dureza de un material y su resistencia al desgaste. Entonces, los métodos convencionales de pruebas de microdureza pueden detectar cambios significativos en la dureza superficial obteniéndose así un método que muestra rápidamente la resistencia al desgaste de un material (15,16).

Hirvonen (17) también plantea que la microdureza está relacionada con la resistencia a la cedencia de un material.

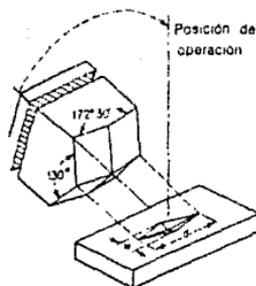


Figura 8. Marcador piramidal Knoop.

Para hacer la medición de la marca se emplea un micrómetro ocular y la diagonal que se mide es la más larga ya que durante la recuperación elástica del material, es la que menos se afecta. El número de dureza Knoop es el resultado de dividir la carga entre el área de la impresión. Por lo general se utilizan tablas para convertir la longitud de la diagonal medida al número de dureza Knoop (NDK), o mediante la siguiente fórmula:

$$\text{NDK} = \frac{14\,229\,L}{d^2}$$

donde L es la carga aplicada en kilogramos y d es la longitud de la diagonal mayor en mm. (28).

La superficie de la muestra en la que se realiza la prueba debe estar pulida o con un buen ataque químico para que las marcas aún cuando sean pequeñas sean visibles y pueda medirse la diagonal con precisión. También se debe procurar que la superficie esté completamente plana con respecto al indentador para evitar deformaciones en la huella, lo cual afectaría el resultado (29).

#### 4. Microanálisis Auger.

El fenómeno Auger en el que se basa el microanálisis que lleva ese nombre consiste básicamente en que, cuando un electrón incidente (usualmente con 2 a 5 Kev de energía) ioniza al átomo en alguno de sus niveles energéticos interiores expulsando un electrón, la vacancia dejada por ese electrón se llena en aproximadamente  $10^{-14}$  segundos por un electrón de un orbital más externo. El exceso de energía de esta transición se convierte en rayos X característicos o puede ser transferida a otro electrón que escapa (electrón Auger) con una energía característica del átomo del cual proviene y de la transición particular que tuvo lugar. El análisis de energía de los electrones expulsados dentro de un analizador de espejo cilíndrico, da una señal que es la función de distribución de energía; esta señal es la energía de los electrones expulsados sobrepuesta en el fondo de la energía de electrones primarios retrodispersados y de electrones secundarios dispersados inelásticamente (25).

Una transición Auger KLL involucra una ionización inicial de la capa K y una caída de un electrón de la capa L dentro de la vacancia K. La energía liberada en este proceso se transfiere a otro electrón L que consecuentemente es expulsado del espécimen con energía característica y puede ser identificado como un electrón Auger (27).

Los máximos de la función de distribución son característicos de los elementos que se encuentran en la superficie del material y se utilizan para identificar sin ambigüedad la composición de la superficie sólida (28).

Los electrones expulsados de una superficie pueden escapar preferentemente de las primeras capas atómicas. Esto hace que la microscopía Auger sea ideal para examinar capas superficiales delgadas.

En términos generales un sistema de espectroscopía Auger consiste de: un sistema de ultra alto vacío del orden de  $5 \times 10^{-8}$  Torr, un cañón de electrones para la excitación del espécimen (del orden de 2 KeV), y un analizador de energía para detectar los máximos del electrón Auger en la distribución total de energía de electrones secundarios.

La intensidad relativa entre máximos obtenidos de la señal está relacionado directamente con la concentración del elemento que produce los electrones Auger.

La sensibilidad de la técnica Auger está determinada por: i) la probabilidad de ocurrencia de las transiciones Auger involucradas, ii) la energía y corriente del haz incidente y iii) la eficiencia de colección del analizador (26).

La amplitud de la señal Auger depende de la energía y la corriente del haz de excitación, la transmisión y resolución del analizador, la amplitud del voltaje de modulación y la ganancia del multiplicador (26).

Los espectros que se obtienen en la microscopía Auger es en una de las siguientes formas: La distribución de energía electrónica " $N(E)$ " o la variación de la energía que se representa por la derivada  $\frac{dN(E)}{dE}$ . La que más se utiliza es la curva derivada porque el fondo de corriente de electrones es grande pero relativamente lento en variación y con la diferenciación

disminuirá bastante y permitira concentrarse en lo más importante de la curva.

Para el microanálisis Auger, se tienen varios tipos de analizadores de energía como son el analizador de deflector esférico o el analizador de deflector cilíndrico. En el caso de este trabajo el analizador que se empleó fue el deflector de espejo cilíndrico (27,29).

## CAPITULO IV

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo se inició con la selección del acero inoxidable austenítico 316-L debido a que no es endurecible por tratamientos térmicos y es de los más difíciles de nitrurar por el medio tradicional de nitruración gaseosa (8).

El alto costo del material hace que se busquen tratamientos alternos para alargar su tiempo de servicio en los diferentes usos que se le dan.

El experimento empezó con la preparación de muestras. Se deformó material en frío en una laminadora obteniéndose 0 %, 10 %, 20 %, 40 %, 50 %, y 70 % de deformación respecto a su espesor original para tratar de encontrar una relación entre la deformación y la variación en microdureza. Después de deformado el material, se cortó para obtener pequeñas probetas cilíndricas de 12 mm. de diámetro. Se les sometió a un tratamiento térmico de 300 °C y de 15 min. para relevar esfuerzos y se les practicó metalografía utilizando los siguientes reactivos: para la metalografía usual se utilizó el reactivo que consiste de 10 ml de  $\text{HNO}_3$ , 20 ml de  $\text{HCl}$ , 30 ml de agua aplicado de 15 a 60 segundos y para la metalografía en color se utilizó el reactivo formado con 0.5 g de metabisulfito de potasio, 20 g de bifluoruro de amonio, 100 ml de agua destilada y 50 ml de ácido clorhídrico aplicado de 30 a 90 segundos.

Los discos cortados para ser sometidos a nitruración, fueron

preparados previamente en su superficie hasta obtener una superficie especular. Las caras preparadas fueron las que se expusieron directamente al plasma en la cámara de nitruración.

Una vez preparadas esas 12 muestras, se introdujeron a la cámara de nitruración previamente limpia con acetona y se conectaron como cátodo. Después de cerrar y sellar la cámara se encendió la bomba mecánica y se hizo un vacío de  $10^{-2}$  Torr. La bomba de vacío utilizada es una bomba mecánica marca Sargent Welch modelo 1397 que tiene una capacidad de 330 l/min. Una vez logrado este vacío se introdujo una corriente constante de la mezcla de gases ( 82 %  $H_2$ , 18 %  $N_2$ ) hasta lograr una presión constante.

Realizado lo anterior, se aumentó gradualmente la diferencia de potencial con una fuente de corriente directa con capacidad de 0 a 5000 Volts y de 0 a 1 ampere de corriente hasta lograr la descarga luminosa.

Se dejaron las muestras nitrurándose durante varias horas y se les midió la temperatura con un termopar de cromel- alumel que había sido colocada antes de iniciar el proceso lo más cerca posible del cátodo. En la figura 9 aparece gráficamente la forma como quedaron dispuestas las muestras para nitrurarse.

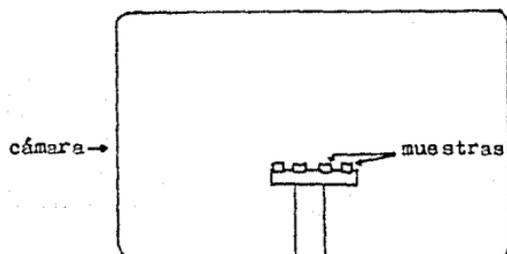


Figura 9. Disposición y geometría de muestras cilíndricas durante la nitruración iónica de 5 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de nitruración deseado se disminuyó la diferencia de potencial, se suspendió la entrada del gas, se dejó enfriar el sistema, se desconectó el sistema de vacío y se extrajeron las muestras.

Los parámetros observados durante la nitruración se presentan en la Tabla 3.

Después de la nitruración, se realizó la prueba de dureza Rockwell a las 12 muestras utilizándose la carga y el indentador para obtener la escala de dureza tipo Rockwell B y en los casos que fué insuficiente esta escala se utilizaron los correspondientes a Rockwell C.

Terminada la prueba Rockwell, se efectuó el ensayo de microdureza Knoop. Esta prueba se realizó a todas las probetas de dos maneras diferentes: en primer lugar, se hicieron ensayos de microdureza sobre la superficie nitrurada. Se hicieron marcas cada 0.5 mm en cada muestra y se calculó el promedio. La carga aplicada fué de 15 grs. y el tiempo de aplicación fué de 10 segundos.

P A R A M E T R O S	V A L O R E S	
	Muestras cilíndricas	Muestras irregulares
Voltaje (voltios)	600 ± 20	1400 ± 100
Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	5	3
Presión ( Torr)	30 ± 10	7 × 10 <sup>-2</sup>
Temperatura de la pieza (°C)	500 ± 15	300 ± 5
Atmósfera nitrurante	82 % H <sub>2</sub> 18 % N <sub>2</sub>	80 % H <sub>2</sub> 20 % N <sub>2</sub>
Tiempo de tratamiento (horas)	5	10

Tabla 3. Parámetros de operación de nitruración iónica.

El segundo análisis de microdureza en estas mismas probetas se efectuó de la siguiente manera: cada uno de los discos de muestras se cortaron por la parte no expuesta al plasma en dirección perpendicular a la cara nitrurada (ver la figura 10a) hasta aproximadamente la mitad de su espesor total, una vez hecha la ranura, la muestra se sumergió en aire líquido para fragilizarla y se fracturó en dos partes hasta quedar como se indica en la fig. 10b.

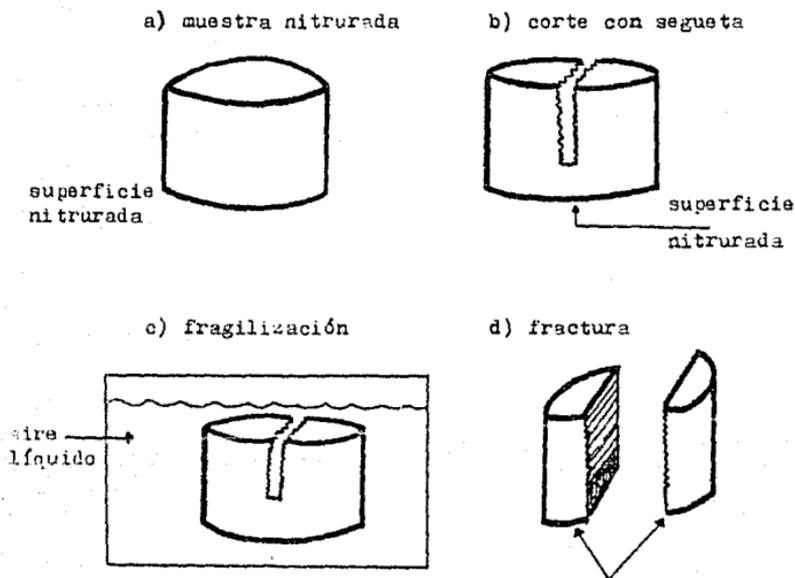


Figura 10. Corte y fractura de probetas nitruradas. En este caso, las muestras eran cilindros del mismo diámetro y altura diferente dependiendo el grado de deformación.

Inmediatamente después de fracturadas, las zonas de fractura se observaron en el microscopio electrónico y se fotografiaron. Se procedió a lijar y pulir con terminado de espejo la superficie de fractura para tratar de observar en ese perfil la variación de microdureza con la profundidad.

Una vez preparada la muestra, se fotografió el borde cercano a la superficie nitrurada se realizó la prueba de microdureza haciendo las marcas a profundidades de 15, 30, 45, 60,75 y 90 micras.

Terminada la prueba de microdureza se efectuó metalografía en color para buscar diferencias en la estructuras y delimitar la zona nitrurada.

Posteriormente a la metalografía, las muestras se llevaron al microanalizador Auger para encontrar la concentración relativa de nitrógeno a diferentes distancias de la superficie que estuvo en contacto directo con el plasma.

Una vez terminada esta parte del trabajo, se procedió a realizar nitruración iónica en material 316-L con parámetros utilizados en otros trabajos (28).

Se consiguió material deformado en la misma laminadora que antes se había empleado pero no se cortaron discos por no disponer del equipo para ello. Esta vez se cortaron muestras que quedaron como paralelepípedos de las siguientes dimensiones:

0 % : 3.77 X .59 X .15 cms.

10 % : 4.88 X .26 X .13 cms.

20 % : 4.96 X .45 X .40 cms.

40 % : 4.63 X .56 X .20 cms.

50 % : 4.56 X .46 X .15 cms.

20 x 14,85 x 36 x 30 cm

Nótese que las muestras difieren mucho de ser simétricas; resultan exageradamente largas. La forma como quedaron dispuestas para nitrurarse se muestra en la figura 11.

La forma de las muestras empleadas en el segundo experimento complicó la configuración simétrica del primer experimento, provocando algunos efectos importantes.

La prueba de dureza Rockwell no pudo efectuarse a las muestras del segundo experimento debido al poco espesor y poca anchura de las probetas y se procedió a efectuar la microdureza Brinell con 15 grs. de carga y 10 segundos de aplicación sobre una de las caras expuestas directamente al plasma.

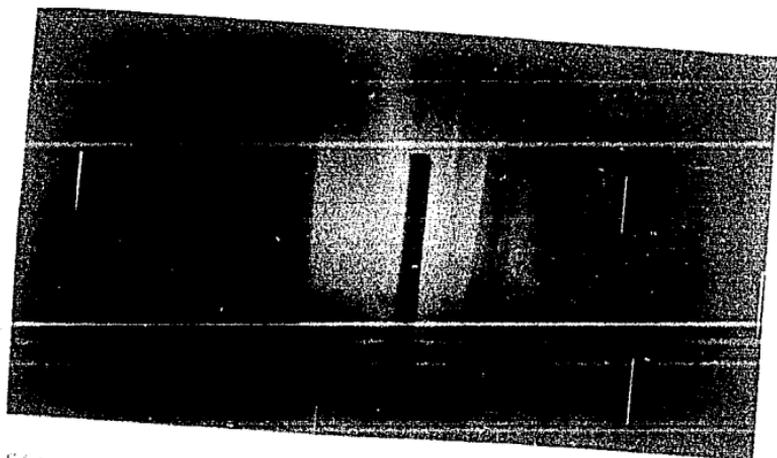


Figura 11. Nitruración iónica de muestras triangulares. Nótese que lo largo de las muestras provocó efectos no previstos en el campo eléctrico.

Al terminar la prueba de microdureza Knoop, las muestras se cortaron en dirección perpendicular a la superficie que estuvo directamente en contacto con el plasma hasta aproximadamente la mitad de su espesor, se sumergieron en aire líquido y se fracturaron transversalmente.

Hecho el corte y la fractura de las muestras, se observaron en el microscopio óptico y posteriormente se pulió y lijó la cara perpendicular a la superficie nitrurada. Se efectuó microdureza Knoop en dicha cara para observar el cambio con la profundidad no encontrándose resultados significativos.

No se realizó microanálisis Auger a estas muestras por no disponer del equipo.

## CAPITULO V

### RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de cada una de las pruebas mencionadas en el capítulo II se presentan en este capítulo

#### i) Prueba de dureza Rockwell

Los resultados de esta prueba se presentan en la tabla 4. La primera columna de la tabla indica el grado de deformación plástica de la muestra; la segunda muestra la dureza en la cara no nitrurada y la tercera la dureza en la superficie nitrurada. Enfrente de los números de dureza aparece entre paréntesis la letra B o C según a que escala de dureza corresponda.

Deformación plástica (%)	Número de dureza Rockwell sobre la superficie	
	no nitrurada	nitrurada
0	76 (B)	80 (B)
10	94 (B)	96 (B)
20	25 (C)	26 (C)
40	33 (C)	35 (C)
50	30 (C)	32 (C)
70	27 (C)	34 (C)

Tabla 4. Dureza Rockwell en muestras nitruradas sobre la superficie nitrurada y sobre la no nitrurada.

No se les asocia intencionalmente a los resultados porque sólo se tomaron tres lecturas a cada muestra para que las marcas quedaran espaciadas tanto como lo exigen las normas de evaluación de materiales.

La figura 12 es la gráfica de los resultados y en ella tenemos a la dureza como función de la deformación plástica. Nótese que en las ordenadas aparecen dos escalas y esto se debe a que la escala de dureza B sólo llega hasta el valor de 100 y la escala inmediata superior es la C que empieza con un número de dureza de 20.

Analizando los datos y observando la gráfica podemos decir que la dureza sobre la superficie nitrurada es ligeramente mayor en todas las muestras pero esto debe tomarse con reserva ya que se tienen dos fuentes de error grandes. La primera es que a partir de la muestra con 40 % de deformación, el espesor de la probeta era menor del que se requiere para aplicar la prueba; se pide que la muestra sea al menos 10 veces más profunda que la marca dejada por el indentador.

La segunda fuente de error se debe a que la deformación provocada por la toma de la lectura en la primera cara (la no nitrurada) pudo haber afectado el valor del resultado de la cara posterior (cara nitrurada).

MUEZA ROCKWELL

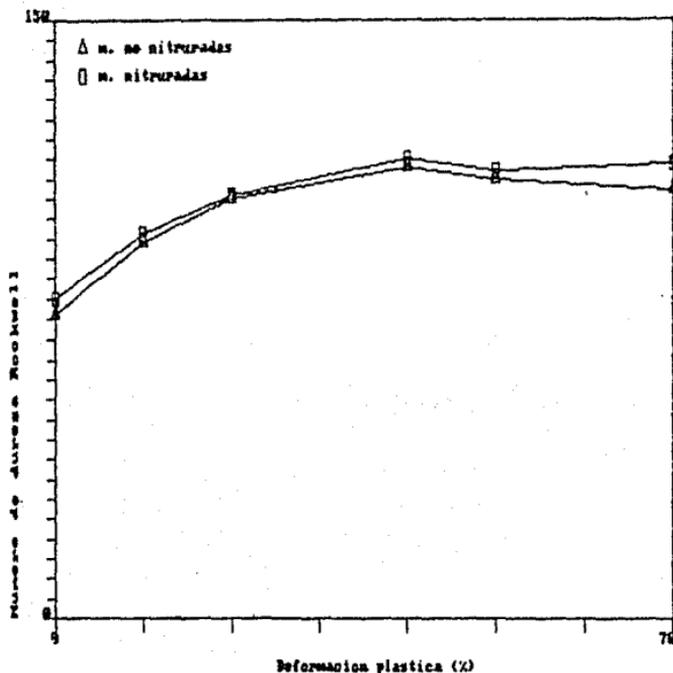


Figura 12. Dureza Rockwell sobre las superficies nitruada y no nitruada de muestras cilíndricas.

ii) Prueba de microdureza Knoop.

La prueba de microdureza Knoop se efectuó con una carga de 15 g y un tiempo de aplicación de carga de 10 segundos.

En la tabla 5 están concentrados los resultados de microdureza de muestras no nitruadas. La primera columna se

refiere al grado de deformación plástica, la segunda se refiere a la microdureza obtenida sobre la superficie atacada químicamente, la tercera contiene los resultados obtenidos sobre la superficie pulida y la cuarta columna presenta el incremento porcentual en dureza que hubo debido al trabajado en frío que se obtuvo al pulir la superficie.

Deformación plástica (%)	Microdureza Knoop de muestras		Incremento porcentual (Δ %)
	con ataque (Kg/mm <sup>2</sup> ) ± 5 %	pulidas (Kg/mm <sup>2</sup> ) ± 5 %	
0	153.6	213.1	39
10	265.9	289.2	9
20	320.3	373.3	17
40	373.3	451.2	21
50	402.3	491.6	22
70	435.2	531.2	22

Tabla 5. Microdureza de muestras no nitruradas.

La tabla 6 contiene los resultados de microdureza de muestras no nitruradas junto con los resultados de muestras nitruradas.

Deformación plástica (%)	Microdureza	Microdureza de muestras	
	de muestras no	nitruadas	
	nitruadas (kg/mm <sup>2</sup> )	cilíndricas (kg/mm <sup>2</sup> )	irregulares (kg/mm <sup>2</sup> )
	± 5 %	± 10 %	± 10 %
0	213.1	1022.5	491
10	289.2	1727.6	1280.7
20	373.3	1848.6	1139
40	451.2	1382.4	1871.1
50	491.6	2007.2	747.9
70	531.2	1710.4	599.1

Tabla 6. Microdureza de muestras no nitruadas y de muestras nitruadas. La tercera columna hace referencia a las muestras cilíndricas y la cuarta a las muestras con forma de paralelepípedo

La figura 13 muestra gráficamente los datos de la tabla 6.

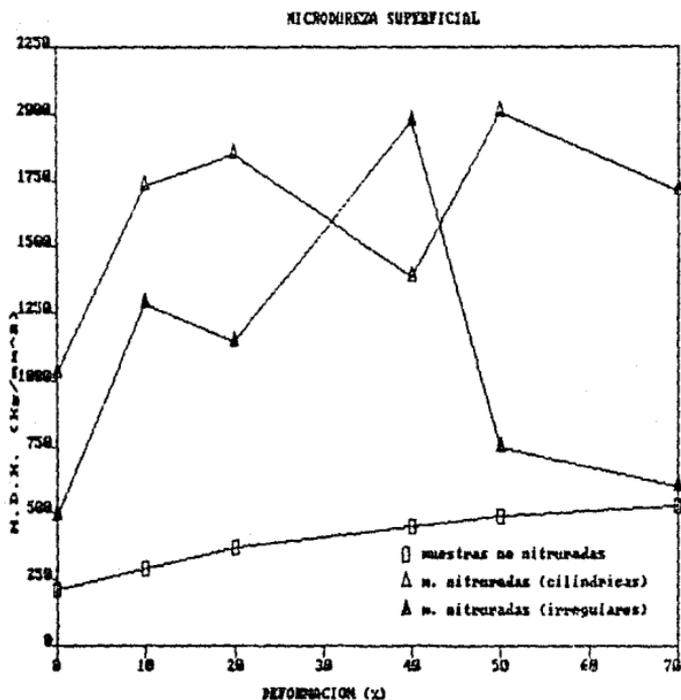


Figura 13. Microdureza de la superficie de muestras nitruradas iónicamente comparada con la de muestras no nitruradas en función de la deformación plástica.

La tabla 7 contiene los incrementos porcentuales que se encontraron en la superficie de las muestras nitruradas iónicamente.

---

Deformación plástica (%)	Incrementos porcentuales en la microdureza superficial de muestras nitruradas	
	(Δ %)	
	cilíndricas	irregulares
0	379	130
10	497	342
20	395	205
40	205	336
50	308	52
70	222	12

---

Tabla 7. Incrementos porcentuales de microdureza superficial de muestras nitruradas iónicamente.

En la figura 14 se presenta el incremento porcentual en microdureza superficial de superficies nitruradas en función de la deformación plástica.

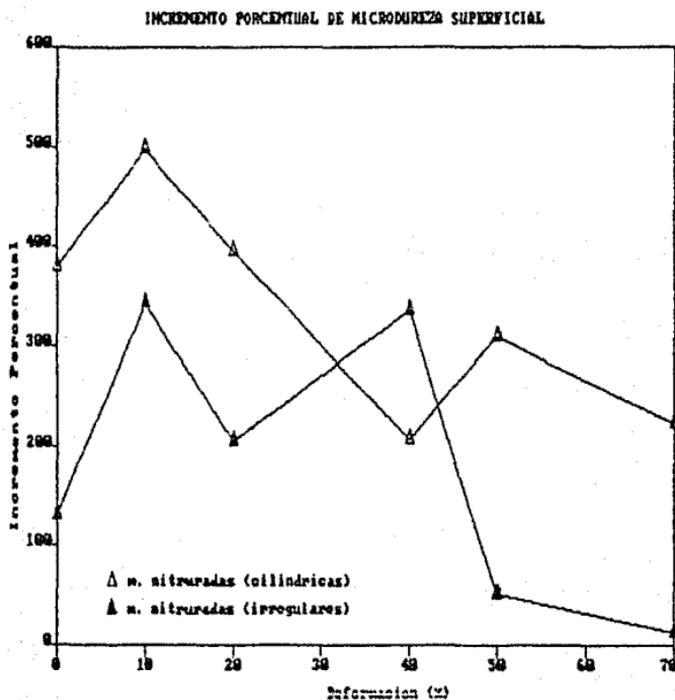


Figura 14 Incremento porcentual en microdureza superficial de muestras nitruadas iónicamente.

La tabla 8 que se presenta inmediatamente es un resumen de los resultados superficiales de microdureza.

c	Microdureza de muestras				Δ % respecto a	
	no nitruradas con ataque pulidas	nitru- radas cilíndricas	nitru- radas irregulares	nitru- radas cilíndricas	nitru- radas irreg.	nitru- radas irreg.
(%)	( Kg/mm <sup>2</sup> )	( Kg/mm <sup>2</sup> )	( Kg/mm <sup>2</sup> )	( Kg/mm <sup>2</sup> )	( % )	( % )
0	153.6	213.1	1022.5	491.0	379 %	130 %
10	255.9	289.2	1727.5	1260.7	497 %	342 %
20	320.3	373.3	1848.5	1139.0	355 %	205 %
40	373.3	451.2	1382.4	1371.1	206 %	336 %
50	402.3	491.6	2007.2	747.9	309 %	52 %
70	435.2	531.2	1710.4	599.1	222 %	12 %

Tabla 8. Microdureza de muestras no nitruradas con distinta preparación superficial y de muestras nitruradas con distinta forma geométrica. También se presenta el incremento porcentual que hay en la microdureza de muestras nitruradas respecto de las muestras no nitruradas con terminado superficial de pulido.

Se puede observar de las columnas segunda y tercera que el incremento en microdureza provocado por el trabajado en frío no es significativo como para confundirlo con el provocado por la nitruración iónica.

En las columnas cuarta y quinta podemos ver que de las muestras sometidas a nitruración iónica las muestras nitruradas con los parámetros de mayor presión, menor voltaje, mayor densidad de corriente mayor temperatura y geometría regular (cilindros de poca altura) se nitruraron de forma más homogénea que las muestras que resultaron exageradamente largas. Además con menor tiempo (5 horas) adquirieron en algunos casos mayor endurecimiento que las sometidas al tratamiento durante 10 horas.

Otros factores que pudieron intervenir en los resultados son el tamaño y composición de la cámara que en un caso era de acero inoxidable de aproximadamente 9500 cm<sup>3</sup> de volumen y en el otro era de acero al carbón con un volumen de 42 000 cm<sup>3</sup>. La cámara de acero al carbón pudo haber introducido contaminación como para formar carbonitruros que inhiben la difusión del nitrógeno.

Es importante señalar que lo largo de las muestras con forma de paralelepípedo provocaron efectos sobre el campo eléctrico y esto se pudo apreciar en los colores de la descarga luminosa entre las muestras, alrededor de todo el cátodo y en la formación de rayos saliendo de las muestras.

Después de la prueba superficial de microdureza, se hizo un corte transversal a las muestras y se midió la variación de microdureza con la profundidad obteniéndose los resultados que se presentan en la tabla 9.

Deformación plástica (%)	Profundidad (micras)	Microdureza (Kg/mm <sup>2</sup> )
0	15	1125.0
	30	1107.2
	45	980.7
	60	969.2
	75	773.0
	90	530.7
10	15	1500
	30	1396.1
	45	1338.4
	60	1315.3
	75	807.6
	90	588.4
20	15	1455.3
	30	1407.7
	45	1410.6
	60	1384.0
	75	872.3
	90	703.8
40	15	1659.2
	30	1600.0
	45	1810.0
	60	1546.1
	75	1175.9
	90	830.7
50	15	1753.8
	30	1648.6
	45	1696.1
	60	1500.0
	75	1210.0
	90	923.0
70	15	1829.0
	30	1778.0
	45	1753.8
	60	1592.3
	75	1270.2
	90	1003.8

Tabla 9. Variación de microdureza con la profundidad.

Las figuras 15 y 16 muestran la gráfica de profundidad vs. microdureza y la variación en el tamaño de las indentaciones.

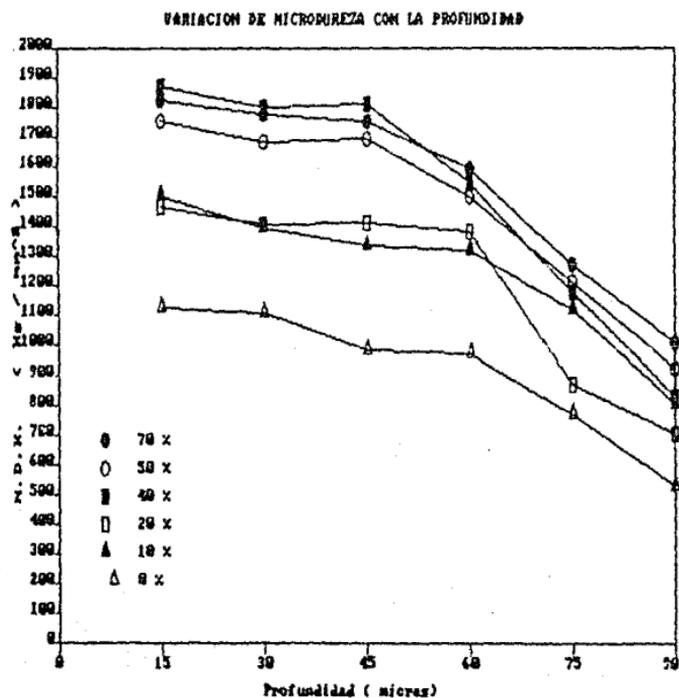


Figura 15. Variación de la microdureza en función de la profundidad de muestras con diferentes grados de deformación sometidas a nitruración iónica.

Las figuras 15 y 16 muestran la gráfica de profundidad vs. microdureza y la variación en el tamaño de las indentaciones.

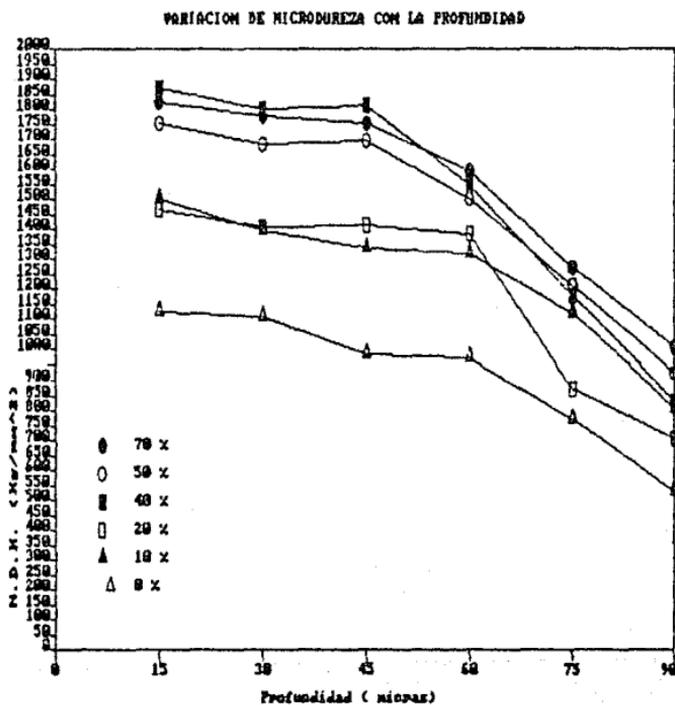


Figura 15. Variación de la microdureza en función de la profundidad de muestras con diferentes grados de deformación sometidas a nitruración iónica.

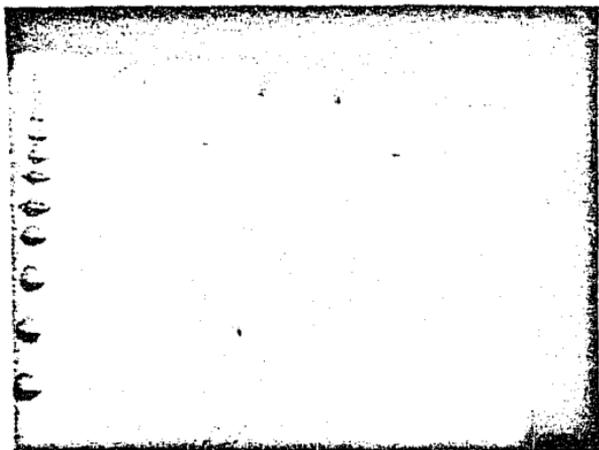
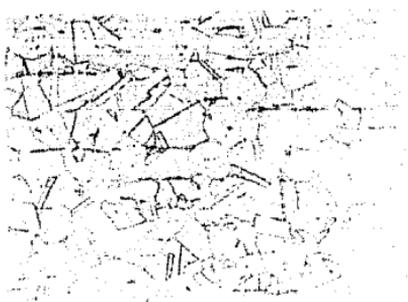


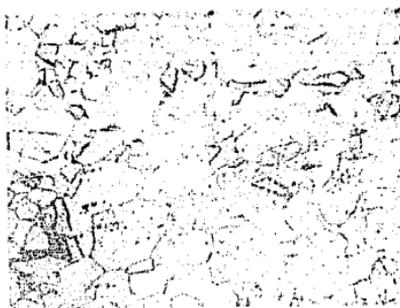
Figura 16. Fotografía de indentaciones de microdureza realizadas a diferentes profundidades. Nótese la variación en su tamaño.

#### 111) Resultados de fotografía

La primera figura de esta sección presenta las fotografías que muestran la microestructura de las muestras con diferentes grados de deformación. Nótese el cambio y la aparición paulatina de las bandas de deformación y pérdida de los límites de grano.



5 %



10 %



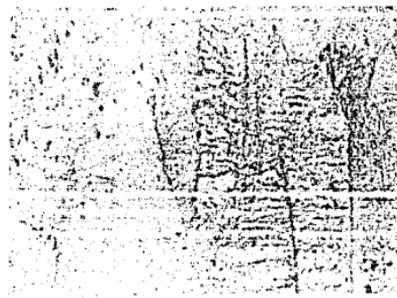
20 %



40 %



50 %



70 %

Figura 17. Microestructura de muestras deformadas al 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% respectivamente. Se tomaron a 50 X excepto las de 50% y 70% que se obtuvieron a 100 X. Negativo amplificado 2.5 veces.

El conjunto de fotografías de las figuras 18 a 23 pertenecen a muestras de Ti-6-Al nitruradas atacadas químicamente en color. Las fotos se tomaron cerca del borde de la superficie que estuvo en contacto directo con el plasma.

En ellas se puede observar que existe diferencia en la coloración que adquieren las zonas no nitruradas y nitruradas al atacarlas químicamente.

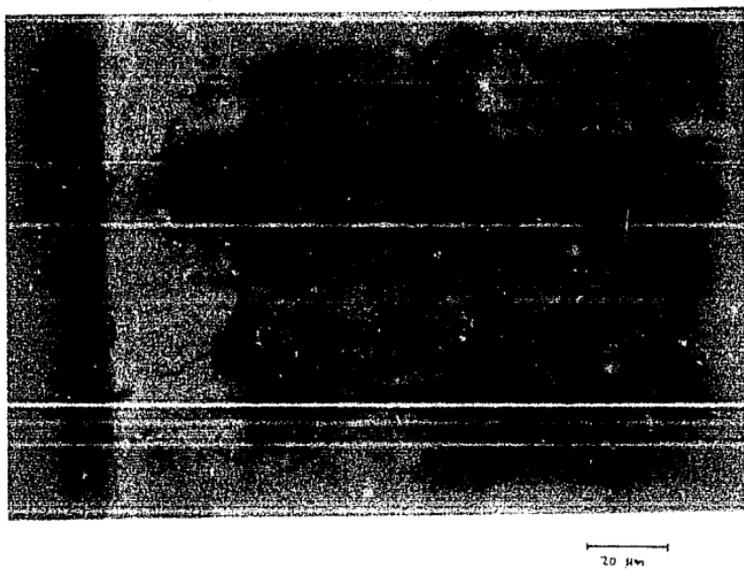


Figura 18. Muestra nitrurada con 10 % de deformación. Nótese que al lado derecho se tiene una coloración distinta del resto del material debido a que el reactivo atacó de forma diferente la zona nitrurada 200 Å. Amplificada 4 veces.



Figura 19. Zona atacada con ataque químico de una muestra con 20 % de deformación plástica. 100 X. Amplificada 3.3 veces.

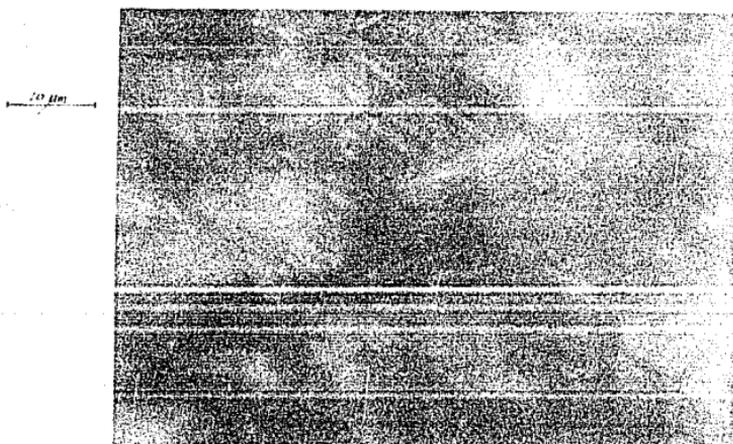


Figura 20. Parte de la zona atacada que se muestra en la figura 19 tomada a 500 X. Amplificada 3.3 veces.

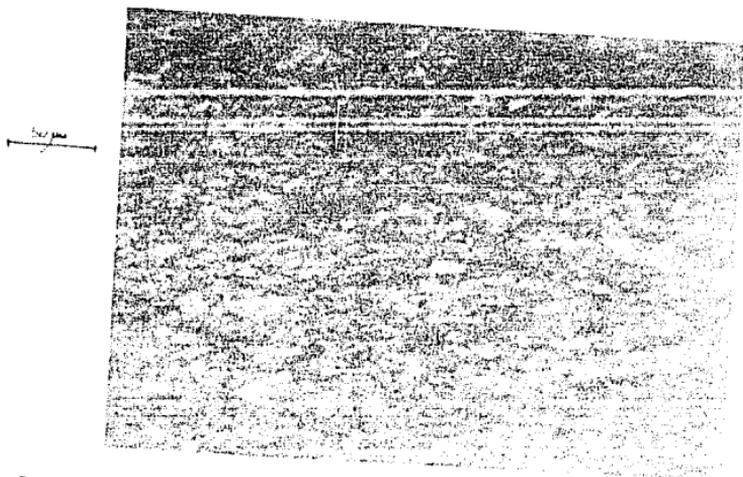


Figura 21. El extremo superior muestra una parte de la zona nitrurada con ataque químico en una probeta con 40 % de deformación. 100 X. Amplificada 3.5 veces.

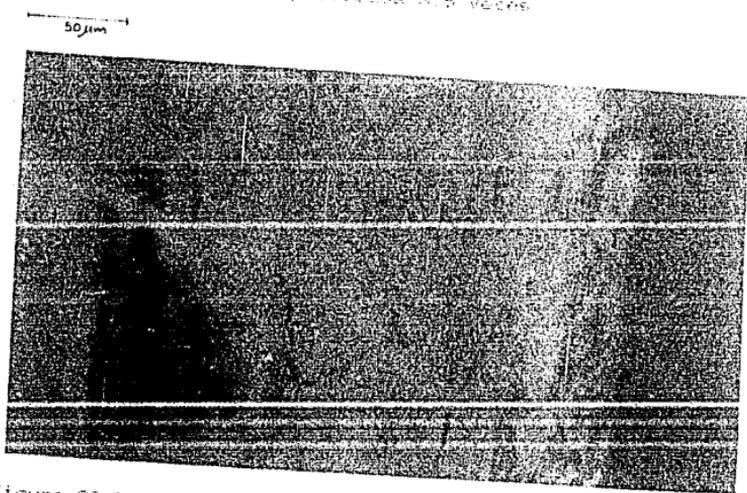


Figura 22. Zona nitrurada revelada con diferente coloración del resto del material con ataque químico en una muestra con 50 % de deformación. 100 X. Amplificada 4 veces.

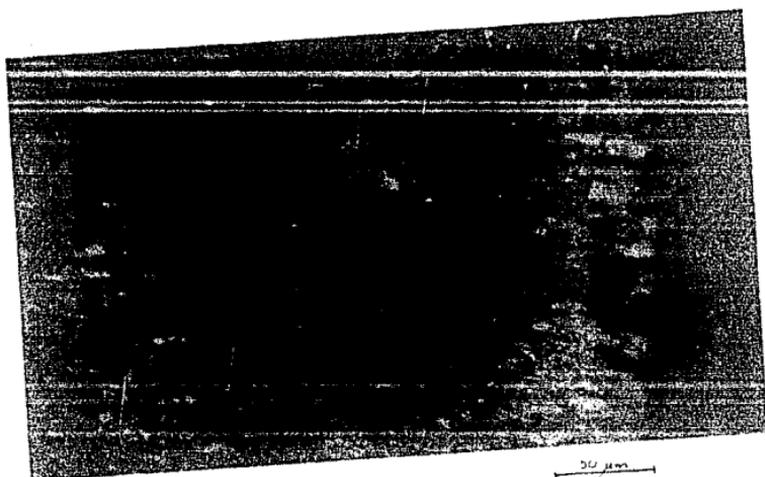


Figura 21. Detalle de la superficie de la fractura de una muestra que se fracturó después de haber sido irradiada con una dosis de  $10^{18}$  neutrones/cm<sup>2</sup> y que quedo en una zona irradiada comparada con el resto del material. Esta fotografía se obtuvo de una muestra con 70 % de deformación a 100 °C. Ampliación 4 veces.

Las figuras 24 a 26 son fotografías de las fracturas macroscópicas a las muestras después de haber sido fragilizadas en aire líquido. Todas fueron tomadas en microscopio electrónico de barrido.

Las figuras 24, 25 y 26 muestran dos tipos de fractura que se presentaron en las muestras irradiadas. La zona superior de las fotografías es la cercana a la superficie que estuvo en contacto directo con el plasma.

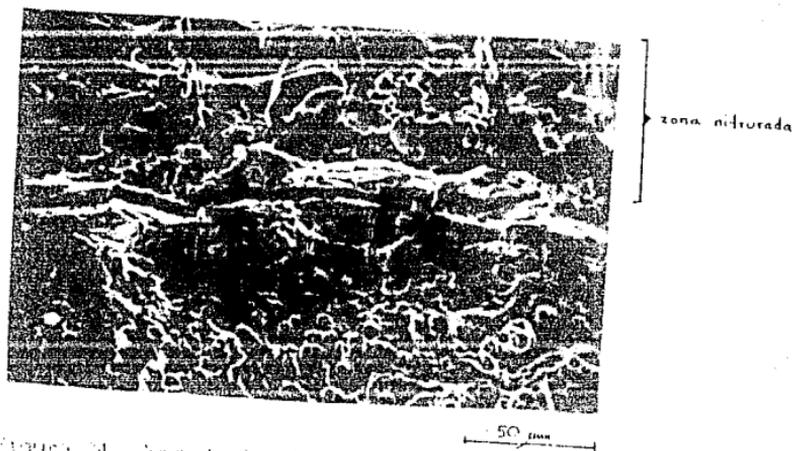


Figura 24. Zona de fractura de una muestra con 10% de deformación a 500°C obtenida en el microscopio electrónico de barrido.

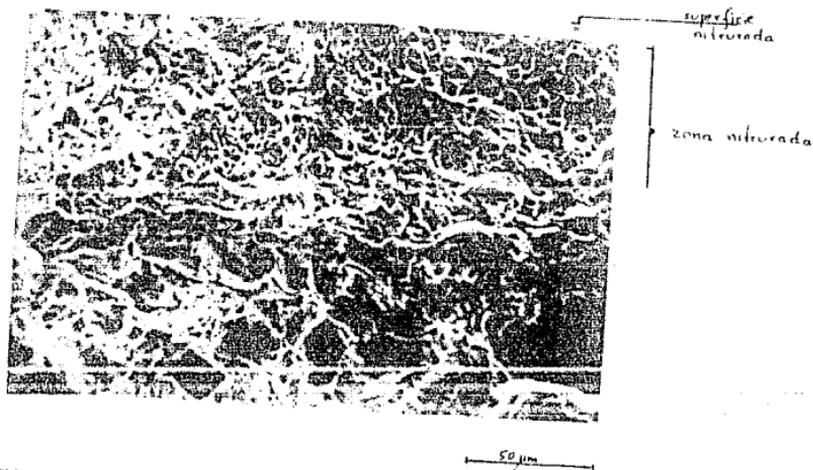


Figura 25. Diferente zona de fractura de la muestra de la figura 24 también cercana a la superficie que permaneció en contacto con el plasma. 500 X. Obtenida en el microscopio electrónico de barrido.



Figura 26. Bandas de fractura de un acero nitrurado y con una deformación de 40 % tomados a 250 X con un microscopio electrónico de barrido.

Las figuras 27, 28 y 29 tomadas en el microscopio electrónico de barrido y con magnificaciones más altas que la mayoría de las demás permiten observar unas estructuras esféricas que por su tamaño y la zona donde se encontraron es posible que sean nitruros. La región donde se encontraron fue en zona de fractura cercana a la superficie nitrurada.



Figura 27. En la zona izquierda de la fotografía se aprecian unas estructuras esféricas que por su tamaño, por la zona donde se encontraron y los resultados de aumento de concentración relativa de Nitrógeno cerca de la superficie se asumió que son nitruros.

Muestra con 40 % de deformación. 2500 X.

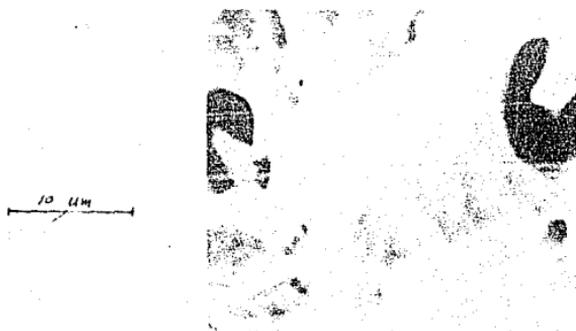


Figura 28. En la parte superior derecha de esta fotografía de una zona cercana a la superficie de una muestra nitrurada se aprecia una estructura similar a la de la figura anterior. 2500 X.

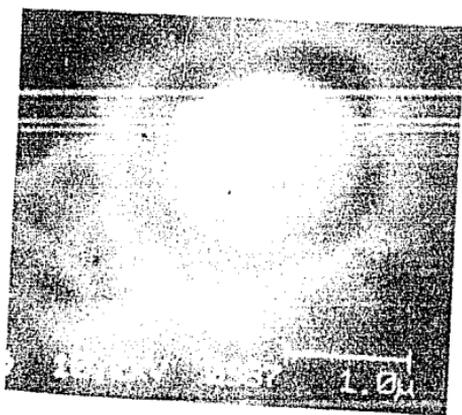


Figura 29. Aspecto de una muestra de aluminio en sección de la figura 28 tomada a 25 000 x.

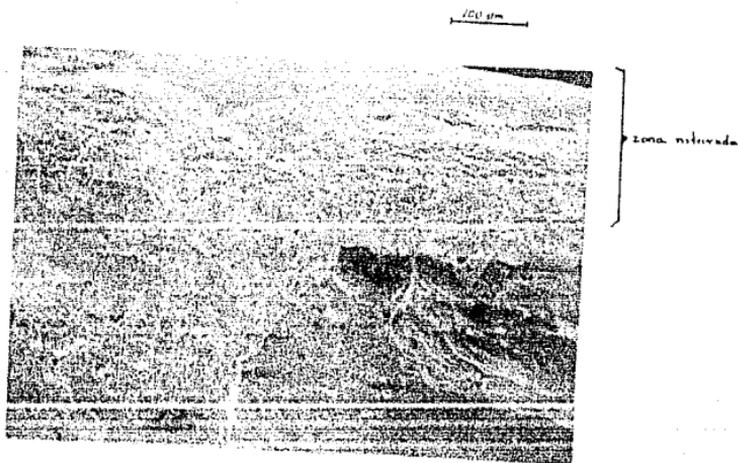


Figura 30. Zonas de fractura de una muestra deformada con 60 % de deformación. 150 x.

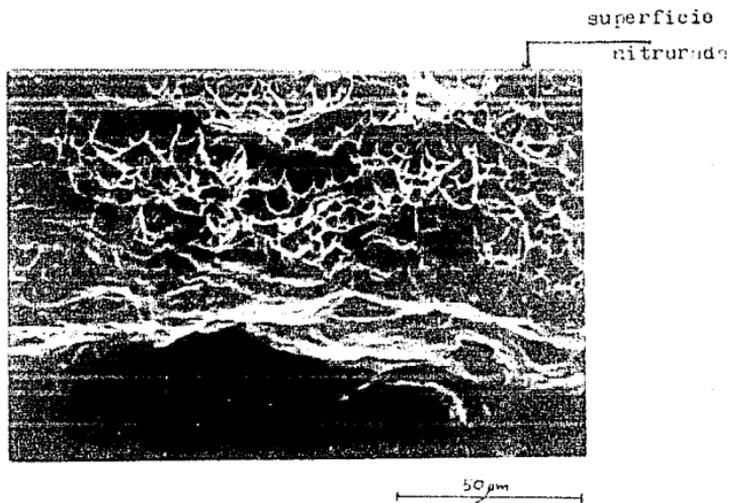


Figura 31. Zona superior muestra la fractura en la zona niturada de una muestra con 50 % de deformación. 750 X.

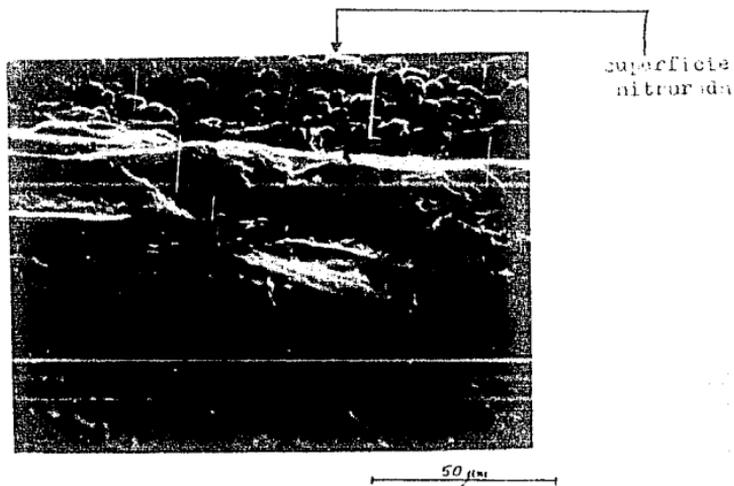


Figura 32. Diferente región de fractura de la muestra de la figura 31. 750 X.

La figura 33 muestra dos fotografías que permiten comparar tamaños de indentaciones de muestra con endurecimiento superficial y otra sin él.

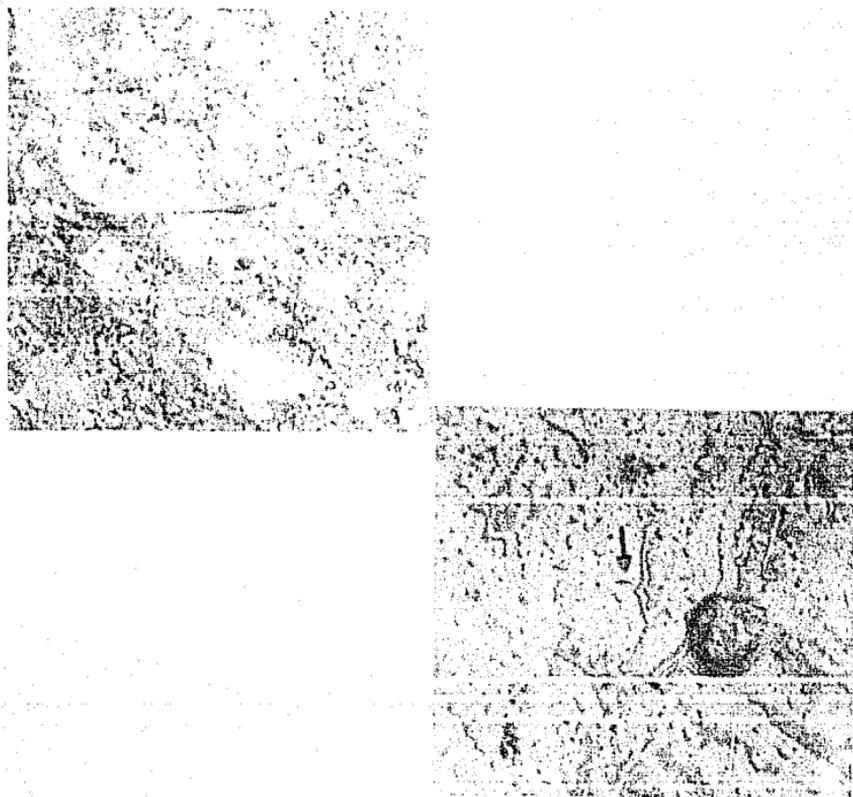


Figura 33. a) Indentación efectuada a una muestra no nitrurada con 10 % de deformación. 320X. b) Muestra nitrurada y con 70 % de deformación. 320 X. Amplificadas 3 veces.

La figura 34 son fotos de la zona de fractura una vez que ésta se emborrizó, lió y pulió cuidadosamente. Se empleó campo obscuro y eso nos permite observar una zona brillante en los bordes que están cerca de la superficie que estuvo en contacto directo con el plasma durante el proceso. Suponemos que esa zona es la zona de penetración del nitrógeno.

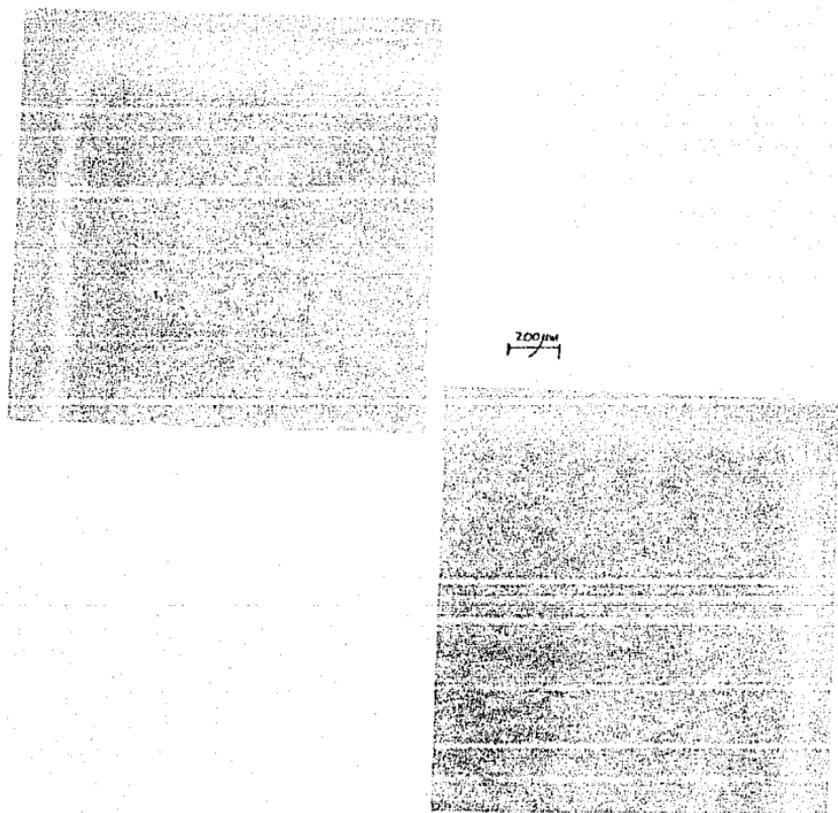
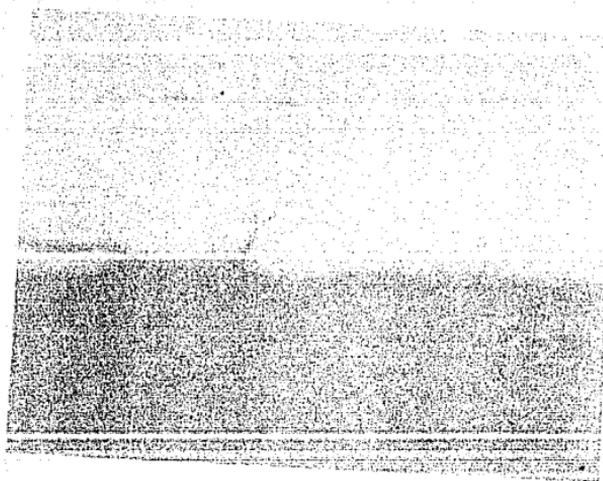


Figura 34. Cara transversal a la superficie nitrurada. Muestra con 40 % de deformación. 50 X y campo obscuro. Amplificadas 3 veces.

La muestra de la figura anterior se volvió a pulir a espejo y se encontró en su superficie una especie de línea fronteriza que siguió marcando dos zonas diferentes de la muestra. Se observaron los dos tipos de indentaciones ya mencionados, las indentaciones hechas en las frentes de avance, las que son más profundas y realizadas con el ángulo piramidal hacia abajo, y las que se realizaron con el ángulo en contacto con el gas.

La figura 36 muestra todo el borde de la muestra.



} zona intrusiva

50  $\mu$ m

Figura 36. Indentaciones efectuadas con el mordedor piramidal en dos zonas encontradas cerca de la superficie intrusiva. Muestra con 40 % de deformación. 100 X. Amplificada 3 veces.



Figura 36. Fotos fotografías muestran completo el borde cercano a :  
superficie nitrada de la muestra de la figura 35. 50  
Amplificadas 3 veces.

#### iv) Microanálisis Auger

La siguiente hoja muestra un espectro típico de energía obtenido en el microanalizador Auger. De espectros como este se calculó la concentración de nitrógeno a diferentes profundidades. La expresión utilizada para realizar el cálculo es:

$$C_X = \frac{I_X / S_X}{\sum_a \frac{I_a / S_a}$$

donde  $S_X$  es la sensibilidad del elemento a los electrones Auger, y la  $I_X$  es la intensidad relativa de los máximos observados en el espectro; finalmente la suma es:

$$\sum \frac{I_a / S_a}{S_a} = I_{Fe} / S_{Fe} + I_{Cr} / S_{Cr} + I_N / S_N + I_{Ni} / S_{Ni} + I_{Mo} / S_{Mo} + I_C / S_C$$

Las sensibilidades de los elementos involucrados en este análisis vienen en el manual de espectros Auger (30) y son :

$$S_C = 0.14, S_{Fe} = 0.21, S_{Cr} = 0.30, S_{Ni} = 0.26, S_{Mo} = 0.30 \text{ y } S_N = 0.25.$$

El resultado que nos interesa es la concentración nitrógeno a hierro ; es decir, el cociente  $C_N / C_{Fe}$  que graficaremos posteriormente.

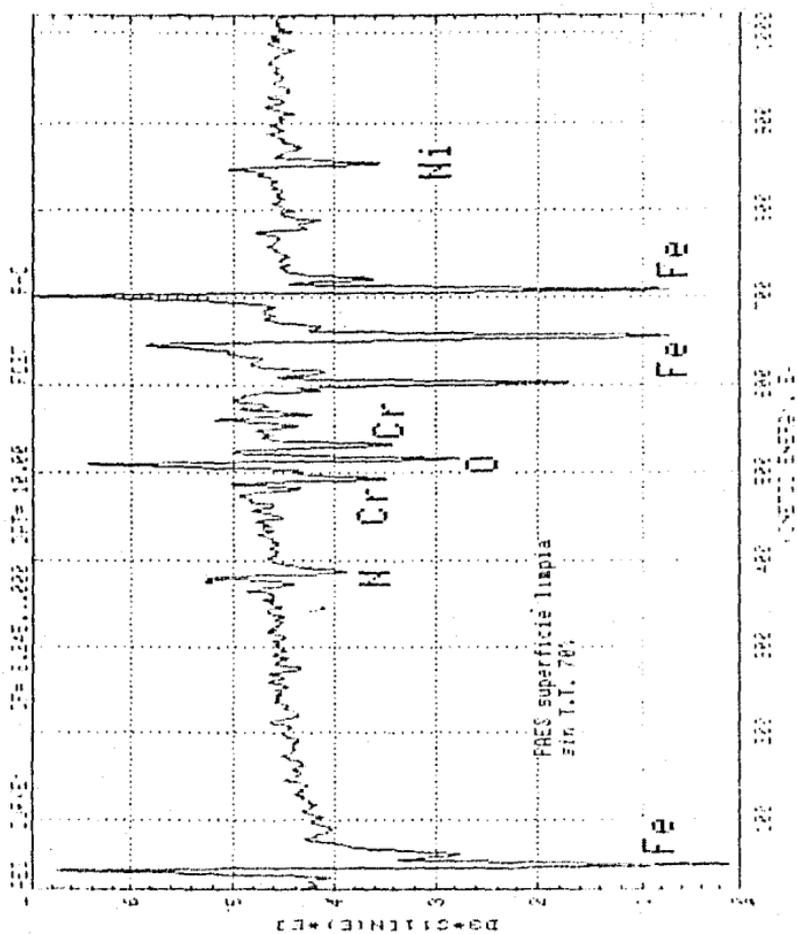


Figura 37. Espectro típico de microanálisis Auger.

En la tabla 10 se presentan los resultados de calcular de los espectros de microanálisis Auger de una muestra con 20 % de deformación la concentración relativa  $C_N/C_{Fe}$

-----  
 DISTANCIA AL BORDE (MICRAS)

$C_N/C_{Fe}$

0	.57
10	.41
20	.32
30	.29
40	.34
50	.29
60	.30
70	.34
80	.28
90	.31
100	.29
110	.23
120	.28
130	.23
140	.33
150	.21
160	.30
170	.31
180	.29
190	.24
250	.30

-----

Tabla 10. Concentración relativa de nitrógeno de una muestra nitrurada deformada al 20 % de su espesor original.

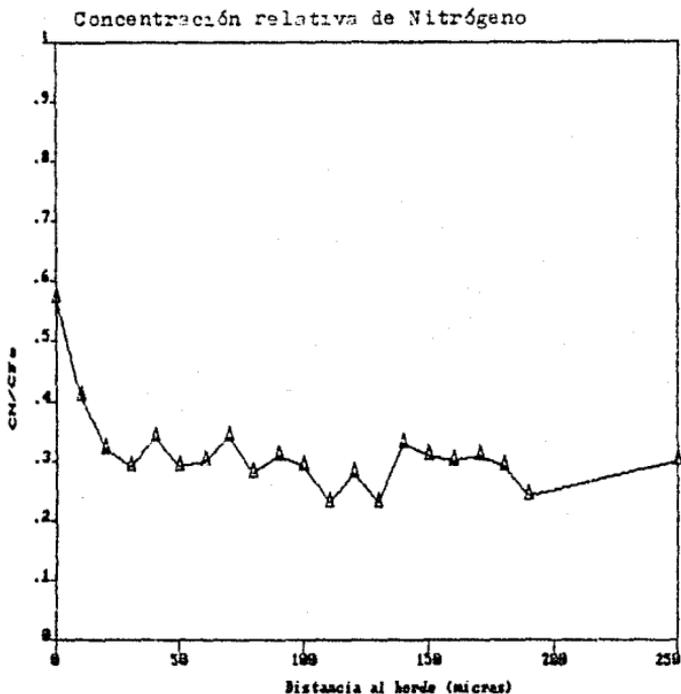


Figura 38. Gráfica de la concentración relativa de nitrógeno en función de la distancia al borde de la superficie que estuvo directamente en contacto con el plasma. Los datos se obtuvieron de los cálculos basados en los espectros de microanálisis Auger para una muestra con 20 % de deformación.

Los datos de la tabla 11 corresponden a los cálculos de concentración relativa de nitrógeno de una muestra nitrurada y con 70 % de deformación. Inmediatamente después se presenta la gráfica correspondiente.

DISTANCIA AL BORDE (MICRAS)	$C_N/C_{Fe}$
0	.25
20	.15
40	.15
60	.21
80	.19
100	.12
200	.10

Tabla 11. Concentración relativa de nitrógeno en una muestra con 70 % de deformación sometida a nitruración iónica.

En los dos casos analizados en este apartado podemos apreciar que existe aumento en la concentración de nitrógeno cerca del borde sobre todo en la muestra con 20 % de deformación. Así mismo podemos ver en los resultados de microdureza que esta muestra tiene mayor dureza superficial que la de 70 %.

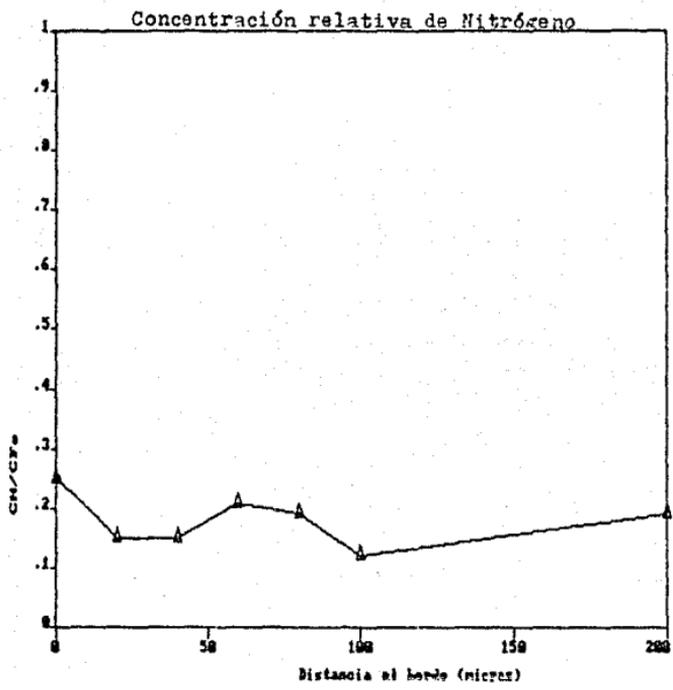


Figura 39. Concentración relativa de nitrógeno en una muestra con 70 % de deformación sometida a nitruración iónica.

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES

1.- El acero inoxidable 316- L es endurecible superficialmente mediante el proceso de nitruración iónica. El incremento en dureza superficial resulta ser mayor en las muestras deformadas ligeramente.

2.-Las muestras de acero inoxidable 316-L nitruradas iónicamente tienen una disminución gradual de microdureza en los perfiles conforme uno se aleja de la superficie expuesta directamente a la mezcla gaseosa.

3.-Los efectos de la nitruración iónica en el acero austenítico 316-L son visibles con un microscopio óptico.

4.- La Zona nitrurada de este acero se corroe más rápido que el resto del material ante el reactivo empleado aquí para la metalografía en color.

5.- La fractura en zonas nitruradas es más frágil que en las no nitruradas.

6.- En muestrass de 316-L nitruradas iónicamente, la concentración relativa de nitrógeno se incrementa en la capa superficial y es notable aún a 200 micras del borde.

### Perspectivas.

Es recomendable efectuar pruebas cuantitativas de corrosión y desgaste para obtener una relación precisa entre estas dos propiedades y el incremento en microdureza obtenido con la nitruración iónica en acero inoxidable.

Puede ser una investigación interesante el observar si el incremento de microdureza y la penetración de Nitrógeno tiene que ver con la dirección de deformación del acero. Esta investigación podría hacerse no sólo con acero inoxidable sino con otros aceros que ya se ha visto que son endurecibles por nitruración iónica.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.-Inchaurrea Z. Adrián. Aceros Inoxidables y Aceros Resistentes al Calor. Primera edición. Limusa México 1981.
- 2.-M.A. Strischer en Stainless Steel 77 R.Q. Sarr ed.,Clymax Molybdenum Co., Ann Arbor, Mich., 1978.
- 3.-Packner Donald Stainless Steel Handbook. Mc. Graw Hill, N. Y., 1977.
- 4.-Ortuño Modesto. Trabajo del Acero Inoxidable, segunda edición, CEAC, Barcelona 1967.
- 5.- Stainless Steel and the Chemical Industry. Clymax Molybdenum Co., New York, 1966.
- 6.-Atkinson J. Corrosion and its Control. Tercera edición. National Association of Corrosion Engineers. Houston Texas, 1982.
- 7.-Kazanas y aut. Procesos básicos de manufactura. Primera edición. Mc Graw Hill. México 1983.
- 8.-Metals Handbook. V 4. Ninth Edition. ASM. Ohio 1985.
- 9.-Redmond J. The Basics of Stainless Steel. Mc. Graw Hill. N. Y.,

Oct. 1982.

10.-Hayden H.W. Propiedades Mecánicas Colección Ciencia de los Materiales V. 3. Primera edición. Limusa, México 1979

11.-Dieter G.E. Mechanical Metallurgy. Second edition. Mc. Graw Hill Kogakusha, Tokyo 1961.

12.-Picraux T. Ion Implantation of Surfaces. Scientific American, Marzo 1985, pp. 84-92.

13.-Picraux S.T. Tailored Surface Modification by Ion Implantation and Laser Treatment. Science, 266, 4675, pp 615-622.

14.-D.M. Hulett. Ion Nitriding and Ion Implantation, a Comparison. Metal Progress. August 1985, pp. 18-21.

15.-J.E. Savage. Adding Wear Resistance via Ion Implantation. Metal Progress. November 1984, pp. 41-44.

16.-Dearneley et al. Microhardness and Nitrogen Profiles in Ion Implanted Tungsten Carbides and Steels. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B7/8 (1985) 188-194. North Holland Amsterdam.

17.- Hirvonen. Ion Implantation in Tribology and Corrosion Science. J. Vac. Sci. Technol., 15 (5), Sept/Oct. 1978 pp. 1662-1668.

18.- Albarrán J.L. Nitruración Iónica de Aceros de Herramienta y Aleados de Fabricación Mexicana. Tesis de licenciatura. Facultad de Química UNAM. México 1965.

19.-E. Edenhofer. Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding. Heat Treatment of Metals 1974. 1.

20.-M. Rudis. Study of Ion Nitriding. Appl. Phys., Vol 44, No. 1. April 1973. pp 1489-1496.

21.-Kehl L. J. Fundamentos de la Práctica Metalográfica. Tercera ed. Aguilar, Madrid, 1963.

22.- Yu M. Lajtin. Metalografía y Tratamiento Térmico de los Metales. Mir, segunda edición, Moscú 1977.

23. Masing Georg. The Foundations of Metallography.

24. Méndez M. Apuntes del Curso "Metalografía, Técnicas y Aplicaciones. I.P.N., ESFM, México 1986

25.-Baraha E. S. Color Metallography. Primera ed. ASM, Ohio. 1977.

26.- P. H. Holloway. Apuntes del Curso Corto "Surface Analysis of Solids". CINVESTAV, México 1965.

- 27.-L.E. Davis. "Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Physical Electronic Industries 1976.
- 28.-Avner. Introducción a la Metalurgia Física, segunda ed., Mc. Graw Hill, México, 1981.
- 29.- Murr E.L. Electron and Ion Microscopy and Microanalysis, Dekker, N.Y., 1982.
- 30.- E. Reed Hill. Principios de Metalurgia Física. Segunda edición. C.E.C.S.A., México, 1980.
- 31.-Shrager A. M. Elementary Metallurgy and Metallography. Tercera ed., Dover, N.Y., 1969.
- 32.-Chandler H. ed. Metal Progress. 132, 1, pp 16-23, June 1982.
- 33.-T. Spalvins . Ion Nitriding. ASM Conference Proceedings. pp 1-8. Ohio, 1986.
- 34.-Kovacs W. . Ion Nitriding. ASM Conference Proceedings. pp 9-16, Ohio, 1986.
- 35.- G. Doornaley. Adhesive and Abrasive Wear Mechanisms in Ion Implanted Metals. Nuclear Instruments and Methods in Physics

Research, R 7/B, 1985, op. 158-165.

36.- B. Edenhofer. Production Ionitriding, Metal Progress, March, 1976.

37.- R. Trejo et al. An Auger Electron Study of Nitrogen in Ion Nitrided Steels. Scripta Metallurgica, 19, 1985, pp. 1297-1300.

38.- R. Trejo. Nitruración iónica de aceros de herramienta. Tesis de maestría. Facultad de Ciencias. México 1987.

39.- B. Edenhofer. Heat Treatment 79. The metals society, ed., pp. 57-59, Londres 1980.

40.- Llewelyn J.F.. The Glow Discharge And An Introduction To Plasma Physics. Methuen London, 1966.

41.- Chapman B.. Glow Discharge Processes. John Wiley and Sons, New York, 1990.