

01173

2
2ej

NITRURACION IONICA A ACEROS MICROALEADOS

VICTOR JORGE CORTES SUAREZ

TESIS

**Presentada a la División de Estudios de
Posgrado de la**

FACULTAD DE INGENIERIA

de la

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**como requisito para obtener
el grado de**

MAESTRO EN INGENIERIA

(MECANICA)

CIUDAD UNIVERSITARIA (1991)

**TEJES CON
FALLA LE ORIGEN**



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

CAPITULO I: INTRODUCCION	1
CAPITULO II: ANTECEDENTES	3
2.1 Los Aceros Microaleados	3
2.2 Desarrollo de los Aceros Microaleados	4
2.3 Metalurgia de los Aceros Microaleados	8
2.3.1 Elementos Microaleantes	10
2.3.2 Procesos Termomecánicos de los Aceros Microaleados	11
2.4 Comparación entre Aceros Aleados y Aceros Microaleados	13
2.5 Nitruración	15
2.6 Aspectos Metalúrgicos de la Nitruración	21
2.6.1 Difusión del Nitrógeno	21
2.6.2 Formación de la Capa Nitrurada	24
2.6.3 Elementos Formadores de Nitruros	28
2.7 Propiedades de los Aceros Nitrurados	30
2.7.1 Dureza	31
2.7.2 Resistencia a la Fatiga	32
2.7.3 Resistencia al Desgaste	33
2.8 Nitruración Iónica	34
2.8.1 Principio de la Nitruración Iónica	35

2.8.2	Generación del Plasma	37
2.8.3	Interacción Plasma - Pieza de Trabajo	40
2.8.4	Ventajas, Desventajas y Aplicaciones	41
2.8.5	Trabajos Previos de Nitruración Iónica a Aceros Microaleados	42
CAPITULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL		57
3.1	Aceros Examinados	57
3.2	Análisis Microestructural	59
3.3	Muestras y Condiciones de Trabajo	59
3.4	Equipo de Nitruración Iónica	60
3.5	Difracción de Rayos X	61
CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSION		63
4.1	Microestructuras	63
4.2	Microestructuras de la Capa Nitruada	65
4.3	Análisis de Rayos X de la Capa Nitruada	66
4.4	Perfiles de Microdureza	67
4.4.1	Tratamientos a 500 °C	67
4.4.2	Tratamientos a 550 °C	67
4.5	Cinética de Nitruración	69
4.6	Resistencia al Revenido	70
CAPITULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		97
BIBLIOGRAFIA		99

RESUMEN

La introducción de los aceros microaleados en el país, fué inicialmente en la fabricación de varilla de refuerzo, las excelentes propiedades mecánicas de estos aceros ofrecen buenas alternativas para ampliar su uso, como por ejemplo, en la fabricación de autopartes, como posibles sustitutos de aceros de baja aleación, para piezas de media resistencia, en donde resistencia a la fatiga y desgaste son requeridos.

En el presente trabajo se llevaron a cabo tratamientos de endurecimiento superficial por medio de la técnica no convencional de nitruración iónica o plasma en aceros microaleados de fabricación nacional a temperaturas de 500 y 550 °C a 4, 6 y 8 horas con el fin de estudiar su respuesta a dicho tratamiento, mediante el seguimiento de su cinética de nitruración y respuesta al endurecimiento superficial, caracterizando a su vez el efecto de microaleantes como son Nb - V con respecto a un acero bajo carbono.

CAPITULO I

INTRODUCCION

Los aceros microaleados (ó conocidos también como aceros de alta resistencia baja aleación siglas en inglés HSLA) de fabricación nacional, han causado un gran impacto en la rama de los Materiales para Ingeniería en México; estos aceros poseen excelentes propiedades mecánicas tales como: elevados puntos de fluencia, resistencia a la tracción y adecuada ductilidad y cuya aplicación principal está en la fabricación de varilla de refuerzo como material para construcción. Estos aceros microaleados, a nivel mundial, han demostrado ser muy versátiles, puesto que debido a sus propiedades, el campo de su aplicación se extiende a la fabricación de elementos de maquinaria (autopartes) y estructuras (tuberías, plataformas de exploración, etc). Esto conduce a buscar extender el campo de aplicación en el país de esos aceros microaleados de fabricación nacional, mediante su caracterización a través de diversas investigaciones; de entre de ellas, en el presente trabajo, se propone llevar a cabo estudios de endurecimiento superficial por medio de la técnica no-

convencional de nitruración iónica o plasma, para estudiar la susceptibilidad a la nitruración iónica de estos aceros, los cuales pueden ser considerados como posibles sustitutos de aceros de baja aleación que son utilizados para la fabricación de piezas automotrices de media resistencia como son: engranes, ejes, vástagos, etc, y en general piezas que requieren un endurecimiento superficial, mediante un tratamiento termoquímico convencional.

En el presente estudio se trataron termoquímicamente dos aceros microaleados, uno con niobio - vanadio y otro con niobio, y un acero al carbono (SAE 1018), el cual servirá como parámetro de comparación del efecto de los elementos microaleantes en la cinética de la nitruración iónica a 500 °C y 550 °C por 4, 6 y 8 horas.

Cabe agregar, que en países en vías de desarrollo, entre los cuales se incluye México, la fabricación de los aceros microaleados representan un salto en la evolución tecnológica nacional, lo cual concurda es importante en virtud de que la Industria Siderúrgica Nacional está considerada entre las tres principales industrias estratégicas del país.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

2.1 LOS ACEROS MICROALEADOS

La evolución y desarrollo de los aceros microaleados es probablemente la innovación metalúrgica más significativa de los últimos años, en la industria siderúrgica. Su producción a nivel mundial actualmente se ha incrementado substancialmente, siendo del orden de 10 a 12 % del total de la producción de los aceros (1,2). Estos, representan un grupo específico de aceros, en los cuales el mejoramiento de las propiedades mecánicas y en algunos casos la resistencia a la corrosión, se obtienen por la adición de cantidades moderadas de uno ó más elementos llamados microaleantes (3,4). Los elementos microaleantes de interés son típicamente: niobio, vanadio y titanio, presentes en cantidades del orden de 0.1 % en peso, ya sea en forma individual ó combinada.

Los aceros microaleados, ofrecen una excelente combinación de propiedades mecánicas, tales como:

resistencia, tenacidad, formabilidad y soldabilidad, también han comenzado a hacer rutas alternativas en el mercado, tanto para piezas coladas como laminadas y forjadas, las cuales tradicionalmente utilizaban aceros de baja y media aleación, así como un costo relativamente bajo en comparación con estos dos últimos (5-9).

Los aceros microaleados son aceros de alta resistencia, solamente en un sentido relativo, comparándolos con los aceros ordinarios de bajo carbono; Cohen y Owen los definen como aceros con una resistencia a la fluencia en el rango de 350 a 700 Mpa (50 a 100 Ksi), pero con la ventaja de propiedades adicionales como son tenacidad a baja temperatura, formabilidad ó soldabilidad (10,11).

2.2 DESARROLLO DE LOS ACEROS MICROALEADOS

El origen de los aceros microaleados se atribuye a Williams, quién en 1900, llamó la atención para incrementar la resistencia a la corrosión de un acero conteniendo cobre; en 1911 la American Sheet and Tin Plate Co. introduce al mercado un acero con 0.15 - 0.30 % Cu, aunque

este acero incrementó al doble su resistencia a la corrosión, exhibió una pobre resistencia a la fluencia de 220 - 248 MPa. Cone, en 1934 describe un acero con 0.20 % C, 0.10 - 0.18 % V y 0.45 - 0.75 % Mn; el cual tuvo una resistencia a la fluencia en el rango de 275 - 345 MPa, en condición de laminado. El grano del acero fué más fino y uniforme que un acero al carbono común. Cone también describe un acero al manganeso - vanadio utilizado principalmente como lámina y placa en la condición de laminado. La composición fué 0.18 % C, 1.45 % Mn y 0.08-0.10 % V; el acero tuvo una resistencia a la fluencia mínima de 345 MPa y altos valores de impacto (1).

En Alemania, en 1945, fueron desarrollados los aceros al vanadio; Neumeister y Wiester, describen como la adición de 0.1 % V a un acero con 0.18 % C, 1.5 % Mn puede dar un incremento en exceso de 390 MPa a la resistencia a la fluencia. Los autores atribuyen este incremento en resistencia, a la influencia del carburo y nitruro de vanadio sobre el refinamiento del grano. En 1962, Frame y Melloy de la Bethlehem Steel Co. describen el efecto combinado del vanadio y nitrógeno en la producción de aceros laminados con puntos de fluencia en el rango de 310 - 450

MPa.

El uso de niobio como microaleante fué posterior al vanadio. A finales de los 1950's Wilson, de Molycorp produjo el primer acero calmado con niobio a escala industrial en la fabricación de placa. Las altas temperaturas de laminación, produjeron insuficiente refinamiento de grano, por lo que las propiedades mecánicas también fueron pobres. Intentos posteriores, en 1958 en Great Lakes Steel Corp. introducen al mercado un acero tratado con niobio, con el nombre comercial de GLX - W, el cual fué utilizado para tubería. La influencia del niobio en el acero fué estudiado por tres grandes grupos: en Sheffield, Inglaterra, cuya contribución principal fué que el niobio refina el grano de la ferrita y causa endurecimiento por precipitación. La British Iron and Steel Research Association, quienes diseñaron un acero con menos de 0.1 % C (acero bajo en perlita), y la Swinden Laboratories of the United Steel Companies en Rotherham, quienes hicieron mejores contribuciones al entendimiento del papel del niobio en el acero (1,11).

Entre los 1960's y 1970's se desarrolla una gran

producción de aceros microaleados, se combina el vanadio-niobio y los aceros microaleados invaden el mercado.

Los aceros microaleados son utilizados principalmente para aplicaciones estructurales tales como puentes, edificios, recipientes a presión, tuberías y para aplicaciones automotrices.

A través de los 1970's se encontró una aplicación del molibdeno como elemento microaleante, cuya función principal es la de controlar la descomposición de la áustenita para producir una estructura de ferrita acicular mezclada con ferrita poligonal. Trabajos arduos condujeron a un acero con Mn - Mo - Nb, considerado ideal para aplicaciones árticas. En tanto que en Alemania se desarrolla una nueva generación de aceros microaleados, aceros para uso en condición de forja, los cuales se caracterizan por un contenido medio de carbono (0.30 a 0.60 % C), eliminan la necesidad del temple y revenido, buena maquinabilidad, mejor resistencia al desgaste y a la fatiga (1,4,11,12).

A inicios de los 1980's se ha obtenido un profundo entendimiento acerca de la cinética de la solubilidad y

precipitación de los microaleantes y sus interacciones con partículas intersticiales, mejorando aun más las propiedades tal como soldabilidad. En 1984, se introduce la segunda generación de aceros microaleados para forja, con contenidos de carbono de 0.10 - 0.30 %. A finales de los 1980's se desarrolla la tercera generación de aceros microaleados para forja, estos difieren de sus predecesores en que son templados directamente de la temperatura de forja para producir microestructuras de martensita masiva con carburos de microaleantes distribuidos uniformemente (2,7,8,9).

Actualmente, el uso de microaleantes se ha extendido, como por ejemplo aceros microaleados conteniendo boro; el boro en cantidades extremadamente pequeñas, causa un intenso endurecimiento y desarrolla estructuras bainíticas (11).

2.3 METALURGIA DE LOS ACEROS MICROALEADOS

Para poder impartir altas propiedades mecánicas a los aceros microaleados, se requiere un control juicioso de todos los posibles mecanismos de endurecimiento, puesto

que tienen diferentes influencias sobre tenacidad y soldabilidad. Los mecanismos de endurecimiento activados en los aceros microaleados son:

- endurecimiento por solución sólida
- subestructura de dislocaciones
- endurecimiento por precipitación
- endurecimiento por tamaño de grano
- envejecimiento

Consideraciones de soldabilidad ponen un límite superior al contenido de carbono y contenido de aleantes debido a su influencia sobre los productos de transformación durante el enfriamiento. También, endurecimiento por solución sólida (excepto Mn, Ni y posiblemente Mo), subestructura de dislocaciones, y endurecimiento por precipitación incrementan la resistencia a expensas de la tenacidad. Solamente el refinamiento del grano mejora tanto resistencia como tenacidad (12).

2.3.1 ELEMENTOS MICROALEANTES

Los elementos microaleantes comúnmente utilizados son el niobio, vanadio y titanio. Estos elementos tienen una fuerte tendencia a formar carburos, nitruros ó carbonitruros finos, que precipitan durante el proceso termomecánico, contribuyendo de esta forma al mejoramiento de las propiedades mecánicas. Las partículas precipitadas introducidas por los microaleantes, tienen el efecto de retardar la recrystalización y crecimiento de grano de la austenita, así como en la cinética de transformación. El resultado, es el endurecimiento por precipitación y refinamiento del grano de la estructura por los carburos y carbonitruros finamente dispersos. De los tres microaleantes, el niobio tiene fuerte efecto de retardar la recrystalización de la austenita, seguido por el titanio.

El vanadio no es tan efectivo debido a su solubilidad en la austenita, sin embargo, cuando va asociado con un contenido óptimo de nitrógeno, retarda la recrystalización de la misma. Adiciones de 0.01 % de niobio ó vanadio incrementan el punto de fluencia tanto como 80 y 70 MPa respectivamente (7,12-18).

2.3.2 PROCESOS TERMOMECAÑICOS DE LOS ACEROS MICROALEADOS

Para producir aceros con alta resistencia y buena tenacidad, se utilizan los procesos termomecánicos controlados: laminación controlada (controlled rolling) y el enfriamiento controlado (controlled cooling), los cuales parecen ser vitales para producir aceros con propiedades óptimas, considerando los tipos de estructura obtenidas: ferrita - perlita, bainita - ferrita acicular.

Los procesos termomecánicos controlados involucran el calentamiento de la plancha a una óptima temperatura, deformación por arriba y debajo de la temperatura de recrystalización de la austenita y/o deformación en la región bifásica austenita - ferrita. La microestructura óptima se obtiene controlando principalmente cantidad y temperatura de deformación a través de reacciones de disolución y precipitación de elementos microaleantes (19-23). La figura 2.1 muestra los cambios estructurales que ocurren durante los procesos termomecánicos, y que frecuentemente se divide en tres etapas (12):

- deformación en la región de recrystalización

de la austenita

- deformación en la región de no-recristalización
- deformación en la región bifásica

- Deformación en la región de recristalización de la austenita: en esta región, a alta temperatura los microaleantes están en solución en la austenita y durante y después de la deformación plástica, precipitarán tanto en la austenita como en la ferrita como carburos, nitruros ó carbonitruros. A temperaturas más bajas una gran cantidad de precipitados permanecerán sin disolverse en la austenita. Estos precipitados inhibirán el crecimiento de grano de la austenita recristalizada.

- Deformación en la región de no-recristalización: en esta región, la recristalización de la austenita se suprime lo suficiente, de manera que se forman granos alargados de austenita; se piensa que los microaleantes retardan la recristalización de la austenita, ya sea por efecto de solución sólida ó por efecto de la precipitación inducida por deformación. Los granos alargados de la austenita son los sitios preferenciales para la nucleación de la transformación austenita - ferrita.

- Deformación en la región bifásica: en esta etapa, la ferrita nuclea de la austenita deformada. La ferrita sufre una recuperación y/o recristalización, produciéndose granos equiaxiados, regiones de alta densidad de dislocaciones y subestructuras de dislocaciones. Las consecuencias generales de este proceso sobre las propiedades mecánicas son un incremento en la resistencia a la fluencia, a la tracción y una baja temperatura de transición dúctil - frágil.

2.4 COMPARACION ENTRE ACEROS ALEADOS Y ACEROS MICROALEADOS

Los aceros microaleados difieren de los aceros de media y baja aleación, en que estos últimos contienen cantidades sustancialmente más altas de otros elementos de aleación (i.e. un 6 % de la adición total de aleantes). El cromo, níquel y molibdeno, por ejemplo, en aceros aleados, mejoran las propiedades a través del endurecimiento en el tratamiento térmico, es decir, su resistencia deriva de su composición usada para controlar el endurecimiento durante el tratamiento térmico, pueden obtener puntos de fluencia mayores de 700 MPa (100 Ksi), mientras que en aceros microaleados, se combina tanto composición como proceso

termomecánico para obtener sus propiedades máximas, a través del control microestructural.

En los aceros microaleados, por comparación, no requieren tratamiento térmico; aunque hay que aclarar que no todas las propiedades de los aceros microaleados pueden ser equivalentes a aquellas de los aceros tratados térmicamente (i.e. templabilidad, tenacidad al entalle). La principal característica de los aceros microaleados, es que los incrementos en resistencia son obtenidos en la mayoría, en la condición de laminados, sin un incremento en el contenido de carbono (sin pérdida de tenacidad y soldabilidad), con la ventaja de preservar resistencia. En ellos, los elementos de aleación, tal como Cr, Ni y Mo, los cuales afectan la temperatura de transformación austenita - ferrita son en muchos casos agregados en conjunto con los microaleantes a fin de producir una mejor respuesta a la deformación o en algunos casos favorecer la formación de productos de transformación, como por ejemplo, la formación de ferrita acicular.

En muchos casos, los aceros microaleados son alternativas perfectamente aceptables, especialmente cuando

sustituyen aceros al carbono ó aceros aleados tratados térmicamente para obtener resistencia ó dureza requeridas (2,7,8,9,23).

2.5 NITRURACION

Una extensión de la versatilidad de ciertos aceros es su tratamiento superficial, el cual produce una combinación de propiedades que no pueden obtenerse de otras formas (24). Los tratamientos superficiales son efectuados por las siguientes razones (25): (a) economía, el costo es de suma importancia y es una de las "propiedades" básicas de cualquier material en las industrias de producción y consumo en masa y (b) por los requerimientos de servicio superficial y del núcleo de un componente que pueden ser mutuamente incompatibles, es decir, puede requerirse una especificación del componente y si un material no satisface tal solicitud debido a sus propiedades, los tratamientos superficiales pueden proporcionar la mejor solución. Un ejemplo de este tipo es en el desgaste, en donde muchos esfuerzos severos actúan solamente sobre la superficie de la pieza, es necesario que ésta deba ser fabricada de un acero formable (bajo o medio carbono), y su superficie

endurecerse por un tratamiento térmico adicional a todos los otros procesos que han sido aplicados, para proporcionar una alta dureza superficial con una buena ductilidad del núcleo.

Una gran ventaja que ofrece el tratamiento superficial es la de reducir la distorsión y eliminar el agrietamiento que podría causarse durante el endurecimiento, especialmente en secciones grandes. El endurecimiento localizado de áreas selectas es posible por medio de ciertas técnicas de tratamiento superficial. Los tratamientos superficiales son clasificados dentro de dos categorías (27):

- (a) técnicas de recubrimiento superficial, basados en procesos electroquímicos
- (b) métodos de tratamiento térmico superficial

En ambas categorías se pretende dar una alta dureza superficial y resistencia a la corrosión. Hay varios métodos de de tratamiento superficial, pero sólo existen 5 técnicas de gran aplicación industrial:

- carburización
- nitruración
- carbonitruración
- endurecimiento por flama
- endurecimiento por inducción

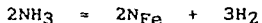
Los 3 primeros estan clasificados como tratamientos termoquimicos, métodos cuya característica es la de cambiar la composición química superficial, ya sea por la adición de carbono, nitrógeno ó ambos; mientras que los 2 últimos no cambian la composición química del acero y son esencialmente métodos de endurecimiento de una profundidad comprendida entre 1 y 5 mm, y puesto que el acero debe ser capaz de endurecerse, el contenido de carbono debe estar entre un 0.30 a 0.60 %, en tanto que en los tratamientos termoquímicos, el contenido de carbono debe ser del 0.20 % o menos. Debido a que el presente estudio está enfocado al proceso de la nitruración, sólo se explicarán muy brevemente los procesos convencionales y en una sección aparte se tratará a la nitruración iónica.

La nitruración es un proceso termoquímico, en donde el nitrógeno es introducido en la superficie del acero por

un mecanismo difusivo, ya sea por un proceso convencional (medio gaseoso ó líquido), o por uno no-convencional (proceso iónico, plasma ó descarga incandescente), mientras se encuentra en la condición ferrítica (26,29).

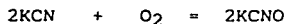
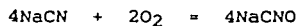
De acuerdo a los procesos convencionales, se tienen (29):

Nitruración gaseosa.- Es un proceso de endurecimiento superficial, en donde el nitrógeno es introducido en la superficie de una aleación ferrosa sólida manteniendo el metal a una temperatura adecuada (abajo de Ac_1 , para aceros ferríticos) en contacto con un gas nitrogenado, usualmente amoniaco. La temperatura de nitruración para todos los aceros está entre 495 y 565 °C, que es donde el amoniaco se disocia en hidrógeno y nitrógeno y que parte de éste último es absorbido por el acero, de acuerdo a la reacción:

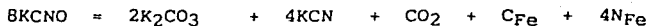
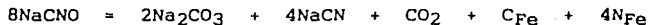


Nitruración líquida (29).- Llamada también nitruración en baño de sales fundidas, ésta emplea el rango de temperaturas comprendida entre 510 y 565 °C. El medio

para endurecer la superficie es una mezcla de sales que contiene cianuros y cianatos. En la nitruración líquida, se introduce también carbono en el acero aunque en muy bajas cantidades, de acuerdo a dos reacciones: una oxidación que involucra la transformación del cianuro a cianato:



y una reacción catalítica que disocia el cianato en presencia del acero, abasteciendo el carbono y el nitrógeno a la superficie del mismo:



El uso de los aceros nitrurados ha incrementado considerablemente desde su introducción en aplicaciones que requieren alta resistencia al desgaste y/o alta resistencia a la fatiga y donde la baja distorsión durante el tratamiento térmico es una consideración importante. Otras

de las razones por las que se utiliza la nitruración son:

- obtener alta dureza superficial
- mejorar la resistencia a la corrosión
- obtener una superficie que sea resistente al efecto de ablandamiento del calor a temperaturas por arriba a la de nitruración

El hecho de que la nitruración no involucre calentamiento hasta la fase austenita y subsecuente temple para formar martensita, hace que el tratamiento sea acompañado con un mínimo de distorsión y excelente control dimensional. Es práctica común, de que antes de ser nitrurados, todos los aceros deben ser templados y revenidos para que el núcleo central quede con una resistencia elevada y sea capaz de soportar, durante el trabajo, los grandes esfuerzos que le transmitirá la capa exterior. La temperatura de revenido debe ser lo suficientemente alta para garantizar estabilidad estructural a la temperatura de nitruración, la temperatura mínima de revenido es usualmente al menos 30 °C más alta que la temperatura máxima a ser usada en la nitruración

(29,31).

2.6 ASPECTOS METALURGICOS DE LA NITRURACION

2.6.1 DIFUSION DEL NITROGENO

El proceso de la nitruración, se lleva a cabo principalmente por la difusión del nitrógeno en la superficie del acero, a través de la red cristalina del hierro y por lo regular a relativa baja temperatura (< 590 °C) formando soluciones sólidas intersticiales y nitruros. La concentración del nitrógeno en la superficie, depende de la actividad del medio (gaseoso o líquido), que asegura el transporte de átomos de éste elemento a la superficie y de la velocidad de los procesos de difusión que conducen a los átomos de este elemento al interior del metal. El transporte de átomos está controlado por la rapidez de difusión del nitrógeno en el hierro alfa. Este movimiento de nitrógeno está gobernado por la 1ª Ley de difusión de Fick, la cual da la rapidez de movimiento del nitrógeno desde la superficie hacia el centro, por la expresión:

$$J = - D \frac{dc}{dx} \quad (2.1)$$

donde J es el flujo de átomos de nitrógeno (el número de átomos de nitrógeno que cruzan una intercara en la unidad de tiempo y por área transversal), dc/dx es el gradiente de concentración de nitrógeno, y D es el coeficiente de difusión. El coeficiente de difusión es dependiente de la temperatura, y está dado como:

$$D = D_0 \exp (-Q/RT) \quad (2.2)$$

donde D_0 es una constante llamada factor de frecuencia, Q es la energía de activación (una constante para la difusión del nitrógeno en hierro alfa), R la constante del gas ideal, y T la temperatura absoluta. La ecuación (2.2) es la forma típica de la dependencia de la temperatura de la actividad estructural en el estado sólido, y el término exponencial hace a la rapidez de difusión completamente sensible a la temperatura. Las constantes dependen de la aleación y contenido de nitrógeno (32,33).

A su vez, el gradiente de concentración del

nitrógeno, variará con la posición y el tiempo y, por consiguiente, también lo hará el flujo. La ecuación que predice la rapidez (dc/dt) con que la concentración cambia con el tiempo, es la 2ª Ley de la difusión de Fick:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left[D \frac{dc}{dx} \right] \quad (2.3)$$

La cual tiene varias soluciones, según las condiciones particulares del caso a que se aplique. La profundidad de penetración del nitrógeno ó capa nitrurada depende de la temperatura y tiempo de tratamiento, así como de la concentración del nitrógeno en la superficie. El espesor de capa nitrurada (x) en dependencia de la duración del proceso (t) a una temperatura dada, se puede estimar con la relación:

$$x = \sqrt{D t} \quad (2.4)$$

la cual es una aproximación razonable de primer orden, a falta de una solución de la 2ª Ley de Fick (33). Dicha estimación es una relación de tipo parabólica, por lo tanto, con el tiempo la velocidad de aumento del espesor de la capa disminuye ininterrumpidamente. En la figura 2.2, se muestra la variación de la profundidad de la capa

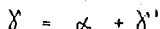
(penetración del nitrógeno) con el tiempo y la temperatura (25). El espesor de la capa difundida en condiciones iguales, es tanto mayor, cuanto más alta es la concentración del elemento soluto en la superficie del metal. Al aumentar la temperatura, la velocidad de difusión aumenta. Por eso, con el aumento de la temperatura, aumenta el espesor de la capa nitrurada.

2.6.2 FORMACION DE LA CAPA NITRURADA

Las estructuras de la capa nitrurada se determinan con la ayuda del diagrama de fases Fe-N, en donde además, se señalan las regiones de equilibrio. La figura 2.3 muestra dicho diagrama, el cual no es un diagrama completo, puesto que éste solamente está trazado para concentraciones hasta un 12 % de N, la parte del diagrama conteniendo concentraciones mayores del 12 %, tiene poca importancia industrial.

En el diagrama se observa la existencia de una fase α , la cual es una solución sólida intersticial de nitrógeno en hierro bcc, la solubilidad del nitrógeno en esta estructura es de 0.1 % a 590 °C y de 0.001 % a temperatura

ambiente. En el rango de composición de 5.6 a 5.9 % de N, se forma un nitruro, Fe_4N , conocido como fase gama prima y posee una estructura cúbica de caras centradas; en tanto que en el rango de 8 a 11.2 % de N, se forma el nitruro, Fe_2N , identificado como fase ζ y que cristaliza en el sistema hexagonal. Por encima de los 590 °C, existe la fase gama, la cual es una solución sólida de nitrógeno en hierro fcc. A 590 °C y 2.35 % de N, esta fase gama sufre la siguiente descomposición eutectoide:



Al realizarse la nitruración a una temperatura inferior a la eutectoide, en el momento inicial de la saturación, en la superficie del acero, se forma fase α . Al alcanzar el límite de saturación de la fase α comienza la formación de la siguiente fase, estable a la temperatura dada, que es precisamente la fase gama prima. Durante la saturación ulterior con nitrógeno se forma la fase ζ ; por lo tanto, como resultado de la difusión en la capa nitrurada se encuentran en la zona superficial, la fase más rica en nitrógeno, la fase ζ , un poco más abajo, la fase gama prima, y finalmente, la fase α . Al disminuir la

temperatura, las fases ζ y α , de acuerdo a la línea solvus del diagrama Fe-N, se descomponen formando fase gama prima en exceso. Por esto, a temperatura ambiente las fases en la capa difundida se disponen en el siguiente orden (de la superficie al núcleo): $\zeta + (\zeta + \zeta') + \zeta' + (\alpha + \zeta') + \alpha$, y luego el núcleo con su estructura original (28).

Aun cuando, al incrementar la temperatura de nitruración se facilita la solubilidad del nitrógeno en el hierro, se forma el constituyente eutectoide a 590 °C, el cual posee una gran fragilidad y dará como consecuencia capas nitruradas muy frágiles sin utilidad práctica. En la microestructura de un acero nitrurado, se pueden distinguir 2 zonas: una capa blanca periférica, constituida principalmente por nitruros Fe_4N y Fe_2N e inmediatamente después otra capa formada por el resto de los constituyentes (la cual consiste de solución sólida α y nitruros del metal base y elementos de aleación) y que es la más importante.

La capa blanca es una fina capa cuyo espesor varía de 0.02 a 0.005 μm , muy dura como resultado de su composición, y por tanto sumamente frágil y porosa. En esta

capa, los nitruros Fe_4N y Fe_2N precipitan, preferencialmente en los límites de grano, originando que estas zonas sean sitios de nucleación de las fallas por fatiga (34-36). Debido a los problemas asociados con la capa blanca, se han propuestos numerosos procesos para minimizar o eliminar su formación (25,29,35,37-39).

La gran dureza de la capa nitrurada se debe a que el nitrógeno o los nitruros que se forman durante el proceso originan una fuerte deformación de la red cristalina del acero situado en la zona periférica de las piezas. Es probable que el hierro actúe como portador formándose primero el nitruro de hierro que es soluble en el hierro alfa, el cual en estado de solución reacciona con los elementos aleantes que también se encuentran disueltos en el hierro alfa, de esa manera se forman los nitruros aleados que por ser insolubles en el hierro alfa, se precipitan inmediatamente, quedando en forma de partículas submicroscópicas muy dispersas que deforman la red y aumentan la dureza del acero (40).

Al nitrurar a 500 °C aceros aleados, los elementos de aleación formadores de nitruros se encuentran en

solución sólida. Cuando el nitrógeno reacciona con esos elementos, se forman y precipitan nitruros de Al, Cr, Mo y V. En la nitruración de aceros aleados la penetración del nitrógeno a través de la red cristalina deformada por la presencia de los nitruros, es difícil. En cambio, en los aceros al carbono, por disolverse los nitruros de hierro en la ferrita no se deforma la red y la penetración del nitrógeno es más fácil (28,35,40).

2.6.3 ELEMENTOS FORMADORES DE NITRUROS

La dureza de la capa obtenida durante la nitruración del acero, no es muy alta, a pesar de las transformaciones estructurales indicadas anteriormente. Por esta razón, se prefieren nitrurar aceros aleantes que contienen elementos formadores de nitruros, para obtener una capa con una alta dureza, la cual puede oscilar entre 1200 y 650 HV, dependiendo de los elementos aleantes y parámetros de tratamiento; además de que los resultados de la nitruración son más favorables en aquellos aceros que contienen elementos de aleación formadores de nitruros (29). Los nitruros formados, se precipitan en forma dispersa, dificultando el movimiento de las dislocaciones,

siendo ésta otra causa del aumento de dureza de la capa nitrurada; y restringiendo la penetración del nitrógeno (37). El nitrógeno "per se" es un mejor elemento estabilizador de la austenita que el carbono, disminuye la temperatura eutectoide, tan bajo como 590 °C cuando esta presente en un 2.35 % en peso. La adición del nitrógeno a la superficie de los componentes ingenieriles incrementa considerablemente la templabilidad de la capa y permite un endurecimiento completo y por tanto buenas propiedades tribológicas (35).

Los principales elementos formadores de nitruros son: aluminio, silicio y metales de transición, tales como : cromo, molibdeno, tungsteno, vanadio, titanio, níquel y que son nitruros estables a la temperatura de nitruración (29). Los fuertes formadores de nitruros son el aluminio y titanio, tienen un gran efecto sobre la dureza aun en pequeñas concentraciones. El molibdeno y vanadio, tienen un efecto intermedio, tal como el cromo a bajas concentraciones (29,35,37). El cromo, en grandes cantidades forma partículas coherentes y desarrolla una gran dureza, del orden de 1000 HV 0.1 (35). El molibdeno, además tiene la característica de eliminar la fragilidad de revenido en

el acero. El níquel no tiene un efecto virtual sobre el nivel de dureza después de la nitruración. La presencia del carbono en la nitruración, hace posible la formación de carbonitruros (29,35). Casi todos estos elementos aleantes incrementan la solubilidad del nitrógeno en el hierro alfa, teniendo una gran influencia durante la difusión del nitrógeno en el acero durante el tratamiento, y una vez que se llega al límite de solubilidad, se forman los correspondientes nitruros (37).

Los nitruros, proporcionan además, excelentes propiedades de fatiga y resistencia al revenido, aun a temperaturas por encima de 500 °C (29,35,42,43). El criterio de selección de un acero para nitruración, se basa en la naturaleza de los elementos de aleación y la cantidad de ellos presente en el acero (35).

2.7 PROPIEDADES DE LOS ACEROS NITRURADOS

La aplicación industrial de la nitruración, en cualquiera de sus versiones, es la de modificar las propiedades mecánicas y superficiales de los aceros, tales como: dureza, resistencia al desgaste, resistencia a la

fatiga y resistencia a la corrosión. Esto conduce inherentemente a una relación estructura-propiedades operacionales de los componentes después de la nitruración, la cual es mostrada en la figura 2.4 (44,45). Se aprecia que las características operacionales de los componentes pueden variarse en un amplio rango por la formación de la capa nitrurada y endurecimiento de la superficie. En este caso, la resistencia de la superficie de los componentes a la acción compleja de fuerzas ó agentes químicos, tribotécnicos, térmicos y mecánicos se incrementa significativamente; por lo que es importante de realizar una revisión, para apreciar el efecto de la nitruración sobre las propiedades antes mencionadas.

2.7.1 DUREZA

Con este tratamiento es posible obtener grandes durezas que no se obtienen por otros procesos. Pueden llegarse a obtener durezas comprendidas entre 1200 y 500 HV (38), según el tipo de acero. En la figura 2.5 se muestra la influencia de algunos elementos de aleación sobre el perfil de microdureza. Nótese que al aumentar el contenido del elemento aleante (Cr), la capa nitrurada disminuye. Los

aceros, antes de ser nitrurados son templados y revenidos, es necesario, que sean proporcionados con un rango de dureza entre 290 y 320 HV, el cual es un rango de valor aceptable para un posterior proceso normal de maquinado o conformado (25,46). La selección de la nitruración, para una aplicación particular, en lugar de otros tratamientos de endurecimiento superficial, es elegido, cuando es necesario retener la dureza de la pieza, por arriba de la temperatura ambiente. La figura 2.6 muestra la dureza superficial en caliente de un acero aleado nitrurado a 1 hora, utilizando la dureza 600 HV, como un criterio de funcionamiento para una aplicación, el material es deseable para servicio hasta aproximadamente 415 °C (25). El efecto de la temperatura de nitruración sobre la dureza superficial, es ilustrada en la figura 2.7, se observa claramente que ocurre una caída en dureza a proximadamente a 540 °C, para todos los aceros considerados (25).

2.7.2 RESISTENCIA A LA FATIGA

La resistencia a la fatiga de las piezas nitruradas es considerablemente incrementada, como es mostrada por las curvas en la figura 2.8, en ensayo de fatiga en flexión.

Con el tratamiento de nitruración, la resistencia a la fatiga se ve incrementada aproximadamente un 80 % (47). El mejoramiento de las propiedades de fatiga en flexión, el cual resulta de la nitruración de aceros aleados son debidas a una combinación inherentemente a alta resistencia a la fatiga y esfuerzos compresivos residuales de la capa superficial y la forma en la cual la carga es aplicada. En la figura 2.9 se muestra la combinación de esfuerzos aplicados y residuales durante la fatiga en flexión, para un componente nitrurado (25,48-50). El esfuerzo efectivo resultante es la suma de los esfuerzos residuales y aplicado y puede verse que el esfuerzo tensil máximo ocurrirá cerca de la intercara capa/núcleo y demuestra porqué esto es frecuentemente la zona del inicio de fallas por fatiga. Esto también muestra la importancia de la resistencia del núcleo del material en determinar todo lo que incluye la resistencia a la fatiga de un componente endurecido superficialmente.

2.7.3 RESISTENCIA AL DESGASTE

Las características de fricción y desgaste que son importantes para muchas necesidades ingenieriles, son

mostradas en la figura 2.10 (25,51,52). El desgaste es reducido debido a la acción termoquímica del nitrógeno sobre la superficie del sustrato, como ya se mencionó anteriormente, incrementa la dureza superficial del acero. La resistencia al desgaste aumenta de la misma manera que lo hace la dureza, por lo que resulta difícil analizar ambos conceptos como propiedades diferentes. La ec (2.5), muestra la relación que existe entre el desgaste y la dureza (51).

$$V = \frac{K}{H} \quad (2.5)$$

donde:

V = Volumen de material perdido durante el desgaste
(mm³)

K = Coeficiente de desgaste

H = Dureza

2.8 NITRURACION IONICA

El concepto de aplicación de descarga incandescente activada para promover reacciones superficiales, fué

investigado primero por el Ing. suizo Bernard Berghaus, a mediados de los 1930's, el cual fué el inicio del proceso de la nitruración iónica; sin embargo fué interrumpido al final de la II Guerra Mundial. A mediados de los 1950's, el proceso fué reintroducido casi simultáneamente en Alemania Occidental y en los Estados Unidos. La aplicación de la nitruración iónica en Europa, fué rápida (53). La nitruración iónica es un proceso que involucra una reacción química superficial en la cual, el nitrógeno se combina químicamente con el hierro y otros elementos de aleación en el acero (54).

2.8.1 PRINCIPIO DE LA NITRURACION IONICA

El tratamiento involucra la difusión del nitrógeno en la superficie del acero por medio del plasma de una descarga incandescente producida por una corriente intensa. La figura 2.11 muestra un diagrama de un horno de nitruración iónica, los elementos principales son: el horno, el sistema de distribución del gas y la unidad eléctrica (54). La pieza a ser tratada -la cual funciona como cátodo- se coloca dentro del horno -que funciona como ánodo- se genera un vacío de 0.1 torr y entonces se llena

el horno con una mezcla de nitrógeno e hidrógeno. Cuando se aplica un voltaje de corriente directa, rápidamente se genera una descarga que puede verse que cubre la pieza. Bajo ésta diferencia de potencial, las moléculas y átomos de la mezcla gaseosa son excitados e ionizados, produciendo el típico fenómeno luminoso conocido como "descarga incandescente". Los iones positivos del gas son acelerados hacia la pieza (polo negativo) golpeando su superficie con gran energía cinética. La liberación de ésta energía incrementa la temperatura de la pieza, los iones son ocluidos y al mismo tiempo, se efectúa una reacción química entre el acero y los iones de nitrógeno (54,55). La tabla 2.1 muestra el rango de valores comunes utilizados para un tratamiento de nitruración iónica.

Parámetro	Rango
Voltaje (V)	215 a 600
Densidad de corriente (A/cm ²)	0.3×10^{-3} a 3×10^{-3}
Presión de la mezcla (torr)	0.1 a 1
Nivel de vacío (torr)	10^{-5} a 0.008
Temperatura (°C)	400 a 580
Tiempo (hrs)	0.2 a 36
Composición de la mezcla	20-25 % N ₂ , 80-75 % H ₂

Tabla 2.1 Parámetros principales para un tratamiento de nitruración iónica.

2.8.2 GENERACION DEL PLASMA

Si una diferencia de potencial es aplicado en una presión parcial entre dos electrodos, fluirá una corriente. Con pequeños potenciales, la corriente es pequeña y se manifiesta en explosiones al azar; sin embargo, conforme el potencial se incrementa, la corriente incrementará, llegando a ser estacionaria y emitirá una luz. La luz es llamada una descarga incandescente. El fenómeno físico completo se llama ionización o un plasma. La descarga

incandescente se produce por el choque de átomos de gas excitados en un campo eléctrico. Los pre-requisitos de la aparición de una descarga incandescente son la presencia de una baja presión de gas (medio a alto vacío) y la aplicación de un voltaje, mínimo de 300 volts, dependiendo de la presión del gas, entre los dos electrodos en el recipiente de descarga (54-56).

La gráfica voltaje contra corriente se muestra en la figura 2.12. Las tres primeras regiones (descarga Townsend, caída, y transición) son de poco uso debido a que la corriente es muy baja. En la región de descarga incandescente normal una porción del cátodo emitirá luz.

Conforme la potencia es incrementada, la corriente incrementará, pero el voltaje permanecerá constante. Una vez que la luz es emitida desde el cátodo, más potencia resultará en voltaje y corriente incrementando simultáneamente. Esta es llamada la región de descarga incandescente anormal. Más potencia, resulta en condiciones de arco de bajo voltaje y alta corriente-utilizados en la fusión y soldadura de metales. El proceso de la nitruración iónica está asociado con altas densidades de corriente y potencia y esto ocurre en la región de

descarga anormal. El control de las condiciones antes mencionadas son las características más esenciales en la producción de capas superficiales reales nitruradas iónicamente (54,55).

La caída de voltaje entre los dos electrodos no es lineal, sino que es modificado por el espacio cargado positivamente, el cual se forma enfrente de la pieza, a unos pocos milímetros (figura 2.13). A esto se le conoce como "caída catódica"; es en esta región en donde toman lugar todos los procesos de colisión e ionización, los cuales son una característica esencial de este tipo de tratamiento superficial. El estado perfecto de plasma del gas se produce inmediatamente enfrente de la superficie de trabajo (dentro de la región de caída catódica), mientras que el espacio remanente en el horno se llena con el gas el cual es enriquecido en portadores de carga. El espacio cargado positivamente tiene el efecto de un ánodo saliente, de manera que el tratamiento superficial en el plasma de la descarga incandescente es prácticamente independiente de la distancia entre la pieza y la pared del horno (29,55).

2.8.3 INTERACCION PLASMA-PIEZA DE TRABAJO

La inyección de especies atómicas selectas en forma de un haz de iones acelerados, produce cambios tanto físicos como químicos en un material; por tanto es posible alterar la composición química en una significativa extensión superficial del material (57).

En la caída catódica, un haz de iones nitrógeno positivos son fuertemente acelerados hacia la superficie de la pieza, chocando con ella, una pequeña porción de la energía producida por la colisión es transferida a los átomos del cátodo (Fe, Cr, Mo, V, etc). Cuando esta energía es lo suficientemente grande, vence a la energía del enlace reticular y los átomos son expulsados de la superficie del cátodo, en una apariencia de "chispas", fenómeno conocido como "sputtering" (55,56). El fenómeno anterior es el factor más importante en la absorción del nitrógeno en la pieza. Los átomos de hierro expulsados del cátodo se combinan con átomos de nitrógeno en el plasma, cerca de la superficie de la pieza, y debido a la adsorción, son depositados como nitruros de hierro (FeN) sobre la superficie de la pieza. El nitruro FeN condensado es

inestable y se descompone en nitruros, tales como: Fe_2N , Fe_3N y Fe_4N . La figura 2.14 ilustra este proceso. El nitrógeno liberado durante el proceso, parte difunde en la pieza y parte regresa al plasma.

El nitrógeno adsorbido (como nitruro ó atómico) produce defectos cristalinos que pueden interaccionar tanto con la matriz como con otros defectos ó compuestos, esta interacción desestabiliza la configuración atómica de manera que modifican el comportamiento superficial de la pieza (57).

2.8.4 VENTAJAS, DESVENTAJAS Y APLICACIONES

Con la nitruración iónica se obtienen resultados metalúrgicos repetitivos, considerable reducción en consumo de energía y gas, ausencia total de contaminación, una automatización total del proceso y una nitruración selectiva por medio de técnicas de enmascaramiento.

El proceso ha sido utilizado con gran aceptación y buenos resultados en la industria automotriz, del plástico,

minera, etc. Las limitaciones del proceso por plasma son una gran inversión inicial, un desengrasamiento de las piezas previo a la nitruración para prevenir descargas eléctricas (24,26,40,43,46,64).

Entre las aplicaciones generales que requieren propiedades metalúrgicas son:

- elementos estructurales sujetos a cargas cíclicas
- piezas que requieren precisión dimensional
- partes expuestas a una leve corrosión

2.8.5 TRABAJOS PREVIOS DE NITRURACION IONICA A ACEROS MICROALEADOS

Mongis y colaboradores (58), estudiaron la respuesta de aceros microaleados a la nitruración iónica, estableciendo una cinética y examinando la influencia de los microaleantes niobio y vanadio. Encontraron que la cinética de nitruración es mayor en los aceros microaleados que en aceros convencionales y que el endurecimiento de la capa nitrurada es probablemente debido a la formación de

nitruros de niobio y vanadio. Por su parte, Palmiere y colaboradores (59), examinaron también la respuesta a la nitruración iónica de dos aceros microaleados, estos fueron: un acero ultra-bajo carbono bainítico (ULCB) y otro microaleado con niobio y boro. Ellos reportan un mejoramiento en la resistencia a la fatiga, resistencia a la fluencia y dureza superficial después de haber nitrurado estos aceros. El incremento en la dureza, la atribuyen a la precipitación de nitruros de aleantes en la zona de difusión.

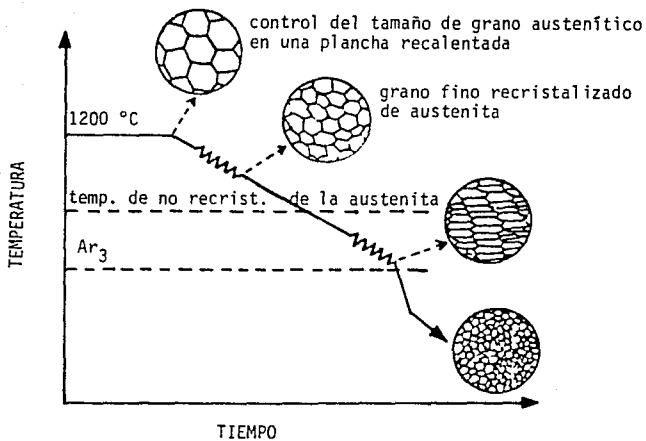


Figura 2.1 Procesos termomecánicos controlados (ref 16)

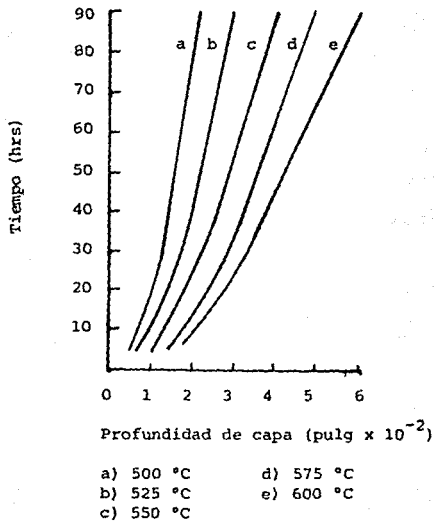


Figura 2.2 Variación de la profundidad de capa con el tiempo y temperatura (ref 26)

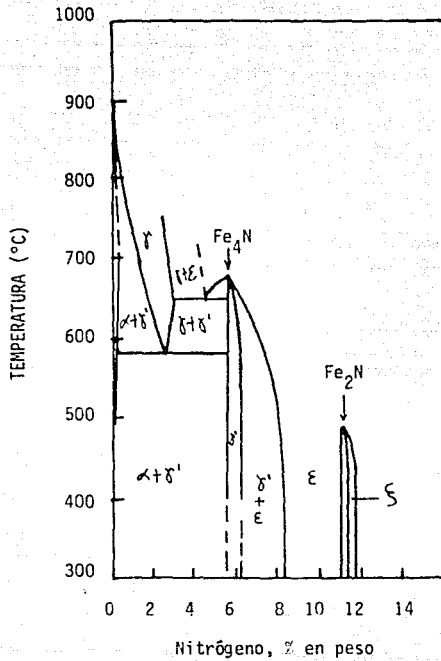


Figura 2.3 Diagrama de fases Hierro - Nitrógeno (según M. Hansen)

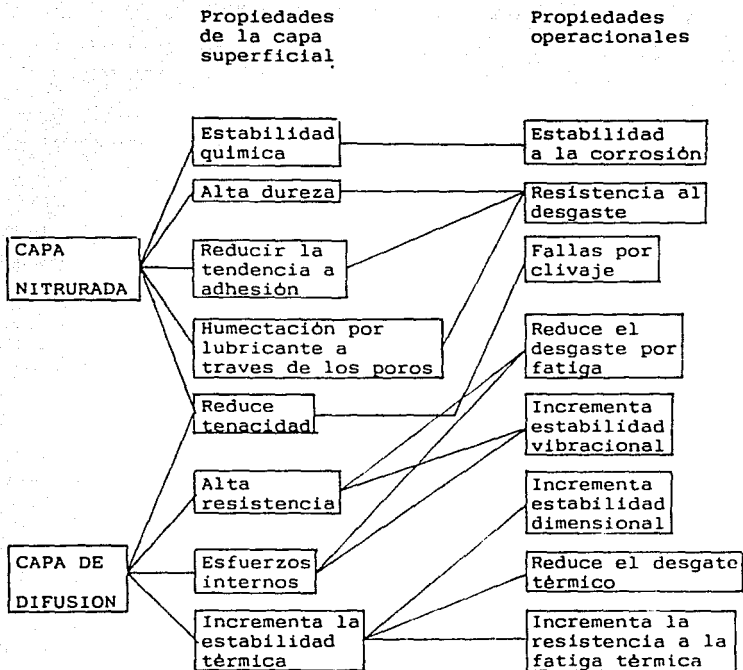


Figura 2.4 Diagrama que muestra la relación entre estructura y propiedades de la capa superficial y sus características operacionales

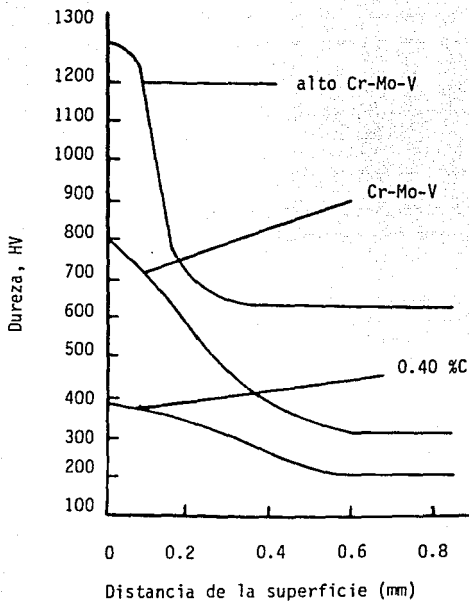


Figura 2.5 Perfiles de dureza de aceros nitrurados
(ref 29)

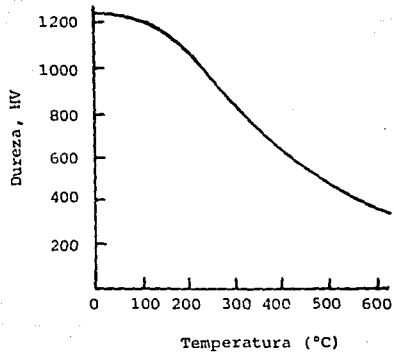


Figura 2.6 Dureza en caliente superficial (ref 26)

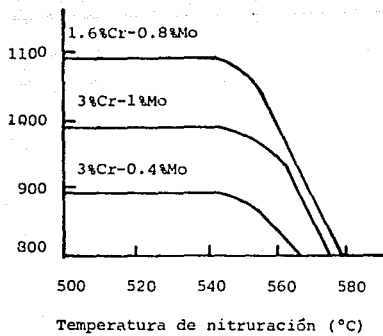


Figura 2.7 Efecto de la temperatura de nitruración sobre la dureza superficial (ref 26)

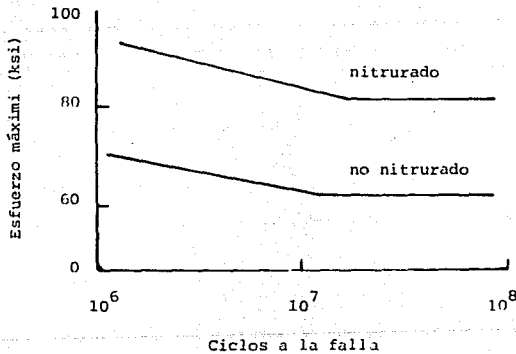
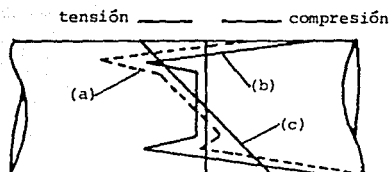


Figura 2.8 Efecto de la nitruración sobre la resistencia a la fatiga de un acero (ref 31)



- (a) esfuerzo resultante
- (b) esfuerzo residual
- (c) esfuerzo aplicado

Figura 2.9 Representación de la distribución de esfuerzos debido a la nitruración (ref 50)

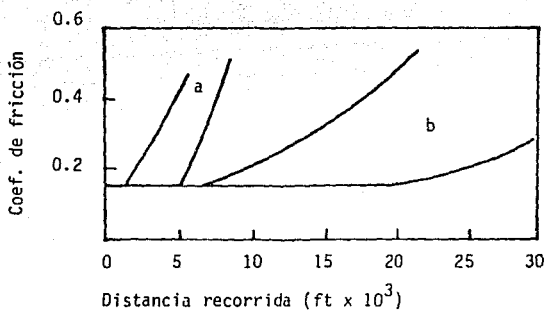
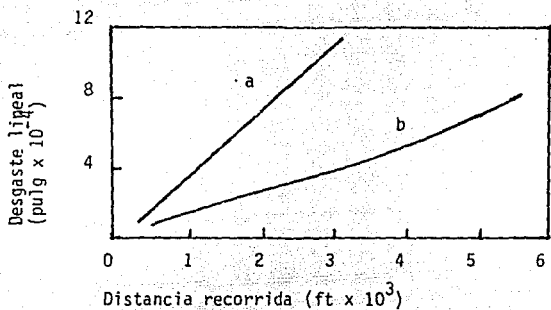
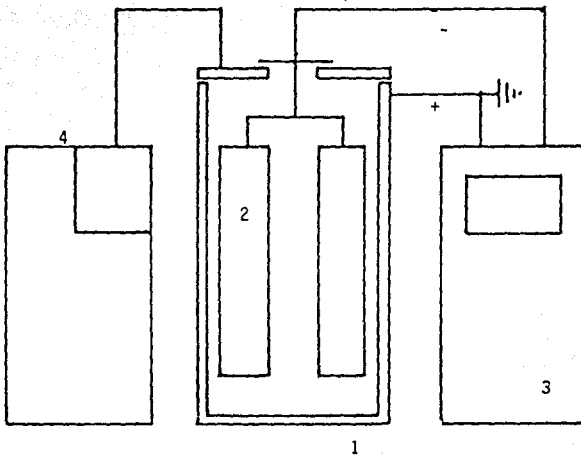
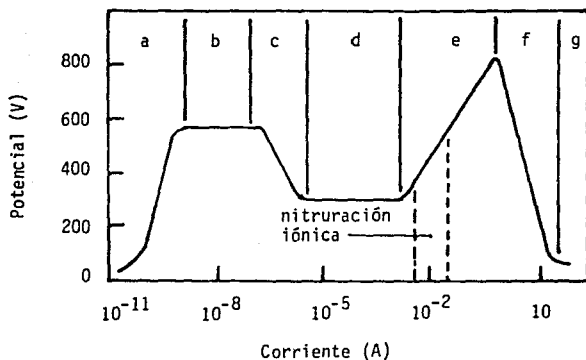


Figura 2.10 Características de desgaste y fricción en un acero nitrurado (a) sin nitrurar (b) nitrurado (ref 26)



- 1.- Horno
- 2.- Pieza de trabajo
- 3.- Unidad eléctrica
- 4.- Sistema de distribución del gas

Figura 2.11 Representación esquemática de un equipo de nitruración iónica (ref 31)



- | | |
|-----------------------------------|---------------|
| a) Descarga Townsend | f) transición |
| b) rompimiento | g) arco |
| c) transición | |
| d) descarga incandescente normal | |
| e) descarga incandescente anormal | |

Figura 2.12 Gráfica voltaje vs corriente. La densidad de corriente en la región de la nitruración está en el rango de 0.5 - 3.5 mA/ cm² (ref 32)

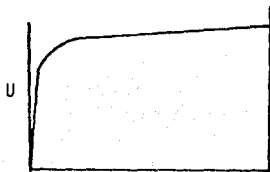
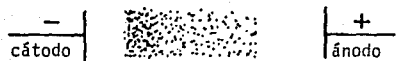


Figura 2.13 Diferencia de voltaje entre los dos electrodos, mostrando la "caída catódica" (ref 56)

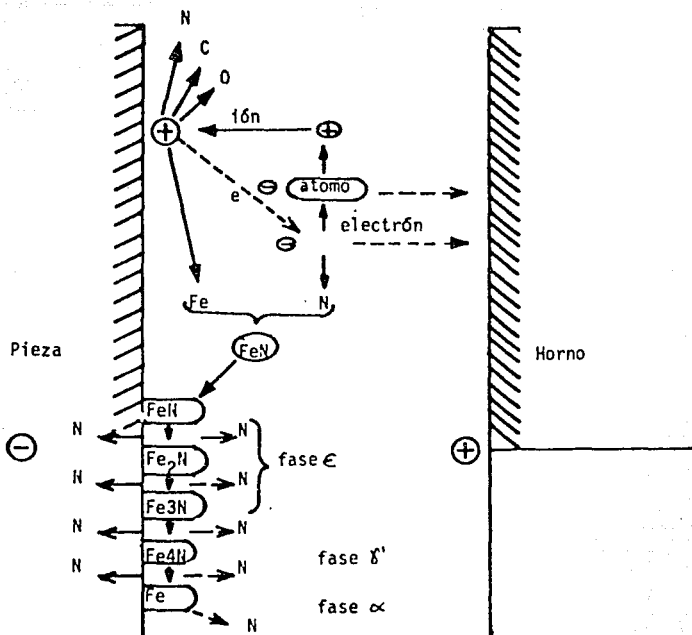


Figura 2.14 Mecanismo de adsorción del nitrógeno durante la nitruración (ref 40)

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 ACEROS EXAMINADOS

Los materiales a tratar, tienen presentación en forma de barras, de 12.7 mm de diámetro el acero SAE 1018 y de 15.8 mm de diámetro los dos aceros microaleados, estos últimos fueron proporcionados por SICARTSA, a raíz de una colada experimental; en tanto que el acero SAE 1018 es de uso tradicional. Los aceros microaleados fueron fabricados siguiendo la ruta convencional: arrabio en el alto horno, a acero en el convertidor, refinación secundaria en la olla, colada continua y laminación en caliente, hasta las dimensiones finales.

La composición química y las propiedades mecánicas de los aceros examinados se listan en las Tablas 3.1 y 3.2 respectivamente. Los aceros microaleados consisten, uno microaleado con niobio - vanadio, que en lo sucesivo será denominado HSLA - 297 y el otro con niobio, denominado como HSLA - 337 (los tres últimos dígitos del número de

colada).

Tabla 3.1 Composición de los aceros en por ciento en peso

Elemento	SAE 1018**	297*	337*
C	0.19	0.23	0.24
Mn	0.82	1.48	1.43
Si	0.06	0.42	0.32
P	0.023	0.021	0.024
S	0.038	0.014	0.023
Al	0.007	0.004	0.005
Ni	0.03	0.008	0.007
Cr	0.09	0.012	0.008
Mo		0.038	0.040
V		0.042	-----
Nb		0.05	0.054
N		0.008	0.010

Tabla 3.2 Propiedades mecánicas*

	SAE 1018	297	337
P.F. (MPa)	394.8	539	444.9
UTS (MPa)	628	712.4	652.6
Ductilidad	20	28	26

* Datos proporcionados por SICARTSA

** Análisis espectrométrico

Sin considerar los elementos microaleantes, los dos aceros microaleados muestran una composición química similar; además se observa que el acero HSLA - 297 presenta las mejores propiedades mecánicas. El acero al

carbono servirá como referencia para apreciar el efecto de los elementos microaleantes en la nitruración iónica.

3.2 ANALISIS MICROESTRUCTURAL

Las microestructuras asociadas con los diferentes aceros, fueron caracterizadas en la condición de llegada, tratados térmicamente y nitrurados. Su caracterización fue realizado mediante las técnicas de Metalografía Óptica y Determinación del Tamaño de Grano por el Método de la Intercepción (60). Esta actividad consistió en preparar la muestra a través de una serie de etapas, que van desde el corte, desbaste y pulido para producir una superficie plana, libre de rayas con apariencia a espejo y posteriormente se reveló su microestructura utilizando como reactivo de ataque Nital 2; el análisis se realizó en un microscopio metalográfico Olympus y en un microscopio electrónico de barrido Jeol.

3.3 MUESTRAS Y CONDICIONES DE TRABAJO

Muestras cilíndricas de 10 mm de diámetro y 7 mm de altura, fueron maquinadas después del tratamiento de

temple y revenido; posteriormente fueron pulidas hasta alúmina de 0.05 micras, desengrasadas y sometidas al tratamiento de nitruración.

Todos los aceros fueron nitrurados en una atmósfera de 80 % H₂ - 20 % N₂ a una presión de 10 torr. Las temperaturas utilizadas fueron : 500 °C y 550 °C y los tiempos de 4, 6 y 8 horas, a fin de obtener una cinética de nitruración. Las muestras una vez nitruradas fueron enfriadas en el horno hasta la temperatura ambiente.

Las muestras una vez nitruradas, se cortaron axialmente, nuevamente pulidas y en esta condición se determinó la profundidad de capa endurecida mediante un microdurómetro Matsuzawa MHT2, empleando una carga de 100 gramos. La profundidad registrada fué aquella a la cual la dureza de la zona de difusión cae a la dureza del núcleo más 100 HV 0.1 unidades (58).

3.4 EQUIPO DE NITRURACION IONICA

La figura 3.1 muestra el equipo de nitruración iónica utilizado, el cual está basado en una cámara de

acero inoxidable sin recubrimiento interno, con una capacidad de $4.22 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, equipado con una bomba mecánica de vacío, el cual se mide con un manómetro de termopar; una fuente de poder de corriente directa que proporciona de 0 a 3 Kva, conectada a 2 multímetros para medir voltaje y amperaje. Un portamuestras que funciona como cátodo, colocado dentro de la cámara, la cual funciona como ánodo, para cerrar el circuito; un termopar conectado al portamuestras y a un indicador de temperatura y un flujómetro mediante el cual se controla el paso de la mezcla gaseosa (61).

3.5 DIFRACCION DE RAYOS X

Para caracterizar los compuestos de la capa nitrurada, se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X, la cual proporciona información concerniente a la composición química de la muestra mediante un espectro. La técnica consiste en una excitación de los niveles de energía de los electrones por una fuente de energía externa para producir la emisión de rayos X característicos de cada elemento ó compuesto, registrado en un espectro de emisión característico (62).



Figura 3.1 Equipo de nitruración iónica utilizado

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 MICROESTRUCTURAS

Las figuras 4.1 a 4.3 muestran las microestructuras de los aceros SAE 1018, HSLA - 297 y HSLA - 337, respectivamente, en la condición de llegada. Esas figuras revelan el siguiente detalle microestructural:

- a) Cada microestructura consiste de una fase de ferrita poligonal y perlita, cuya morfología es laminar.
- b) El acero HSLA - 337, presenta además la fase conocida como ferrita acicular. Esta morfología de la ferrita se debe al niobio, el cual tiene la habilidad de retardar la formación de la ferrita y promover la estructura acicular como se discute en la referencia (14).
- c) La morfología laminar del agregado de ferrita y cementita, es más fina en los aceros microaleados que en el acero al carbono.
- d) Cada microestructura tiene un diámetro promedio de grano diferente, para el SAE 1018 es de 15.3 micras, para el HSLA

- 297 de 8.1 micras y para el HSLA - 337 de 7.5 micras.

Para apreciar el efecto de los elementos microaleantes sobre la nitruración, fué necesario obtener una microestructura común a cada acero, ya que la fase y condición estructural de éstas, tienen una significativa influencia sobre el proceso de formación de la capa nitrurada (45). Bil'chenko et al, reportan que la nitruabilidad de un acero se mejora cuando se nitrura sobre una estructura de martensita revenida (44). Lo anterior se logró sometiendo cada acero a un mismo tratamiento térmico, el cual consistió de un temple luego de calentar a 925 °C y un revenido a 600 °C; las microestructuras resultantes se muestran en las figuras 4.4 a 4.6. Puede notarse que las estructuras consisten principalmente de la siguientes fases: colonias del agregado de ferrita y cementita, ferrita poligonal y de martensita masiva revenida, la cual es común que se forme en los aceros con bajo contenido de carbono templados (63). Nuevamente se observa que las microestructuras de los aceros microaleados son más finas que la del acero al carbono.

4.2 MICROESTRUCTURA DE LA CAPA NITRURADA

El tratamiento de nitruración iónica produjo la siguiente configuración microestructural:

- a) una capa compuesta, llamada también capa blanca, constituida por los nitruros Fe_4N y Fe_2N .
- b) una zona de difusión, donde el nitrógeno se encuentra en solución sólida intersticial ó combinado con los elementos de aleación del hierro.

En las figuras 4.7 a 4.9 se muestran las microestructuras producidas a 500 °C por 8 horas de tratamiento para los aceros SAE 1018, HSLA - 297 Y HSLA-337 respectivamente. Se aprecia que a esta temperatura de nitruración se forma la capa compuesta, cuyo espesor varió en el rango de 5 a 10 micras; por debajo de esta capa se encuentra la matriz. El hecho de que no se haya formado una zona de difusión, probablemente se deba a que no se alcanzó una saturación del nitrógeno en la superficie de los aceros.

Las figuras 4.10 a 4.13 muestran las

microestructuras generadas a 550 °C a diferentes tiempos de tratamiento utilizados; se observa que la estructura consiste de la capa compuesta y zona de difusión. El espesor de la capa compuesta varió en el rango de 20 a 25 micras. Por debajo de esta capa compuesta se localiza la zona de difusión y está formada por los nitruros precipitados; el espesor de esta capa de difusión varió en el rango de 10 a 25 micras. Al parecer a esta temperatura de nitruración se alcanza una sobresaturación del nitrógeno en la superficie de los aceros y como consecuencia se precipitan los nitruros.

En las figuras 4.14 y 4.15 se muestran unas micrografías de exploración; en la primera se aprecia la zona de difusión y la capa blanca y la segunda se un acercamiento a la zona de difusión, mostrando los nitruros.

4.3 ANALISIS DE RAYOS X DE LA CAPA NITRURADA

El análisis de Rayos X de la capa nitrurada, indica que está formada principalmente por Fe_4N (fase gama prima), el patrón de difracción correspondiente se muestra en la figura 4.16. No se detectó nitruros de los elementos

microaleantes debido a que el contenido de los mismos se encuentran presentes en el acero en partes por millón (de 40 a 50 ppm) y el equipo utilizado no registra estas concentraciones.

4.4 PERFILES DE MICRODUREZA

4.4.1 TRATAMIENTOS A 500 °C

Los perfiles de microdureza se muestran en las figuras 4.17 y 4.18 para los tratamientos de 4 y 8 horas respectivamente. Existe un incremento en la dureza superficial de los aceros después de la nitruración, siendo mayor en el acero que contiene Nb - V. Se aprecia que la presencia del Nb - V tiene un mejor efecto que el Nb.

4.4.2 TRATAMIENTOS A 550 °C

Los niveles de microdureza obtenidos a esta temperatura, se muestran en las figuras 4.19 a 4.21, para los tiempos de 4, 6 y 8 horas respectivamente. En esos perfiles de microdureza se aprecia que:

- a) las máximas durezas se obtienen aproximadamente en las primeras 50 micras de la zona de difusión
- b) a la anterior distancia de la superficie nitrurada, hay un incremento de unas 200 HV unidades en promedio de los aceros microaleados con respecto al acero al carbono
- c) una menor dureza en la superficie de la capa nitrurada, y es debido a la formación de una capa compuesta o capa blanca
- d) el mayor nivel de microdureza se obtuvo en el acero microaleado con Nb - V

La figura 4.22 muestra la microdureza superficial antes y después de la nitruración iónica, para 8 horas de tratamiento. Estos valores representan la dureza a 150 micras por debajo de la superficie y se obtuvieron de la figura 4.21. El incremento en esta base de la capa nitrurada es probablemente debido a la formación de nitruros de Nb y V (58), nuevamente se manifiesta el efecto del Nb - V.

4.5 CINÉTICA DE NITRURACION

La cinética de nitruración de los aceros tratados fué determinada a 4, 6 y 8 horas y a las temperaturas de 500 y 550 °C. A 500 °C se observa una especie de comportamiento de solubilidad del nitrógeno en el acero, y como se mencionó en la sección 4.2, no se forma la zona de difusión, en su lugar, la capa compuesta.

La figura 4.23 muestra el desarrollo de la capa nitrurada como una función de la raíz cuadrada del tiempo, para la temperatura de tratamiento de 550 °C; en el rango de 4 a 8 horas sigue la ley \sqrt{t} , es decir, que al aumentar el tiempo de tratamiento incrementa el espesor de la capa nitrurada.

El espesor de la capa nitrurada es mayor en el acero al carbono, comparada con los aceros microaleados, lo cual concuerda con lo reportado por Fry (40), que en la nitruración de aceros con elementos de aleación la penetración del nitrógeno a través de la red cristalina deformada por la presencia de los nitruros, es difícil; en cambio, en los aceros al carbono, por disolverse los

nitruros de hierro en la ferrita, no se deforma la red y la penetración del nitrógeno es más fácil.

A 4 horas de tratamiento el espesor de capa nitrurada es mayor para el acero HSLA - 337 que para el HSLA - 297; para 6 y 8 horas de tratamiento se invierte el efecto; lo cual sugiere que la cinética de nitruración se mejora cuando el Nb - V están presentes. Posiblemente se deba a la avidéz por el nitrógeno, la cual es mayor cuando están presentes Nb - V que el Nb sólo. Por su colocación en la tabla periódica, tanto Nb como V tienen igual capacidad para formar nitruros (14).

4.6 RESISTENCIA AL REVENIDO

La dureza de la matriz de los aceros tratados fué determinada antes y después de la nitruración, con el propósito de observar el efecto del revenido. Las figuras 4.24 y 4.25 ilustran el efecto del revenido sobre la dureza de la matriz. El acero SAE 1018 sufre un incremento de 20 HV unidades, en tanto que el HSLA - 297 y el HSLA - 337 sufren una disminución de 50 HV y 30 HV unidades respectivamente. El cambio en la dureza se debe a una

manifestación de los cambios estructurales que se generan durante el revenido de la martensita (33).

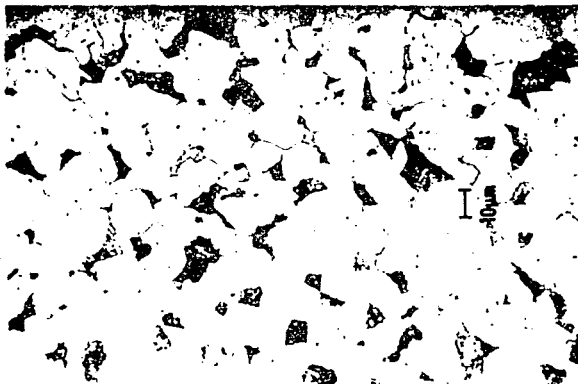


Figura 4.1 Microestructura del acero SAE 1018, en condición de recibido

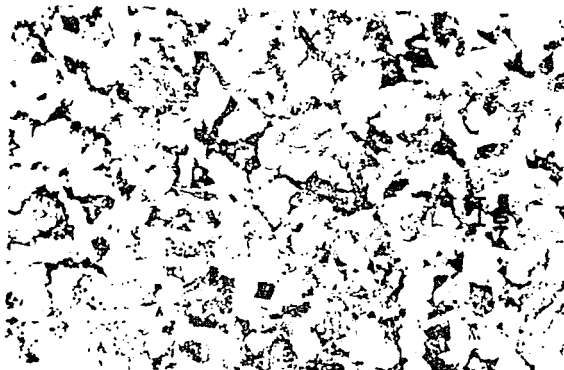


Figura 4.2 Microestructura del acero HSLA - 297, en condición de recibido



Figura 4.3 Microestructura del acero HSLA - 337, en condición de recibido

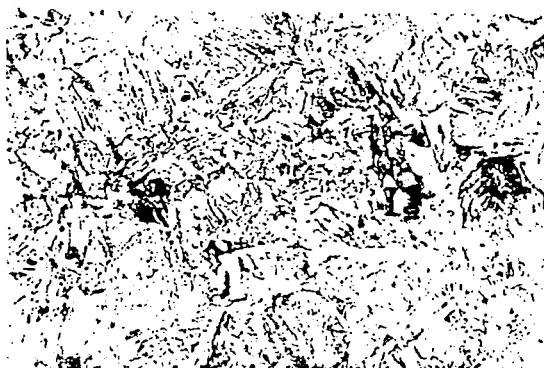


Figura 4.4 Microestructura del acero SAE 1018, en condición de temple y revenido



Figura 4.5 Microestructura del acero HSLA - 297, en condición de temple y revenido



Figura 4.6 Microestructura del acero HSLA - 337, en condición de temple y revenido



Figura 4.7 Microestructura del acero SAE 1018, nitrurado iónicamente a 500 °C por 8 horas, 210x

ESTA TESIS NO SE
PUEDE REPRODUCIR
SIN EL CONSENTIMIENTO



Figura 4.8 Microestructura del acero HSLA - 297 nitrurado iónicamente a 500 °C por 8 horas, 210x



Figura 4.9 Microestructura del acero HSLA - 337 nitrurado iónicamente a 500 °C por 8 horas, 210X



Figura 4.10 Microestructura del acero HSLA - 297 nitrurado iónicamente a 550 °C por 4 horas, 210x



Figura 4.11 Microestructura del acero HSLA - 337 nitrurado iónicamente a 550 °C por 6 horas, 210X



Figura 4.12 Microestructura del acero SAE 1018 nitrurado iónicamente a 550 °C por 8 horas, 210x



Figura 4.13 Microestructura del acero HSLA - 297 nitrurado iónicamente a 550 °C por 8 horas, 210x

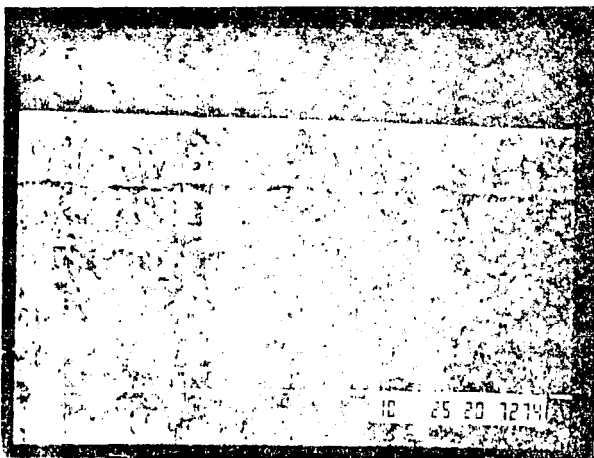


Figura 4.14 Microestructura electrónica de barrido del acero SAL 1018, mostrando la capa compuesta y zona de difusión

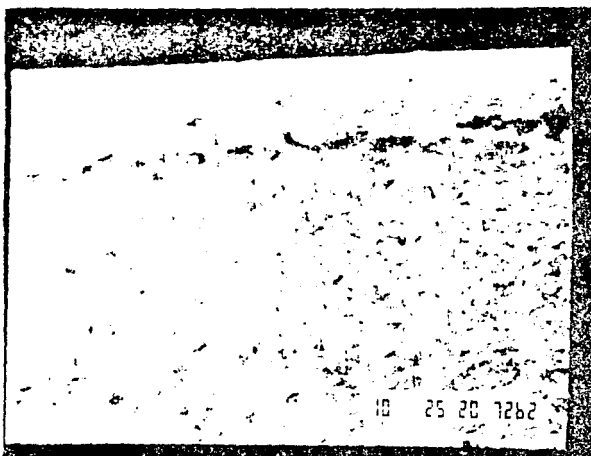


Figura 4.15 Microestructura electrónica de barrido del acero HSLA - 297, mostrando la morfología de los nitruros de la zona de difusión y capa compuesta

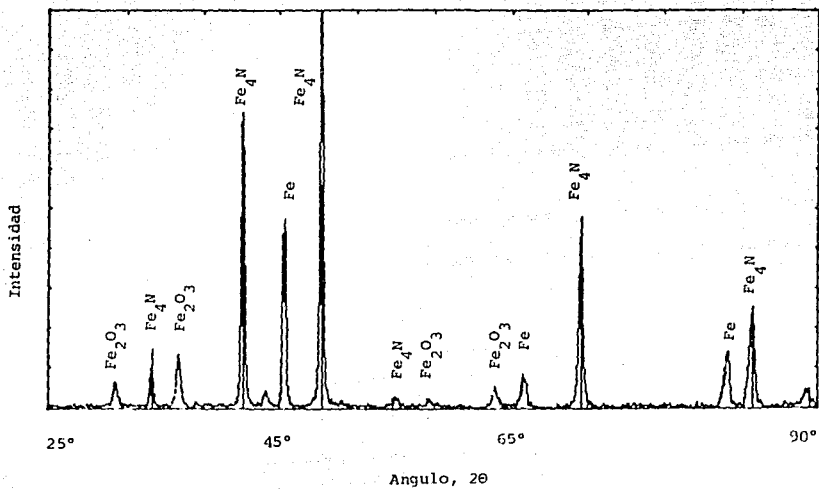


Figura 4.16 Patrón de difracción de Rayos X de la capa compuesta

Figura 4.17 Perfil de microdureza de los aceros nitrurados iónicamente a 500 °C por 4 horas

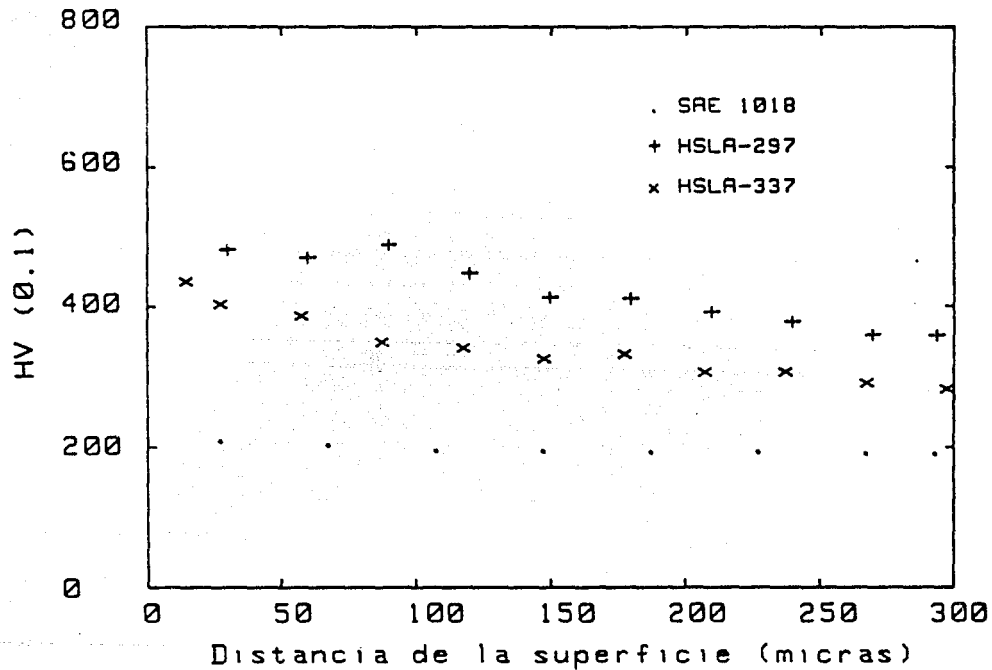


Figura 4.18 Perfil de microdureza de los aceros nitrurados iónicamente a 500 °C por 8 horas

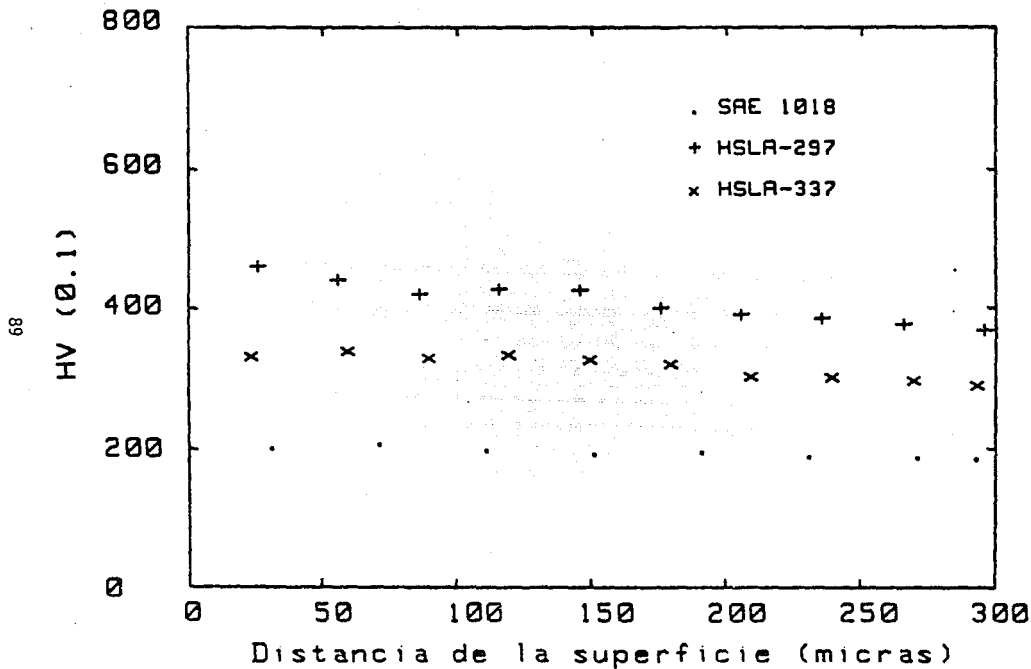


Figura 4.19 Perfil de microdureza de los aceros nitrurados iónicamente a 550 °C por 4 horas

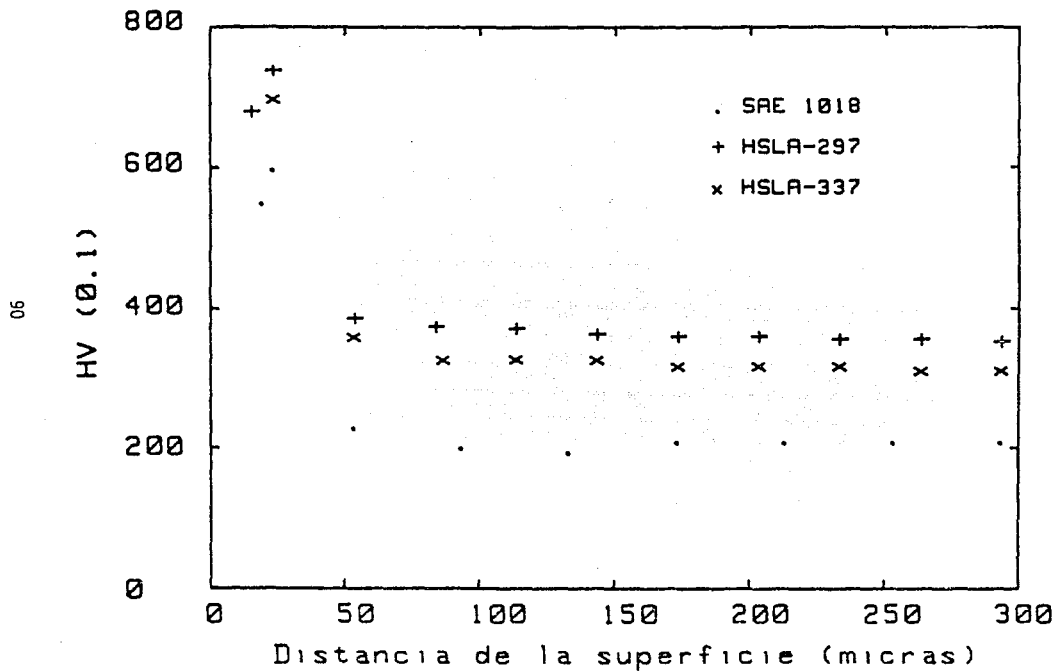


Figura 4.20 Perfil de microdureza de los aceros nitrurados iónicamente a 550 °C por 6 horas

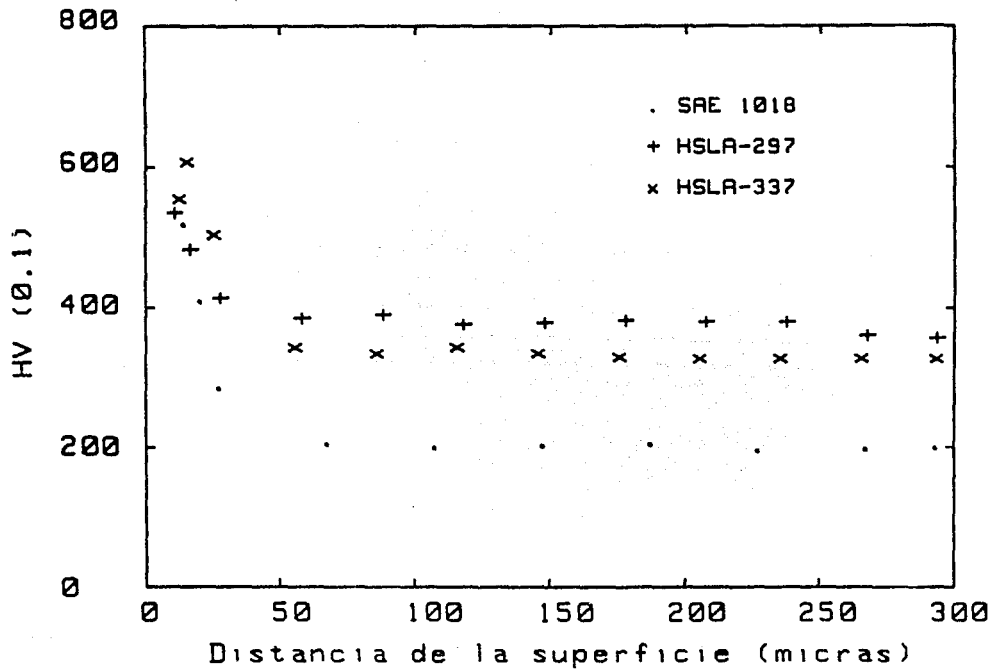
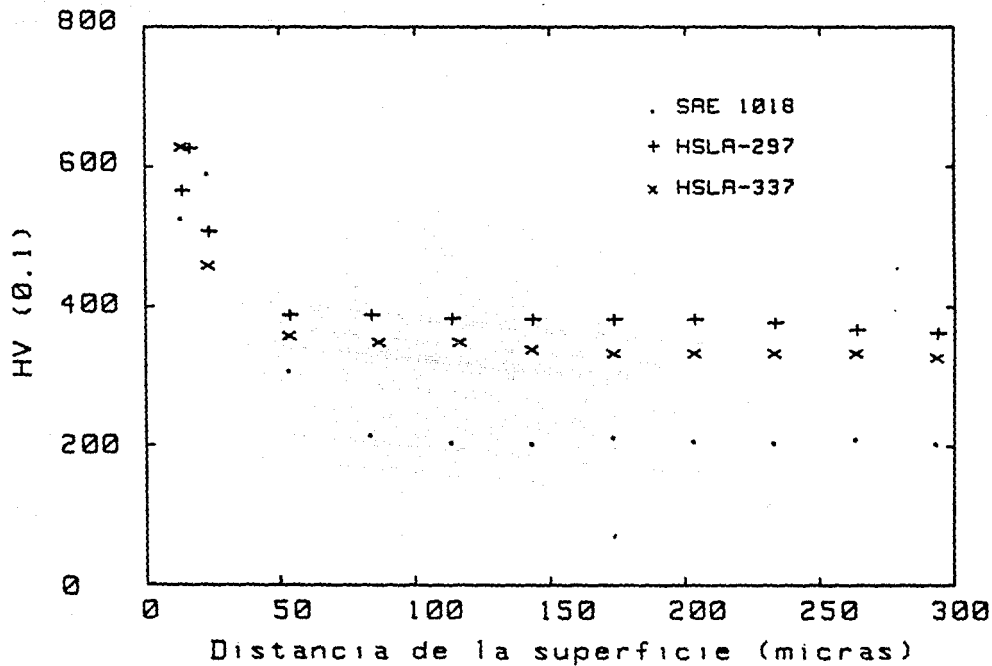


Figura 4.21 Perfil de microdureza de los aceros nitrurados iónicamente a 550 °C por 8 horas



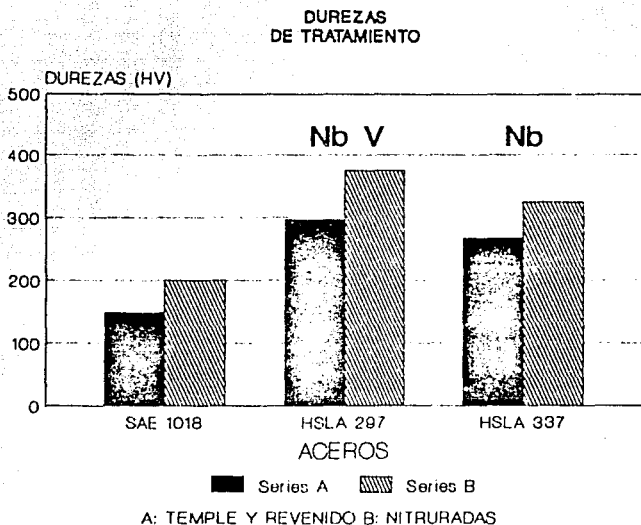


Figura 4.22 Microdureza superficial a 150 micras por debajo de la superficie, antes y después de la nitruración iónica a 550 °C por 8 horas

CINETICA DE NITRURACION
550 °C

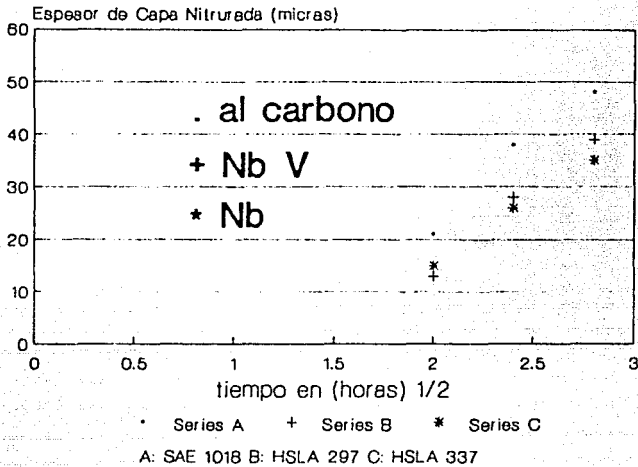


Figura 4.23 Profundidad de capa nitruada como una función del tiempo a 550 °C

DUREZAS
DE REVENIDO 500 °C

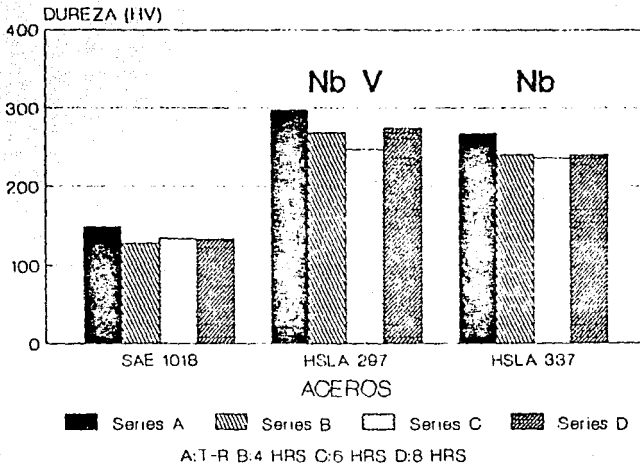


Figura 4.24 Cambio en la dureza del núcleo de los aceros después de la nitruración iónica a 500 °C

DUREZAS
DE REVENIDO 550 °C

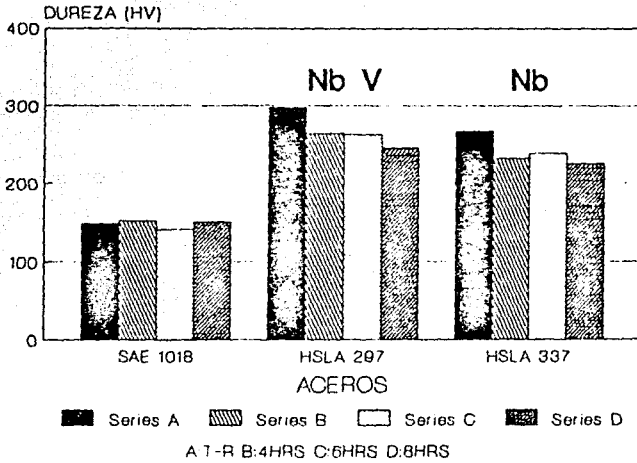


Figura 4.25 Cambio en la dureza del núcleo de los aceros después de la nitruración iónica a 550 °C

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las principales conclusiones derivadas de este estudio se resumen como sigue:

- 1.- Los aceros microaleados HSLA - 297 y HSLA - 337 son susceptibles de nitrurarse iónicamente a 550 °C, produciéndose la configuración estructural característica: capa compuesta y zona de difusión. A 500 °C y hasta 8 horas de tratamiento no se nitruraron, sólo se formó la capa compuesta, sin una apreciable zona de difusión.
- 2.- Las máximas microdurezas a 550 °C se obtuvieron dentro de las primeras 50 micras de la capa nitrurada. El incremento en microdureza, es hasta unas 200 HV unidades, con respecto al acero SAE 1018.
- 3.- La cinética de nitruración a 550 °C predice que el espesor de capa nitrurada es mayor en el acero al carbono que en los aceros microaleados. Debido a que a 500 °C no se formó la zona de difusión no fué posible obtener su cinética de nitruración de acuerdo al criterio utilizado.

4.- La influencia del Nb y V en la nitruración iónica es al parecer el de incrementar la cinética de nitruración cuando están presentes el Nb - V y la microdureza superficial de los aceros microaleados.

5.- El incremento en la dureza superficial es mayor cuando están presentes el Nb - V que cuando está sólo el Nb.

RECOMENDACIONES

Para futuros trabajos, se hacen notar las siguientes recomendaciones:

1.- Identificar la posible formación de nitruros de Nb y/o V mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión.

2.- Evaluar la cinética de nitruración, endurecimiento superficial y efecto de los microaleantes de estos aceros en condición de recibido.

3.- Aplicar la técnica de nitruración iónica a estos aceros microaleados y a aceros de baja aleación y evaluar las propiedades de fatiga, desgaste y endurecimiento superficial para comparar propiedades y apreciar cuando los aceros microaleados pueden sustituir a los aceros de baja aleación.

BIBLIOGRAFIA

1. J.H. Woodhead & S.R. Keon, "The History of Microalloyed Steels", en HSLA 85 Beijing China, Conference Proceedings, 1985, p. 15
2. F.B. Pickering, "High-Strength, Low-Alloy - A Decade of Progress", en Microalloying '75, Union Carbide, 1977, p. 9
3. SAE Handbook, Vol 1, Norma SAE J410, 1985
4. L.F. Porter & P.E. Repas, en Journal of Metals, 34, 14(1982)
5. J. Lessells, "High Strength, Low Alloy Steels", en HSLA 88 Chicago Ill., Conference Proceeding, 1988, p. 15
6. S.S. Hansen, "Justification for the Use of HSLA Steels in Various Applications", en HSLA 88 Chicago Ill., Conference Proceedings, 1988, p. 31
7. R.S. Cline et al, en Journal of Metals, 38, 5(1986)
8. P.H. Wright, en Advanced Materials & Process 12/88
9. B. Jones et al, "Microalloyed Forging Steels - A Worldwide Assesment", en HSLA 88 Chicago Ill., Conference Proceedings, 1988
10. M. Cohen & W. Owen, "Thermo-Mechanical Processing of Microalloyed Steels", en Microalloying '75, Union Carbide, 1977, p. 2
11. H. Stuart & B.L. Jones, en Journal of Metals, 35, 17(1983)
12. A.P. Coldren & T.G. Oakwood, Journal of Metals, April, 1983, pp 28-33
13. N.J. Kim, en Journal of Metals, April, pp 17-20, (1983)

14. L. Meyer et al, "Columbium, Titanium, and Vanadium in Normalized, Thermo-Mechanically Treated and Cold-Rolled Steels", en Microalloying '75, Union Carbide, 1977, p. 153
15. J. Strid & K.E. Easterling, en Acta Met, 33, 11(1985)
16. A. Gùth et al, en Scripta Metall, 21, 2(1987)
17. N. Shams, en Journal of Metals, 38, 5(1986)
18. T. Greday & M. Lamberigts, "The combined effect of Microalloying Steels with Columbium and Vanadium", en Microalloying '75, Union Carbide, 1977, p. 172
19. N.J. Kim et al, en Met. Trans, (1985), 16A, 471
20. M. Katakami et al, "Development in Microalloying and Processing of HSLA for Offshore Structures", en HSLA 88 Chicago Ill., Conference Proceedings, 1988, p. 143
21. I. Kozasu et al, "Hot Rolling as a High Temperature Thermo-Mechanical Process", en Microalloying '75, Union Carbide, 1977, p. 120
22. M. Fukuda et al, "Effects of Controlled Rolling and Microalloying on Properties of Stripts and Plates", en Microalloying '75, Union Carbide, 1977, p. 136
23. J.F. Held, en Metal Progress, 1985, 128 (8), p 17
24. W. Rembges, en Heat Treating, March 1990, pp 27 -30
25. G. Krauss, Principles of Heat Treatment of Steel, AMS, 1987
26. C. Dawes & R.J. Cooksey, en Heat Treatment of Metals, Special Report 95, pp 77, ISI, 1966
27. Wells, T.C., An Introduction to Surface Coating

- and Treatments, The Metals Society Conference, London 1978
28. Yu M. Lajtin, Metalografía y Tratamiento Térmico de los Aceros, MIR, 2ª Ed, 1977, pp 277 - 298
 29. Metals Handbook, ASM Vol 4 Heat Treatment, 9º Ed, 1982, pp 191 - 221
 30. Metals Handbook, ASM Vol 5 Surface cleaning, finishing and coating, 9º Ed, 1982
 31. C. R. Brooks, Heat Treatment of Ferrous Alloys, Mc Graw-Hill, 1979, pp 115 - 135
 32. Reed-Hill, R, Principios de Metalurgia Fisica, CECSA, 1977, pp 340 - 403
 33. Verhoeven, J.D., Fundamentos de Metalurgia Fisica, LIMUSA, 1987, pp 157 - 183
 34. K. Sachs et al, en Heat Treatment of Metals, 2, 29 (1974)
 35. T. Bell, A survey of the principles and practice of thermochemical treatments, Metals Society Conference, London 1978
 36. Guan Delin, et al, en Scripta Metall Vol 23 pp 569 - 571, 1989
 37. Yu M. Lakhtin, Metal Science and Heat Treatment, 22, 501 (1980)
 38. Z. Bemer, et al, Metal Science and Heat Treatment, 29, 51 (1987)
 39. B. Edenhofer, en Heat Treatment '79, The Metal Society, pp 52 - 59
 40. A. Fry, The Nitriding Process, ASST Nitriding Symposium (1929), Source Book on Nitriding, ASM
 41. E.J. Mittermeijer, Journal of Metals, 37 (1985) pp 16 - 20

42. Bain, E., Alloying Elements in Steel, AMS, 1966
43. T. Bell et al, IPAT, Conference Proceedings, pp 230 - 237
44. A. V. Bil'chenko et al, en Metal Science and Heat Treatment, 30, 142 (1988)
45. V.V. Simochkin, en Metal Science and Heat Treatment, 28, 211 (1986)
46. T. Bell, Plasma Heat Treatment of Tooling for the plastics Industry, Plastic and Rubber: Processing, Dec 1976
47. B. Edenhofer, en Heat Treatment of Metals, 2, 59 (1974)
48. H.C. Child, en Heat Treatment of Metals, 4, 89 (1981)
49. D. Kirk, en Heat Treatment of Metals, 3, 77 (1985)
50. Reporte, en Heat Treatment of Metals, 3, 93 (1975)
51. Metals Handbook, ASM Vol 8 Mechanical Testing, 9^o Ed, 1982, pp 601 - 608
52. Guide to Engineered Materials, Metal Progress, pp 84 - 99
53. Reporte, en Heat Treatment of Metals, 1, 3 (1977)
54. D. M. Hulett & M.A. Tayler, en Metal Progress, agosto 1985, pp 18 - 21
55. B. Edenhofer, en Heat Treatment of Metals, 1, 23 (1974)
56. P.A. Dearnley, en Heat Treatment of Metals, 4, 83 (1987)
57. G. Dearnaley, en Journal of Metals, Sept 1982, pp 18 - 28

58. J. Mongis, J. Peyre & C. Tournier, en Heat Treatment of Metals, 3, 71(1984)
59. J. Palmiere, M. Burke, C. Garcia & A. DeArdo, en Processing Microstructure and Properties of HSLA Steels, The Mineral Metals & Materials Society, 1988 pp 439 - 455
60. Metals Handbook, Vol 9: Metallography and Microstructure, 9^a Ed. ASM, 1985, pp 123 - 134
61. J.L. Albarrán et al, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, 1985
62. Metals Handbook, Vol 10: Materials Characterization, 9^a Ed. ASM, 1985, pp 82 - 101
63. idem ref 32, pp
64. V. Korotchenko & T. Bell, en Heat Treatment of Metals, 4, 88(1987)