

00574

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA

2ej

CINETICA DE PRECIPITACION DURANTE
NITRURACION IONICA DEL ACERO H-12

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRIA EN CIENCIAS
(MAESTRIA EN METALURGIA)
P R E S E N T A ;
JOSE LUIS ALBARRAN GOMEZ



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

RESUMEN.....	1
INTRODUCCION.....	2
CAPITULO I	
REVISION BIBLIOGRAFICA	
1.1 Nitruración Iónica.....	3
1.2 Efecto de los elementos aleantes.....	8
1.3 Precipitación y mecanismos de endurecimiento....	10
CAPITULO II	
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
2.1 Corte.....	18
2.2 Tratamientos Térmicos.....	19
2.3 Equipos de Nitruración Iónica.....	19
2.4 Proceso de Nitruración Iónica.....	20
2.5 Técnicas de Caracterización y Preparación de Muestras	
2.5.1 Fractografía.....	21
2.5.2 Perfiles de Microdureza.....	21
2.5.3 Microestructura.....	21
2.5.4 Difracción de Rayos-X.....	22
2.5.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	22

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Fractografía.....	23
3.2 Perfiles de Microdureza.....	24
3.3 Microestructura.....	26
3.4 Difracción de Rayos-X.....	27
3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	28

CAPITULO IV

CONCLUSIONES.....	34
BIBLIOGRAFIA.....	35
LISTA DE TABLAS.....	38
LISTA DE FIGURAS.....	39

RESUMEN

Se realizaron una serie de tratamientos con nitruración iónica al acero de herramienta H-12, que fueron de 2.5 a 15 horas con intervalos de 2.5 horas, a una temperatura de $500 \pm 10^\circ\text{C}$. Las muestras antes de ser nitruradas iónicamente fueron templadas y revenidas. Se estudiaron en forma paralela muestras revenidas a 550°C y a 580°C , con el fin de determinar la influencia del tiempo de nitruración iónica y la temperatura de revenido sobre los mecanismos de precipitación y endurecimiento en el acero H-12. Para esto se utilizaron diferentes técnicas de caracterización tales como: fractografía, microdureza, metalografía, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X. Se encontró que los cambios en el tipo de fractura sobre la superficie perpendicular a la cara nitrurada y las mediciones del espesor de la capa endurecida, presentan una correlación con las mediciones de microdureza y el tiempo de tratamiento. Asimismo la dureza cercana a la superficie nitrurada (aproximadamente $15 \mu\text{m}$) presenta un comportamiento lineal con respecto al tiempo, hasta alcanzar un máximo a 7.5 horas de nitruración iónica. A tiempos de tratamiento mayores a este la dureza cercana a la superficie nitrurada disminuye. El incremento de dureza es producido por dos fenómenos: precipitación de nitruros de hierro y de nitruros de elementos de aleación, además de un endurecimiento secundario producido por la precipitación de carburos de tungsteno. Por microscopía de transmisión se encontró que inicialmente se forma el nitruro Fe_{16}N_2 , el cual se transforma posteriormente en Fe_4N , asimismo se detectó la presencia de nitruros de cromo y carburos de tungsteno. Estos carburos de tungsteno se observaron preferencialmente en las fronteras de placas martensíticas y las fronteras de grano. El estudio por difracción de rayos-X, confirmó los resultados obtenidos por microscopía de transmisión. Estas dos últimas técnicas revelaron el importante papel que juega el tungsteno en el endurecimiento del acero H-12.

INTRODUCCION

La resistencia a la fatiga y al desgaste de la superficie de componentes estructurales de acero se incrementa por el uso de técnicas de endurecimiento superficial [1-7]. De entre estas técnicas la nitruración ha desempeñado un papel importante. Sin embargo los métodos más comunes de baño de sales y atmósferas gaseosas ricas en nitrógeno [1-3], han sido desplazados gradualmente por la incorporación de la nitruración iónica en aplicaciones industriales, particularmente durante las dos últimas décadas [8]. De entre los diversos tipos de aceros existentes en el mercado, hay una gran cantidad que tienen una buena respuesta a la nitruración. Esta respuesta se mide en la cantidad y concentración de elementos que son fuertes formadores de nitruros tales como aluminio, titanio, cromo, vanadio, manganeso, molibdeno y tungsteno [2]. Sin embargo la concentración de estos se prefiere que sea baja, de lo contrario se corre el riesgo de frenar la penetración del nitrógeno obteniéndose una capa endurecida delgada con pobres propiedades mecánicas [3]. Las investigaciones en nitruración iónica han explorado las posibilidades de esta técnica casi en cualquier tipo de acero. Se ha dado mayor atención a los aceros inoxidables y de herramienta [6,9]. Sin embargo la información sobre el acero H-12 es muy escasa [7,10,11].

El objetivo de este estudio es determinar los mecanismos de endurecimiento y la interacción del nitrógeno con la matriz durante la nitruración iónica del acero H-12. Los resultados que se encuentran en la literatura para los aceros H-11 y H-13 presentan respuestas poco favorables a la nitruración, la diferencia sustancial entre estos y el acero H-12 radica en el tungsteno, el cual no está contenido en los dos primeros. Se diseñaron una serie de experimentos mediante los cuales fuera posible determinar el efecto del tiempo de nitruración, desde 2.5 hasta 15 horas, y la participación del tungsteno en el endurecimiento del acero.

CAPITULO I

REVISION BIBLIOGRAFICA

1.1 Nitruración Iónica.

La nitruración iónica, que también es conocida como nitruración en plasma o en descarga gaseosa, es un proceso que hace uso de un plasma que contiene nitrógeno el cual es ionizado por un campo eléctrico controlado, provocando la aceleración de los iones y su penetración por impacto sobre la superficie de la pieza, y forma una capa dura de nitruros de hierro y de los elementos aleantes. Para la generación del plasma se usa una cámara de vacío, que funciona como ánodo, en tanto que la pieza a tratar funciona como cátodo. El plasma se genera aplicando una diferencia de potencial en la zona de una curva voltaje-corriente, conocida como anormal (figura 1.1) [4,12,13,14].

Durante el proceso el choque de los iones del plasma sobre la superficie de la pieza, produce la disipación de la energía, en forma de calor, por lo que para este proceso no necesariamente se requiere de un sistema de calentamiento exterior.

Los parámetros que sirven para controlar el proceso de nitruración iónica son: voltaje, densidad de corriente, relación de la mezcla de gases N_2-H_2 , presión, temperatura y tiempo de tratamiento [4, 10, 12, 13, 14]. El control sobre estas variables permite que la descarga sea estable y la formación de una capa endurecida de características reproducibles.

El intervalo de voltaje necesario para generar el plasma es una función lineal de la presión de trabajo. Sin embargo cuando el voltaje es muy alto se da lugar a la formación de arcos los cuales desestabilizan la descarga. La temperatura de la pieza es una función tanto de la diferencia de potencial aplicada como de la presión, ya que estos son los que controlan la frecuencia y la energía con que las partículas chocan sobre la superficie catódica [15, 16].

Los gases reactivos que se usan como fuente de nitrógeno para este tratamiento son el amoníaco y el nitrógeno. Aunque ambos se pueden utilizar solos, comunmente se recomienda que sean diluídos con hidrógeno, para controlar la formación y el espesor de la capa de compuestos (capa blanca). El amoníaco diluido con hidrógeno es la fuente tradicional de nitrógeno en la nitruración gaseosa. Sin embargo, en la nitruración iónica su uso es limitado porque se requieren depósitos especiales para el gas y un horno de alta temperatura (900-950°C) para su disociación, así como sistemas de limpieza y secado, lo cual representa una mayor inversión, además de un mayor número de operarios.

El nitrógeno es la mejor fuente y se usa en mezclas con una mayor proporción de hidrógeno. Este medio nitrurante tiene la ventaja de no requerir sistemas especiales de almacenamiento, pudiendose adquirir las mezclas de gases preparadas comercialmente, o bien los gases por separado y mezclarlos de acuerdo a las necesidades. La mezcla de gases que entra al sistema permite establecer un control sobre los resultados del proceso. El contenido de nitrógeno determina el tipo de especies de nitruros que se forma, de tal forma que un bajo contenido de nitrógeno es recomendable para evitar la formación de la capa de compuestos [12].

Dentro de la cámara y durante el tratamiento se recomienda mantener la presión entre 1000 y 2500 Pa. En este intervalo de presiones es posible establecer una descarga luminosa dentro de la región anormal.

La temperatura y el tiempo de tratamiento permiten controlar el espesor de la capa nitrurada, su valor dependerá de la presión y del voltaje aplicado, así como del tipo de material que se somete al tratamiento. Esta temperatura debe mantenerse dentro del rango usual de nitruración de 450-575°C, sin embargo la nitruración iónica puede hacerse a temperaturas inferiores, con el consiguiente ahorro de energía.

En la figura 1.2 se presenta el esquema de una planta industrial de nitruración iónica, la cual consiste de una cámara de vacío, fuente de poder, sistema de vacío, sistema de alimentación de gases y una unidad de control [4, 12, 13, 17]. La cámara debe soportar una presión de vacío de 0.133 Pa, funcionar como ánodo durante el proceso, además de tener versatilidad y comodidad en su acceso, así como el volumen de trabajo apropiado. La fuente de poder debe suministrar el voltaje y la corriente necesarios para producir la descarga. El sistema de vacío debe ser capaz de evacuar la cámara en el menor tiempo posible, así como mantener el vacío durante todo el proceso. El sistema de alimentación de gases consiste en tanques de almacenamiento, mezclador y un dispositivo de secado del gas. Cuando es usado el amoníaco se requiere además de un horno para su disociación. La unidad de control debe ser capaz de mantener estables todos los parámetros de operación, permitiendo así la reproducibilidad de los resultados.

Las piezas que se van a nitrurar con este método pueden tener cualquier forma y ser tan complicadas como sea necesario para su uso, ya que es posible obtener una nitruración uniforme sobre toda la superficie expuesta mediante el ajuste adecuado de la presión, el voltaje y la densidad de corriente catódica [4, 13]. La nitruración uniforme se debe a que la superficie de la pieza es eléctricamente equipotencial, independientemente de la distancia de la pieza a la pared de la cámara [13, 14].

Mediante este proceso es posible nitrurar simultáneamente piezas de diferentes tamaños, formas y composiciones, mediante un simple ajuste de los parámetros de operación.

Cuando se desea evitar la nitruración en alguna zona de las piezas, se usan máscaras de acero de bajo carbono, las cuales es posible remover fácilmente. El uso de máscaras y pastas de relleno en algunos huecos que no se desean nitrurar, es posible gracias a que la descarga es incapaz de penetrar un espacio menor al espacio oscuro del cátodo (espacio oscuro de Hittorf) [14].

La pieza al igual que en la nitruración gaseosa, es nitrurada en la condición de revenido.

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

El mecanismo de penetración del nitrógeno durante la nitruración iónica es difusional inter y transgranularmente. Mientras que la nitruración gaseosa convencional ocurre principalmente por difusión intergranular [4]. No existe consenso sobre los mecanismos de formación de nitruros durante el proceso con plasma. Sin embargo B. Edenhofer [4], propone que los nitruros se forman cuando el hierro y los elementos aleantes que son desprendidos de la superficie del acero por el impacto de los iones, se asocian con el nitrógeno en el plasma. Estos nitruros de composición inicial FeN se condensan sobre la superficie metálica, descomponiéndose posteriormente en nitruros menores de Fe₂₋₃N (ϵ) y Fe₄N (γ') desprendiendo nitrógeno que difunde además del que regresa al plasma como se muestra en la figura 1.3.

La composición de la capa superficial es controlada ajustando el contenido de nitrógeno en la atmósfera, de tal forma que cuando este contenido es alto (mayor al 20% en volumen) se forma capa blanca [12], la cual es llamada así por el aspecto que presenta en el microscopio óptico, y que consiste de una mezcla de Fe₂₋₃N y Fe₄N. Esta capa blanca (capa de compuestos) es indeseable, porque el diferente sistema cristalino que presentan los dos tipos de nitruros, produciendo una estructura porosa y extremadamente frágil, motivo por el cual se producen microfisuras que son el origen de fallas por fatiga [18]. Generalmente se presenta como una mezcla de las fases Fe₂₋₃N (hcp) y Fe₄N (fcc), aunque se pueden formar selectivamente ajustando la composición de la atmósfera de tratamiento. Cuando el contenido de nitrógeno es alto y está diluido con hidrógeno y metano se forma la fase Fe₂₋₃N, que es

extremadamente dura pero frágil. La fase Fe_4N que es más dúctil, se forma cuando el contenido de nitrógeno es bajo (menor a 20% en volumen) [12,13].

Un método alternativo para evitar la presencia de la capa blanca consiste en descomponerla una vez que se ha formado. Normalmente se utiliza un plasma inerte de hidrógeno o argón el cual produce una erosión por bombardeo de la superficie, difundiendo el nitrógeno de la superficie hacia la atmósfera de la cámara y hacia el interior de la pieza [19]. El tratamiento de eliminación de la capa blanca con el gas inerte puede hacerse rápidamente calentando la pieza a una temperatura más alta que la de tratamiento, pero se produce una caída de dureza de magnitud considerable, en tanto que la penetración del nitrógeno no aumenta. Cuando la eliminación de la capa se hace a una temperatura igual o menor a la del tratamiento, la reducción en dureza es menor y además se incrementa la ductilidad [19].

La zona de difusión de la capa nitrurada está formada por una fina dispersión de nitruros de hierro y de los elementos aleantes. La variación de la dureza con la profundidad depende de la cantidad y el tipo de aleantes que contiene el acero, el análisis del efecto de los elementos aleantes en el acero se presenta con más detalle en el siguiente punto.

Como resultado del impacto de los iones sobre el sustrato se produce un cambio en la topografía de la superficie [20], que depende de la energía de los iones y su masa, así como de la masa y composición del sustrato. La erosión del sustrato se manifiesta preferencialmente en las fronteras de grano y en inclusiones. En nitruración iónica la erosión cuando es intensa puede provocar un incremento en la porosidad de la superficie, generando grietas las cuales son el origen de fracturas en la pieza [18]. Esta porosidad se reduce aumentando el contenido de cromo en el acero [21,22].

La nitruración iónica presenta grandes ventajas en comparación con los procesos convencionales (sales fundidas y atmósfera gaseosa). Entre las que destacan, el proceso no contamina, reduce los riesgos del manejo de sales de cianuros, las piezas nitruradas ionicamente no requieren de tratamientos térmicos posteriores (48).

1.2 Efecto de los Elementos Aleantes.

Se consideran aceros adecuados para nitruración aquellos que en su composición incluyen elementos aleantes que sean fuertes formadores de nitruros, tales como el aluminio, titanio, vanadio, cromo, molibdeno, manganeso, tungsteno y silicio [2,3,13,17,21, 23,24]. La presencia de estos en el acero tiene un efecto diferente sobre las propiedades de la capa obtenida después de la nitruración, dependiendo de su concentración. De acuerdo con los aleantes que tiene cada acero se pueden clasificar en [3]:

1. Aceros con aluminio con una concentración de 0.85-1% en peso, conocidos como "nitralloy steels" [3,17], con los cuales se obtienen capas muy duras, pero poco profundas.
2. Aceros con cromo con una concentración de 2.5-3.5% en peso, con los que se obtienen durezas menores a las de los aceros con aluminio, pero con excelentes propiedades mecánicas y con buena profundidad de capa.
3. Aceros de baja aleación con cromo (1.0%) y molibdeno (0.2%), en este caso se obtienen capas delgadas y un mínimo incremento en la dureza superficial, pero tienen mejores propiedades que los aceros sin aleación.
4. Aceros al carbono sin aleación, en estos casos, después de la nitruración se obtiene una capa muy frágil (capa blanca), por lo que su uso es muy limitado [25].

El carbono normalmente se usa en un valor medio (máximo 0.4%), debido a que su presencia hace posible la formación de carbonitruros de los elementos aleantes [2,13,26,27]. El cromo es un fuerte formador de nitruros, aumenta la resistencia a la corrosión por la formación de CrN [23]. Cuando se encuentra en cantidades mayores a 12%, forma $Cr_{23}C_6$, que limita la cantidad disponible de cromo para formar nitruros, provocando la obtención de una capa endurecida porosa y de poca profundidad [22]. El vanadio es un importante formador de nitruros de alta dureza, además de refinar el tamaño de grano [24,28]. El molibdeno forma nitruros y carburos, mejora la tenacidad de las piezas y evita la fragilidad que suelen presentar los aceros cuando son expuestos durante mucho tiempo a temperaturas cercanas a $500^{\circ}C$, porque disminuye el coeficiente de actividad del nitrógeno disuelto, favoreciendo la formación de precipitados [2]. El tungsteno es un importante formador de carburos, aunque algunos consideran que no tiene importancia como formador de nitruros [28]. Sin embargo su característica más importante la desempeña proporcionando estabilidad al acero a temperaturas elevadas [29]. El manganeso aunque no es un importante formador de nitruros y carburos, proporciona maquinabilidad y afina las propiedades mecánicas de los aceros [2]. El titanio es un fuerte formador de nitruros, aunque su principal papel en los aceros, lo desempeña como refinador de grano [28].

Para la selección de un acero para nitruración se deben tomar en cuenta los efectos combinados de los diferentes elementos aleantes sobre la profundidad, porosidad, dureza, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión de la capa obtenida, para obtener los mejores resultados. Es recomendable que la suma de los contenidos de los elementos de aleación no sea mayor de 10 %, para obtener los mejores resultados de dureza superficial y profundidad de capa [4].

La interacción del nitrógeno con los aleantes se ha clasificado en tres tipos de acuerdo con el cambio en dureza con respecto a la profundidad de la capa [3,30,31].

A. Interacción fuerte con fácil nucleación de precipitados.

En esta interacción la difusión del nitrógeno limita el proceso, se presenta con los aleantes que tienen un calor de formación muy negativo, tales como el aluminio, titanio y vanadio, aunque también se presenta con concentraciones de cromo cercanas al 5%. Para estudiar este tipo de interacción se ha propuesto el modelo de oxidación interna [30], el cual considera que el aleante disuelto no difunde y reacciona inmediatamente que llega el nitrógeno (figura 1.4a).

B. Interacción media. Aleaciones de Fe-Cr (máximo 2.5% de Cr).

Los aceros con estos contenidos de cromo presentan un tipo de interacción media. La forma de la curva de dureza en función de la profundidad depende de la temperatura, la cual al aumentar produce que la intercara sea indefinida. Se ha propuesto una relación de proporcionalidad que define la difusividad de la intercara (figura 1.4b).

C. Interacción débil con difícil nucleación de precipitados.

Este tipo de interacción la presentan los aceros que contienen molibdeno y tungsteno. La nucleación del precipitado sucede hasta que la región de reacción está sobresaturada de nitrógeno y por lo tanto la velocidad de endurecimiento está limitada por la reacción de formación del nitruro (figura 1.4c).

1.3 Precipitación y Mecanismos de Endurecimiento.

En la literatura existen una gran cantidad de trabajos que han intentado explicar la precipitación y los mecanismos de endurecimiento, que se producen durante la nitruración. A continuación se presenta una breve retrospectiva de estos trabajos y los principales

conceptos aportados. Debido a que el origen de la nitruración data de hace más de 50 años, la mayor parte de los trabajos a que se hace referencia fueron realizados con nitruración gaseosa.

Uno de los primeros trabajos que se reportan sobre el fenómeno de endurecimiento corresponde a K.H. Jack [32,33] en la década de los cincuentas. Establece que cuando ocurre la precipitación el parámetro de red cambia debido a la disminución en la concentración de la solución sólida. El mecanismo propuesto para el proceso se inicia con: supersaturación de la solución sólida --> Formación de zonas Guinier-Preston --> Precipitación de $Fe_{16}N_2$ --> Precipitación de nitruros menores $Fe_{2-3}N$ y Fe_4N . Sin embargo estos resultados fueron obtenidos con nitruración gaseosa de hierro puro.

En la década de los sesentas V.A. Phillips y A.U. Seybolt [34] reportan su trabajo de nitruración iónica con mezclas de N_2-H_2 a temperaturas entre $550-600^{\circ}C$, en aleaciones binarias de Fe con Al, Cr, Mn, Mo, Si, Ti y V, donde la nitruración aumenta la microdureza de todas las aleaciones binarias excepto aquellas que contienen manganeso o molibdeno. El análisis por microscopía de transmisión reveló la formación de partículas en todos los casos, y por difracción de electrones identificaron partículas de AlN y CrN en las aleaciones binarias. Ellos establecen que aparentemente las partículas formadas de CrN no incrementan la dureza en forma sustancial. Las partículas de cromo y vanadio se forman como plateletas sobre planos $\{001\}$ de la matriz, mientras que el titanio precipita en forma de racimos menores a $15A^{\circ}$ de diámetro. El nitruro de aluminio precipita en las fronteras de grano, subgranos y dentro de los granos. Aunque la nitruración iónica ya se encontraba totalmente desarrollada en la década de los setentas, la mayoría de los trabajos de investigación se continuaban desarrollando con nitruración gaseosa.

K.H. Jack [2] estableció que el endurecimiento superficial producido por nitruración es el resultado de la interacción de los elementos sustitucionales de aleación y el nitrógeno en

solución sólida intersticial. Esta interacción de solutos intersticiales y sustitucionales se considera a tres temperaturas: alta, media y baja, definidas por las movilidades relativas de los dos tipos de átomos. A altas temperaturas donde los solutos sustitucionales Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W y Mn se mueven rápidamente a través de la matriz de hierro, los nitruros de aleación son precipitados, y los nitruros particulares o la secuencia de nitruros obtenida pueden ser predecidos de la termodinámica del sistema. A temperaturas bajas menores a 350°C los átomos sustitucionales permanecen casi inmóviles, pero porque ellos cambian el coeficiente de actividad del nitrógeno en el hierro, sus efectos son muy marcados sobre la cantidad, el tamaño de partícula y la razón de precipitación de nitruros de hierro desde la solución supersaturada. A temperaturas intermedias donde los átomos de soluto sustitucional se mueven muy cortas distancias al mismo tiempo que el nitrógeno se mueve sobre grandes, se forma un nuevo tipo de mezclas de grupos de átomos de soluto sustitucionales-intersticiales o la formación de zonas Guinier-Preston. Los agrupamientos son estados de pre-precipitación en una serie continua de transformaciones. Esta ocurrencia corresponde con una alta dureza y resistencia específica del material en aleaciones ferrosas bcc o fcc.

Otro aspecto de gran relevancia en el proceso de nitruración es la formación de capa blanca, B.J. Lightfoot y D.H. Jack [3] encontraron que la forma desarrollada por el perfil de microdureza durante la nitruración de hierro aleado en mezclas de amoníaco-hidrógeno depende de la interacción entre los elementos aleantes y el nitrógeno, así como de la fácil nucleación de fases de nitruros. Cuando la interacción es fuerte, la conducta de nitruración está bien representada por un modelo en el cual el cuadrado de la profundidad de capa es directamente proporcional al potencial de nitruración de la atmósfera gaseosa, la difusividad del nitrógeno en ferrita y el tiempo de nitruración son inversamente proporcionales al contenido de elementos de aleación. Cuando la interacción es menos fuerte, la interfase entre la región nitrurada y el núcleo del material es menos difusa. El espesor de la región de difusión aumenta hasta un producto de solubilidad crítico para nucleación de precipitados homogéneos y es inversamente proporcional al potencial de nitruración

de la atmósfera y al contenido de aleación. La presencia de carbono en aceros al cromo afecta la nitruración en la medida que el cromo puede ser segregado y formar carburos durante el proceso de revenido o durante la nitruración a altas temperaturas. La disolución de estos carburos es necesaria para alcanzar el máximo enriquecimiento, y si los carburos son alargados entonces ocurre una precipitación heterogénea de CrN. En hierros y aceros que dependen del aluminio, vanadio o titanio para su respuesta a la nitruración, la razón de nitruración después de cortos periodos de incubación es controlada por el equilibrio local entre ferrita supersaturada y γ' -Fe₄N. Bajo condiciones establecidas, óptimas razones de nitruración pueden ser alcanzadas sin la formación de capa blanca. En aceros al cromo no hay equilibrios locales entre ferrita y Fe₄N superficial. La razón de nitruración sigue aumentando con incrementos en el contenido de amoníaco en la atmósfera gaseosa. Si la capa blanca es formada, entonces la razón de nitruración debe ser necesariamente lenta. La producción de capas nitruradas es bien conocida y ahora es de gran importancia para componentes de maquinaria los cuales son sometidos a desgaste y fuertes esfuerzos dinámicos. De la experiencia práctica se sabe que la limitada deformabilidad de la capa blanca puede provocar la destrucción de las piezas cuando son deformadas por fatiga.

B. Edenhofer [19], encontró que con el uso de la nitruración iónica es posible evitar la formación de la capa blanca por dos métodos. El primero llamado de dos pasos, donde las piezas son nitruradas sin importar que se forme la capa blanca, la cual es eliminada en un segundo paso mediante el bombardeo de iones de gases inertes (hidrógeno o argón). El segundo método consiste en utilizar una mezcla de gases de H₂-N₂, donde se mantienen contenidos bajos de nitrógeno (menores de 20%). El uso de cualquiera de estos dos métodos garantiza la producción de una capa difusiva.

La cinética de precipitación, los cambios estructurales y los esfuerzos residuales en hierro-a envejecido a temperatura ambiente fueron determinados mediante el uso de técnicas de rayos-X por E.J. Mittemeijer et. al.[35]. En la difusión del par hierro-nitrógeno

las dislocaciones producidas durante la difusión, actúan como sitios de nucleación para los precipitados, sin embargo como la densidad de dislocaciones es una función de la concentración de nitrógeno, cuando se alcanza el punto de saturación de nitrógeno en la matriz estas dislocaciones tienden a ser eliminadas. El mismo grupo encabezado por E.J. Mittemeijer [36] establece que durante la nitruración en atmósferas con muy bajos contenidos de nitrógeno existe la posibilidad de una simultánea decarburización de la superficie, reportando que en sus experimentos la cementita contenida dentro de la fase perlítica fue transformada a nitruros del tipo épsilon (Fe_2-3N). El correlacionar el perfil de microdureza con la profundidad y concentración de nitrógeno da una buena aproximación. L.H. Corredor et. al. [37] reportan que existe una fuerte relación lineal entre la concentración de nitrógeno y la dureza dentro de la capa nitrurada y ambas decrecen exponencialmente con la profundidad.

K.Ishizaki et. al. [38] desarrollaron un análisis con Auger de aceros SAE 7140 (Nitralloy 135) nitrurados, encontrando que por debajo de la superficie se presentaba una región de microdureza y concentración de nitrógeno constantes. Relacionando este efecto a la formación de nitruros de aluminio, la cual fue observada independientemente de la forma en que se encuentra el nitrógeno. S. Mridha y D.H. Jack [5] encontraron cuatro microconstituyentes principales en un acero comercial con 3% de cromo, estos son: capa externa, zona de compuestos, capa de difusión y cementita. Nitrurando por debajo de $570^{\circ}C$ encontraron una zona nitrurada de alta dureza, la cual consistía principalmente de una fina dispersión de nitruros de cromo con algunos de ellos engrosados los cuales empujaron la cementita a las fronteras de las placas de martensita de la estructura templada y revenida. Además el carbono desplazado de la cementita se mueve hacia el interior del acero para formar una zona enriquecida de carbono al final de la capa nitrurada o emigra hacia las fronteras de grano austenítico dentro de la zona nitrurada formando cementita.

P.Ferguson y K.H.Jack [39] demostraron que la martensita se descompone mediante un proceso de pre-precipitación. La distribución al azar de átomos intersticiales producida por la transformación martensítica, rápidamente se transforma de un agrupamiento de átomos arreglados ordenadamente de carbono y/o nitrógeno en un grupo de subredes de sitios octaédricos en la matriz ferrítica. La alta energía por deformación contenida en la martensita es la fuerza que promueve el agrupamiento de los esfuerzos inducidos y el ordenamiento de los átomos de carbono y nitrógeno. A temperaturas por debajo de los 120°C el primer precipitado que se forma en la martensita es el carbonitruro de hierro α'' . El segundo estado de precipitación es la descomposición de la austenita y la formación de Fe_4N - γ' y un carbonitruro el cual ha sido identificado como epsilon (hcp). La fase γ' y el carbonitruro nuclean a partir de la fase α'' . Finalmente a temperaturas por arriba de los 300°C el carbonitruro se descompone para producir los precipitados de equilibrio γ' - Fe_4N y cementita Fe_3C .

W.T.M. Straver et. al. [40], encontraron que durante el enfriamiento siguiente a la nitruración, existe una orientación en la precipitación de los nitruros Fe_{16}N_2 - α'' , en aquellos granos donde no se ha producido una apreciable cantidad de dislocaciones, las cuales son producidas por la difusión, generando un perfil de esfuerzos. Cerca de la superficie los esfuerzos internos son compresivos y los precipitados de α'' se colocan en aquellos grupos de planos $\{100\}$ de la matriz ferrítica los cuales son más paralelos a la superficie. Por otro lado cuando los esfuerzos de compresión se transforman en esfuerzos tensiles, los precipitados α'' se colocan en los grupos de planos $\{100\}$ que son más cercanos a la perpendicularidad a la superficie. El grado de orientación disminuye para valores menores de esfuerzos internos y/o supersaturación de nitrógeno. La resistencia a la fatiga es relacionada a los esfuerzos compresivos residuales de la superficie. Ambos efectos, la producción de dislocaciones y la precipitación orientada, reducen los esfuerzos residuales. Sin embargo para muestras policristalinas con una gran variedad de orientaciones cristalinas producidas por los granos, la cantidad de acomodamiento de estos esfuerzos residuales es diferente para cada grano.

K. Ozbaysal et. al. [7] reportaron la respuesta a la nitruración iónica de cuatro aceros de herramienta, H13, D2, D3 y M2. Observaron que la más alta dureza se alcanzó en los aceros H13 y M2. La menor dureza superficial y la menor profundidad de capa se encontraron en los aceros D2 y D3, en general la conducta de estos dos aceros fue similar. Los cuatro aceros presentaron incrementos en la profundidad de capa y disminuciones en la dureza superficial a mayores temperaturas de tratamiento y mayores tiempos. Ambas propiedades (profundidad de capa y dureza superficial) fueron independientes de la presión parcial de nitrógeno en la mezcla de gases, excepto para el acero M2. Establecieron que la profundidad de capa nitrurada es una función parabólica del tiempo de tratamiento. El estudio de difracción de rayos-X, demostró que los mayores picos de martensita y carburos de hierro y cromo se transforman en nitruros, en tanto que los carburos de tungsteno permanecen estables. La microscopía de transmisión reveló la existencia de estructuras moduladas en la capa nitrurada de todos los aceros. Así como la descomposición de la estructura martensítica y el crecimiento de carburos en el núcleo del acero. El análisis por longitud de onda reveló que los carburos de Fe-Cr fueron transformados en nitruros de cromo en las regiones cercanas a la superficie, mientras que la conversión no es completa a mayores profundidades.

M.F. Chung y Y.K. Lim [41] encontraron que la nitruración con plasma y la difusión térmica producen similares capas nitruradas sobre el acero inoxidable 304. Durante la nitruración la monofase austenítica se transforma en una mezcla de austenita (γ), Fe_4N (γ'), B1 (CrN) y la fase ferrítica. La drástica transformación causa que el parámetro de red de γ y γ' se expanda dando una diferente apariencia visual. La presencia de una planicie y una abrupta caída de la concentración y la microdureza es la consecuencia de la gran diferencia de los coeficientes de difusión de la capa nitrurada y del núcleo del acero.

E.J. Palmiere et. al. [25] encontraron la presencia de precipitados de $(\text{FeMo})_2\text{N}$ y ultra-finos precipitados de Mo_xN en la zona de difusión de aceros microaleados (en aceros de ultrabajo

carbono). Asimismo encontraron que la nitruración con plasma produce grandes incrementos en el límite de fluencia, resistencia a la fatiga y dureza superficial de los aceros microaleados, aún por encima del acero 1045.

L. Cheng y E.J. Mittemeijer [42] encontraron cinco estados de cambios estructurales durante el envejecimiento de hierro nitrurado (0.8 a 0.7% atómico de N). El primer estado definido por la transformación de austenita retenida a martensita entre -160°C y -40°C . Segundo; segregación y ordenamiento de átomos de nitrógeno por debajo de 100°C . Tercero; precipitación de nitruros incoherentes α'' , entre 100 y 220°C . Cuarto; conversión del nitruro α'' en γ' , entre 220 y 290°C . Y quinto; descomposición de la austenita retenida entre 240 y 350°C .

M.A.J. Somers y E.J. Mittemeijer [43] encontraron que la formación de poros en las fronteras de grano en parte de las capas adyacentes a la superficie es causado por la metaestabilidad de la fase Fe_4N que produce la "precipitación" de N_2 gaseoso en las fronteras de grano. Sobre tiempos muy prolongados de nitruración, tales poros se unen provocando la separación de la frontera de grano, produciendo una disminución en la dureza cercana a la superficie.

CAPITULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Corte.

Para el desarrollo de este estudio se usó un acero de herramienta H-12 comercial, cuya composición se presenta en la Tabla 2.1. El esquema de experimentos llevados a cabo se muestra en la Tabla 2.2.

De una barra de 5.5 cm. de diámetro, se cortaron muestras de 4.5 X 1 X 1 cm, (figura 2.1a) con una cortadora LECO CM-15. Las muestras fueron tratadas térmicamente, como se describe en el siguiente inciso. Después del tratamiento térmico se cortaron tres grupos de muestras, de acuerdo a la técnica de caracterización que sería utilizada.

Grupo 1: Se cortaron 22 muestras de 1 X 1 X 0.5 cm las cuales fueron ranuradas por la mitad de la cara de 1 X 1 cm con una cortadora de baja velocidad LECO VC-50, utilizando un disco de 0.38 mm de espesor con filo de diamante, hasta alcanzar una profundidad de 0.8 cm. (figura 2.1b). Este tipo de muestras fueron usadas para realizar los estudios de fractografía, microdureza y microestructura, los cuales son detallados más adelante.

Grupo 2: Se cortaron 16 muestras de 1 X 1 X 0.5 cm. sin ranurar (figura 2.1c), para su estudio en el difractor de rayos-X.

Grupo 3: Se cortaron 30 muestras en forma de laminillas de 1 X 1 X 0.03 cm (figura 2.1d). La máquina de corte fué un Microtomo Leco VC-50 a baja velocidad. Luego fueron desbastadas hasta lograr un espesor de 0.01 cm. y pulidas con alúmina de 1 μ m. por ambas

caras. Estas muestras fueron usadas para realizar el estudio por microscopía electrónica de transmisión.

2.2 Tratamientos Térmicos.

Los tratamientos térmicos de temple y revenido se hicieron sobre las barras cuadradas de 4.5 X 1 X 1 (cm), utilizando un horno tipo mufla, marca Lindberg, con capacidad máxima de 1100°C, utilizando un controlador automático digital con una precisión termométrica de $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

Templado. Las muestras fueron austenizadas a una temperatura de $1050^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, con un tiempo de permanencia de 0.5 horas y posteriormente se templaron en aceite.

Revenido. Fueron utilizadas dos temperaturas de revenido, con un tiempo de permanencia de 0.5 horas. La mitad de las barras fueron revenidas a $580^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, dejándose enfriar al aire. La otra mitad fue revenida a $550^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, enfriándose de igual forma, que las muestras anteriores.

2.3 Equipo de Nitruración Iónica.

El equipo de nitruración iónica utilizado se muestra en la figura 2.2. La campana y la base son de acero inoxidable 304. La fuente de poder tiene capacidad de 3 KVA en corriente directa (1000 volts y 3 amperes) con control manual. La bomba de vacío es Leybold-Heraeus con una capacidad de bombeo de 6 dm³ por segundo. El medidor de vacío es de termopar Granville-Phillips, con una capacidad de 10^{-3} a 1000 torr. Las variables eléctricas fueron medidas con multímetros Soar, con capacidades de 0-1200 V. y 0-10 A. respectivamente. La temperatura fue medida utilizando un termopar tipo K (cromel-alumel), y un multímetro Soar. La presión es controlada mediante un rotámetro Matheson, con válvula de aguja.

2.4 Proceso de Nitruración Iónica.

Para cada tratamiento de nitruración las muestras fueron desbastadas y pulidas con alúmina hasta de $1\ \mu\text{m}$. Para cada tiempo de tratamiento se utilizaron: dos muestras del grupo 1, una revenida a 550°C y la otra a 580°C ; dos muestras del grupo 2, una revenida a 550°C y la otra revenida a 580°C ; cuatro muestras del grupo 3, dos de ellas revenidas a 550°C y las otras dos revenidas a 580°C . Se utilizó una mezcla de gases de 20% N_2 y 80% H_2 , la cual es reconocida por evitar la formación de la capa de compuestos (capa blanca) [12]. El interior de la cámara (ánodo) y la platina portamuestras (cátodo) fueron lijados y desengrasados con acetona, antes de cada tratamiento, para evitar la presencia de contaminantes. Todas las muestras también fueron desengrasadas en acetona. Las muestras fueron colocadas en la platina de tal forma de no hacer contacto entre ellas, para evitar el enmascaramiento de algunas regiones y la formación de arcos eléctricos. El tratamiento se inició con un vacío inicial de $0.13\ \text{Pa}$, durante 10 a 15 minutos. Después se realizaron dos purgas del sistema, admitiendo en la cámara la mezcla de gases, hasta alcanzar una presión de $65\ \text{KPa}$, y después evacuar el sistema hasta la presión a $1350\ \text{Pa}$. Estas purgas del sistema se hicieron para reducir la presión parcial de oxígeno dentro de la cámara, el cual es uno de los agentes contaminantes más nocivos de este proceso. En seguida se procedió a establecer la descarga alumínica, aplicando una diferencia de potencial de $300\ \text{V}$ y $0.5\ \text{A}$, para encender el plasma. Durante el encendido se formaron una gran cantidad de arcos, los cuales fueron provocados por la presencia de partículas sobre la superficie del cátodo. Estos arcos provocaron que la descarga sea inestable durante los primeros minutos (aproximadamente 5 minutos). Cuando la descarga se estabilizó, se aumentó lentamente la diferencia de potencial, hasta llegar a $450\ \text{V}$, para después de 1 hora de encendida la descarga, alcanzar la temperatura de trabajo de $500^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$. En la tabla 2.3 se resumen las condiciones de operación establecidas para los tratamientos.

2.5 Técnicas de Caracterización y Preparación de Muestras

2.5.1 Fractografía.

La técnica de la fractografía se emplea para conocer el endurecimiento y la profundidad de la capa nitrurada. Las muestras nitruradas del grupo 1, fueron enfriadas hasta la temperatura del nitrógeno líquido (aprox. 87°K), como se muestra en la figura 2.3 y después fracturadas, en seguida las muestras se lavaron en acetona y se secaron con aire caliente. Sobre una de las mitades se hizo el análisis de la fractura a lo largo de la cara perpendicular a la superficie nitrurada, utilizando un microscopio electrónico de barrido Jeol-T200.

2.5.2 Perfiles de Microdureza.

Para la construcción de los perfiles de microdureza se utilizó la otra mitad de las muestras fracturadas del grupo 1. Las muestras fueron colocadas en un portamuestras como el ilustrado en la figura 2.4a, para poder obtener una superficie totalmente perpendicular a la cara nitrurada, se desbastaron y pulieron hasta alúmina de 0.3 μm . En la figura 2.4b se presenta en forma esquemática la distribución de indentaciones para obtener los perfiles de microdureza de cada una de las muestras. Se utilizó un microdurómetro Matsuzawa MHT-2 con una carga de 200 g. Se midió la microdureza desde la superficie nitrurada hasta una profundidad de 500 μm .

2.5.3 Microestructura.

Las muestras utilizadas en el estudio de microdureza, fueron nuevamente desbastadas y pulidas con alúmina hasta de 0.05 μm . Para revelar la microestructura se atacaron con Nital 2 (2% de ácido nítrico en alcohol etílico). Las superficies nitruradas fueron analizadas en

un microscopio electrónico de barrido Jeol T-200. El microscopio electrónico tiene mayor resolución y profundidad de foco que el microscopio óptico.

2.5.4 Difracción de Rayos-X.

Los análisis por difracción de rayos-X se hicieron sobre la superficie de las muestras nitruradas del grupo 2. Las muestras fueron montadas en cera para sujetarlas en la platina del difractómetro, después se lavaron en un baño de ultrasonido con acetona. Se usó un Difractómetro Siemens D-5000, con un sistema computarizado de adquisición de datos. La velocidad de barrido establecida fué de 0.2° por segundo. Se utilizó radiación $K\alpha$ de un tubo de cobre.

2.5.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Se cortaron placas de la superficie nitrurada de aproximadamente 3 mm de diámetro y 0.1 mm de espesor como es requerido por los portamuestras del microscopio. Para adelgazar la zona de observación se usó un equipo de doble chorro para electropulido, con un electrolito de 6% ácido perclórico en alcohol etílico a una temperatura de 0°C , con una corriente de 0.12 amperes. Para este estudio básicamente se utilizó un microscopio electrónico de transmisión Jeol CX-100, con excepción de las muestras con el tratamiento de 10 horas, que fueron analizadas en un microscopio de transmisión Jeol C-200.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Fractografía.

La fractura en aleaciones metálicas y otros materiales puede ocurrir de manera transgranular (a través de los granos) ó intergranular (a lo largo de las fronteras de grano). De cualquier forma, a pesar de los patrones de fractura, existen esencialmente cuatro modos principales de fractura: fractura por cavidades, clivaje, fatiga y fractura decohesiva. Cada uno de estos modos tiene una apariencia característica de la superficie de fractura y un mecanismo o mecanismos por medio de los cuales la fractura se propaga [44].

Las figuras 3.1 a 3.6 presentan la superficie de fractura obtenida en las muestras revenidas a 580°C y nitruradas durante 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15 horas respectivamente. Se puede observar en cada una de ellas el cambio en el tipo de fractura producido por el frente difusivo de nitrógeno, de tal forma que en el interior de la muestra la fractura observada (fractura por cavidades) tiene una mayor capacidad para absorber deformación y a medida que nos acercamos al borde nitrurado el incremento en dureza produce que esta capacidad disminuya (fractura por clivaje). En las muestras de tiempos mayores en la capa endurecida se observa un cambio en el tipo de fractura, ahora la fractura es una mezcla de clivaje y decohesión de las fronteras de grano (fractura intergranular).

En las figuras 3.7 a 3.11 se presentan las superficies de fractura, obtenidas en las muestras revenidas a 550°C y nitruradas durante 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 horas respectivamente. Se puede observar que el comportamiento observado en las muestras revenidas a 580°C se repite. En las figuras 3.12a, 3.12b y 3.12c correspondientes a 15, 12.5 y 10 horas de nitruración, se

presentan algunos detalles de la fractura intergranular producida por la precipitación y debilitamiento de las fronteras de grano.

Los valores promedio del espesor de la capa endurecida medidos de las fractografías se presentan en la figura 3.13. Los datos presentados son ajustados por medio de líneas rectas buscando alcanzar la relación conocida entre la profundidad y la raíz cuadrada del tiempo, asociada al proceso difusional simple del nitrógeno en el acero. Se observa una desviación que puede ser asociada a variaciones experimentales. También podemos considerar otras complejidades tales como la influencia de la precipitación de nitruros, la saturación de nitrógeno y el desplazamiento del carbono [7]. Otros autores también han reportado algunas desviaciones en sus resultados para la capa endurecida con nitrógeno en aceros aleados con cromo [3].

3.2 Perfiles de Microdureza.

El proceso de nitruración iónica produce un significativo incremento en la dureza superficial del acero, en comparación con la dureza obtenida después de los tratamientos de temple y revenido (438 kg/mm^2 para las muestras revenidas a 580°C y 541 kg/mm^2 para las muestras revenidas a 550°C). Los perfiles de microdureza Vickers como una función de la profundidad se representan en las figuras 3.14 a 3.19 para las muestras revenidas a 580°C , y nitruradas durante 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 y 15 horas respectivamente. Los perfiles de microdureza de las muestras revenidas a 550°C , se representan en las figuras 3.20 a 3.24, nitruradas durante 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 horas respectivamente. Se observa que los perfiles de microdureza de 2.5 horas muestran un comportamiento difusional simple, pero a medida que el tiempo de tratamiento aumenta se desarrolla una planicie de dureza. La formación de planicies de dureza cerca de la superficie en aceros aleados con cromo ha sido reportada [3], y se relaciona con la existencia de un cierto nivel de saturación de nitrógeno en el acero y a la formación de una capa rica en carbono la

cual es empujada por el frente difusional de nitrógeno. Se pueden observar tres fenómenos básicamente.

1. La microdureza cercana a la superficie (entre 15 y 20 μm) aumenta hasta un máximo alcanzado a 7.5 horas de tratamiento, para después disminuir a tiempos mayores, como se observa en la figura 3.25. Este fenómeno de aumento en dureza en la superficie se atribuye a la precipitación masiva de nitruros de todas las especies presentes. Sin embargo ya que se ha saturado la superficie de nitrógeno, la temperatura de tratamiento a tiempos mayores de 7.5 horas produce una decarburización provocando que la dureza superficial disminuya. La decarburización es posible en los aceros donde no se forma capa de compuestos durante el proceso de nitruración [5].

2. A medida que el tiempo de tratamiento aumenta la dureza de la matriz disminuye, como resultado de la temperatura de tratamiento (figura 3.26), el cual puede atribuirse al tercer estado del revenido. Este tercer estado se define como un crecimiento y nucleación de cementita que disminuye el contenido de carbono en la matriz transformandola en una ferrita BCC, que se asocia a la pérdida de dureza [29]. Sin embargo se observan desviaciones de este comportamiento debidas a endurecimientos secundarios, producidos por la precipitación de finos carburos de aleación. Solo tres carburos de aleación son capaces de producir este efecto: W_2C , Mo_2C y VC [29]. Este endurecimiento secundario se observa con mayor claridad en las muestras que fueron revenidas a 550°C . Debido a que revenidos por arriba de los 550°C producen un cuarto estado del revenido, en el cual la cementita es disuelta en la matriz ferrítica altamente aleada.

3. En la figura 3.27 se presentan los espesores de la capa endurecida, para obtener este dato se fijó una dureza arbitraria de 850 Kg/mm^2 , la cual corresponde aproximadamente a un incremento del 50% en dureza con respecto a la matriz. En las muestras nitruradas que fueron revenidas a 580°C , se observa un crecimiento del espesor de la capa endurecida en

función del tiempo, en particular se observa un incremento significativo en el espesor de la capa de 2.5 a 5 horas. Este puede deberse a que en las primeras 2.5 horas el proceso difusivo que permite el avance del frente de nitrógeno no alcanza a ser activado. Este mismo fenómeno también se observa en las muestras nitruradas que fueron revenidas a 550°C . Sin embargo a 10 y a 12.5 horas el espesor de la capa permanece constante. Comparando las gráficas 3.13 y 3.27 se observa que las muestras revenidas a 550°C presentan una capa endurecida mayor. De tal forma que el crecimiento de la capa endurecida, observado en las fractografías es confirmado por los perfiles de microdureza con algunas desviaciones, debidas a incertidumbre experimental.

3.3 Microestructura.

La microestructura obtenida en las muestras después de templadas y revenidas se presenta en las figuras 3.28a y 3.28b. Se observa que la muestra revenida a 580°C (figura 3.28a) presenta una matriz de martensita revenida, donde las agujas de martensita son de mayor tamaño en comparación con las muestras revenidas a 550°C (figura 3.28b).

Los cambios en la microestructura producidos por la presencia de nitrógeno a lo largo de los diferentes tiempos de tratamiento se presentan en las figuras 3.29 a 3.34 para las muestras revenidas a 580°C , y en las figuras 3.35 a 3.39 para las muestras que fueron revenidas a 550°C .

Se observa que la microestructura en la muestra nitrurada 2.5 horas no presenta diferencias apreciables entre la estructura en el interior y la estructura en el borde nitrurado (figuras 3.29 y 3.35). Sin embargo a 5 ó más horas se observan diferencias claras entre la microestructura de la matriz y la que se produce en el borde nitrurado (figuras 3.30 a 3.34 y 3.36 a 3.39). Se observa que las fronteras de grano dentro de la capa endurecida contienen una gran cantidad de precipitados. La fina martensita revenida que se observa

originalmente en la matriz, dentro de la capa endurecida tiende a crecer y las puntas se vuelven más agudas. También se observa que entre las agujas de martensita revenida al final de la capa endurecida se producen pequeños huecos, los cuales pudieron haber estado ocupados por precipitados de carbono, el cual ha sido desplazado de la matriz por el nitrógeno [5, 7, 39], emigrando tanto a las fronteras de grano como a los alrededores de las agujas martensíticas, lo cual produce que en la punta del frente de nitrógeno se forme una zona enriquecida de carbono [5]. Este fenómeno produce que las fronteras de grano al final de la capa endurecida estén delimitadas por precipitados.

Sin embargo en las figuras 3.40 a 3.45 para las muestras revenidas a 580°C y 3.46 a 3.50 para las revenidas a 550°C se presentan algunos detalles de los bordes nitrurados, donde también se observa precipitación en las fronteras de grano. Así mismo en esta serie de micrografías se observa que no hay producción de capa blanca (capa de compuestos), justificado la pérdida de dureza en la superficie a tiempos largos debido a la decarburización de la matriz en la superficie [5, 7]. En la figura 3.45 se puede observar que la frontera de grano presenta algunas cavidades, las cuales pueden ser formadas por la "precipitación" de N_2 gaseoso, este fenómeno se presenta cuando los tiempos de tratamiento son largos [43].

3.4 Difracción de Rayos X.

Los análisis por difracción de rayos-X principalmente indican la presencia de la fase Fe_4N , pero no pueden ser usados para determinar sus cantidades relativas a partir de las intensidades difractadas [45]. La figura 3.51 (a y b) presenta los patrones de difracción obtenidos para cada una de las temperaturas de revenido 580°C y 550°C respectivamente, en los aceros antes de ser nitrurados. Las figuras 3.52 a 3.57 presentan los patrones de difracción de las muestras revenidas a 580°C y nitruradas durante 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 y 15 horas respectivamente. Las figuras 3.58 a 3.62 corresponden a los patrones de difracción obtenidos en las muestras revenidas a 550°C y nitruradas durante 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 horas. Los valores de las distancias

interplanares fueron extraídos de los manuales JCPDS [46] para difracción de rayos-X. En las tablas 3.1 y 3.2 se presenta un resumen de la información de los patrones de difracción, mostrados en las figuras 3.52 a 3.62. Se observa que la fase Fe_4N (γ'), es formada desde el inicio del tratamiento manteniéndose como la fase predominante del proceso para las dos temperaturas de revenido. Por otro lado en las muestras nitruradas que fueron revenidas a 580°C el nitruro de cromo se precipita desde el inicio, no siendo así en la muestra revenida a 550°C , en la cual aparece esta especie hasta el tratamiento de 5 horas. En nitruración este compuesto es en parte el responsable de los fuertes incrementos de dureza que sufren los aceros tratados. El compuesto de W_2C presenta fuertes intensidades en los tratamientos de 2.5, 5 y 7.5 horas para las muestras revenidas a 550°C , disminuyendo su intensidad a tiempos mayores. La presencia de este compuesto justifica las diferencias encontradas en los perfiles de microdureza, ya que es reconocido como inductor de endurecimientos secundarios, como se discutió anteriormente. Por lo tanto el hecho de que este compuesto no este presente en la muestras revenidas a 580°C y nitruradas (con excepción de las muestras nitruradas a 7.5 horas donde sí es detectada su presencia), produce que las microdurezas obtenidas en estas muestras sean menores a las obtenidas en las muestras revenidas a 550°C . Sumado a esto, tenemos la presencia de compuestos de WC, los cuales son muy difíciles de descomponer durante el tratamiento de nitruración iónica.

3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

En este trabajo debemos hacer un especial énfasis sobre la técnica de microscopía electrónica de transmisión, por su mayor resolución. El estudio de transmisión se realizó únicamente en las muestras nitruradas que fueron revenidas a 580°C . Suponiendo que los chorros de equipo de electropulido adelgazan las muestras en formasimétrica, la profundidad sobre la cual se hace el análisis por transmisión debe ser de 40 a $60\mu\text{m}$. En la figura 3.63a, se presenta la imagen de campo claro obtenida en la muestra nitrurada a 2.5 horas, se observan pequeñas placas de precipitados (a), correspondientes a nitruros de cromo [34],

los cuales se encuentran finamente dispersos en la matriz de martensita. También pueden observarse una gran cantidad de precipitados en las fronteras de las placas de martensita, los cuales son producidos por el desplazamiento de carbono de la matriz [7], para producir una matriz de martensita enriquecida de nitrógeno (Fe_{16}N_2), como se aprecia en el patrón de difracción de la figura 3.63b. Donde los puntos que se encuentran dentro del primer anillo, corresponden a una superred [47] de Fe_{16}N_2 , con una distancia interplanar de 0.577 nm, la cual se aproxima al valor reportado para esta fase de 0.572 nm [2,3,39]. El primer anillo en el patrón de difracción corresponde a una distancia interplanar de 0.208 nm, la cual es muy cercana a los valores reportados en las fichas de la JPCDS, para el Fe_3C y el CrN de 0.206 y 0.2068 nm respectivamente. La distancia interplanar medida del segundo anillo es de 0.1877 nm, que corresponde a la fase de Fe_4N . El tercer anillo presenta una distancia interplanar de 0.1282 nm, aproximándose a los valores de 0.125 y 0.1268 nm reportados para CrN y W_2C respectivamente. El campo oscuro presentado en la figura 3.63c fue formado utilizando parte de la reflexión del primer anillo, se observa la fina dispersión de precipitados en la matriz.

La imagen que se presenta en la figura 3.64a corresponde a la muestra nitrurada 5 horas. Se observa el crecimiento de las plateletas de CrN, así como la mayor cantidad de precipitados en las fronteras de placas martensíticas. Las grandes partículas oscuras no pudieron ser identificadas, pero siempre se observaron cerca de las fronteras de placas martensíticas. Sin embargo es importante observar que de estas partículas surgen largas plateletas de forma ondulatoria, parecidas a la formación de subfronteras de grano. La figura 3.64b, presenta el patrón de difracción obtenido sobre la muestra. Se observan débiles reflexiones de la superred de Fe_{16}N_2 . Asimismo es posible observar tres anillos, donde la distancia interplanar (0.202 nm) del primer anillo puede corresponder a precipitados de CrN o de Fe_3C . La distancia interplanar (0.1832) medida del segundo anillo se aproxima a la fase de Fe_4N . El tercer anillo presenta una distancia interplanar de 0.1261 nm, la cual es aproximada al valor reportado para W_2C y CrN. La figura 3.64c presenta el campo oscuro obtenido sobre una sección de las reflexiones del primer anillo del patrón de difracción, se observa la fina dispersión de los precipitados dentro de la matriz.

En la figura 3.65a se presenta la imagen de campo claro obtenida en la muestra nitrurada a 7.5 horas, se observa la presencia de una fina dispersión de precipitados esféricos en la matriz, así como de algunas plateletas de CrN. El patrón de difracción correspondiente a esta región (figura 3.65b) no presenta puntos de superred, sin embargo los anillos que aparecieron difusamente en las muestras anteriores, ahora se presentan claramente definidos. La distancia interplanar del primer anillo (0.208 nm), se atribuye a la presencia de CrN. El segundo anillo corresponde a la fase Fe₄N, con una distancia interplanar de 0.1789 nm. Al igual que en las muestras anteriores el tercer anillo es producido por los precipitados de W₂C y CrN. Sin embargo el patrón de difracción obtenido en los alrededores de una frontera de grano, presenta un alineamiento de los puntos del patrón de difracción como se observa en la figura 3.65c, donde se presentan en forma coherente los precipitados de W₂C y la matriz de Fe₄N. El campo oscuro obtenido sobre el punto más brillante del patrón de difracción de la figura 3.65c se presenta en la figura 3.65d, se observa que además de difractar los finos precipitados de W₂C también se ilumina la matriz de Fe₄N. La precipitación coherente de W₂C y de Fe₄N, puede ser la causante del incremento en la microdureza superficial de las muestras nitruradas a 7.5 horas.

A diferencia de las muestras anteriores donde se usó un microscopio Jeol 100 CX, en las muestras nitruradas 10 horas se utilizó un microscopio Jeol 200 CX, lo cual permitió obtener una mayor resolución. En la figura 3.66a, se presenta la imagen de campo claro obtenida en la muestra nitrurada 10 horas, en donde se observa una gran cantidad de plateletas de CrN, ordenadas por pares y orientadas en forma perpendicular una de otra. Así mismo se encuentran dispersos en la matriz pequeños precipitados esféricos los cuales pueden ser de W₂C, sin embargo no se puede distinguir su presencia en el patrón de difracción, presentado en la figura 3.66b. En el patrón de difracción se observan bien definidos tres anillos, de los cuales el primero y tercero corresponden al nitruro de cromo (CrN), cuyas distancias interplanares son de 0.232 y 0.1428 nm respectivamente. El segundo anillo corresponde a la matriz de Fe₄N, con una distancia interplanar de 0.1923 nm. El campo oscuro que se presenta en la figura 3.66c fue obtenido sobre una porción de los anillos correspondientes a los dos

primeros anillos, se observa una gran cantidad de finos precipitados y fuerte luminosidad de la matriz.

La imagen de campo claro que se presenta en la figura 3.67a corresponde a la muestra nitrurada 12.5 horas, se observa una gran cantidad de precipitados de formas muy diversas en la matriz y las fronteras de placas martensíticas se encuentran ocupadas por precipitados. El patrón de difracción obtenido sobre esta zona, presenta los tres anillos característicos que han aparecido en las muestras anteriores como se observa en la figura 3.67b. Donde el primer anillo corresponde a precipitados de CrN con una distancia interplanar de 0.208 nm. El segundo anillo presentó una distancia interplanar de 0.1832 nm, la cual corresponde aproximadamente a la fase de Fe_4N , es importante notar que inicialmente los anillos se observaban en forma continua, sin embargo en esta muestra los anillos formados están definidos con fuertes reflexiones, en este caso los puntos intensos del segundo anillo semejan un patrón de difracción correspondiente a la familia de planos (100). El tercer anillo es producido por las reflexiones del CrN con una distancia interplanar de 0.1261 nm. La imagen de campo oscuro obtenida sobre una porción de los dos primeros anillos (figura 3.67c), presenta una gran cantidad de precipitados de nitruro de cromo, y de igual forma la matriz también se ve iluminada.

A medida que el tiempo aumenta, la microestructura sufre severos cambios. De tal forma que a 15 horas de nitruración, lo que al principio fue una incipiente precipitación en las fronteras de las placas de martensita ahora son líneas continuas de precipitados, como se observa en la figura 3.68a que muestra la imagen de campo claro. Además de engrosarse las fronteras, también se aprecia un crecimiento de las placas de precipitados de CrN, los cuales pueden ser identificados por su forma de precipitación, se orientan en forma perpendicular uno de otro. La figura 3.68b presenta el patrón de difracción obtenido en la misma área de la imagen de campo claro, se observa nuevamente el patrón de anillos. Sin embargo ahora la orientación de la matriz de Fe_4N ($d = 0.173$ nm) corresponde a una familia

de planos (111). Los anillos interno y externo corresponden a los precipitados de CrN ($d = 0.208 \text{ nm}$ y $d = 0.1236 \text{ nm}$ respectivamente), observados en la imagen de campo claro. Debido a la fuerte intensidad de los puntos de la matriz, el campo oscuro obtenido sobre una porción de los dos primeros anillos, muestra iluminados tanto la matriz como los precipitados de nitruros de cromo, como se observa en la figura 3.68c.

En la tabla 3.3 se presentan las distancias interplanares obtenidas experimentalmente y los valores reportados [46] en la literatura. Puede observarse que las fases de Fe_4N y CrN aparecen desde el inicio en forma de pequeños precipitados y evolucionan hasta ser la base de la microestructura. Un dato importante que cabe señalar, es como los puntos de la superred producida por la martensita con alto contenido de nitrógeno, se transforman y desaparecen de los patrones de difracción a partir de 7.5 horas de tratamiento. De acuerdo al mecanismo de transformación propuesto por K.H. Jack [2].

De acuerdo al modelo de interacción propuesto por B.J. Lightfoot y D.H. Jack [3] (figura 1.4), el alto contenido de cromo (5.1% en peso) determina una fuerte interacción con fácil nucleación de precipitados, estableciendo:

- 1) la difusión de los elementos de aleación sustitucionales es despreciable.
- 2) todos los elementos de aleación en la interfase de las regiones nitrurada y sin nitrurar, precipitan antes de que el frente de nitrógeno se siga moviendo hacia el interior.
- 3) el producto de solubilidad ($K_s = [\text{N}] \times [\text{A}]$), para precipitación homogénea de nitruros de aleación es despreciable. De tal forma que la profundidad ξ en un tiempo t está dada por:

$$\xi^2 = \frac{2[\text{N}]}{r[\text{A}]} \cdot Dt$$

donde:

[N] es la concentración de nitrógeno en la superficie en % atómico.

[A] es la concentración original del elemento de aleación en % atómico.

r es la relación de nitrógeno-elemento aleante en la fase nitrurada.

D es la difusividad del nitrógeno.

Sin embargo se obtienen ligeras desviaciones al modelo propuesto, ya que de acuerdo a este la dureza superficial no cambia con respecto al tiempo a temperatura y concentración de nitrógeno en la atmósfera constantes, además el estudio realizado por Lightfoot y Jack fué sobre aleaciones ternarias Fe-Cr-C. En mi caso el estudio que ha sido desarrollado es sobre un sistema multicomponente. En los resultados obtenidos se observa un fuerte incremento en la dureza de la superficie a tiempos hasta de 7.5 horas. Este incremento es producido por la evolución de los carburos de tungsteno, como se observa en los patrones de difracción de rayos-X. Este fenómeno también es confirmado por el estudio realizado por microscopía de transmisión, donde se observó que el nitrógeno difunde a través de la matriz martensítica, desplazando al carbono que se encuentra en solución sólida, hacia las fronteras de las placas martensíticas. De igual forma el carbono que formaba parte de los carburos de cromo es desplazado por el nitrógeno transformándose en nitruros, esto produce que en la punta del frente de nitrógeno se forme una región enriquecida con carbono.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

1. El acero H-12 presenta una buena respuesta a la nitruración iónica, alcanzando una dureza en la superficie de hasta 150% más que la dureza de la matriz.
2. A tiempos menores de 7.5 horas, la dureza de la superficie aumenta como una función del tiempo de nitruración iónica.
3. El endurecimiento logrado a 7.5 horas es producido por el efecto cooperativo de la precipitación de las especies Fe_4N-CrN y por la precipitación de la fase secundaria de W_2C . Así como de precipitados del tipo $Cr_2(C,N)$.
4. La pérdida de dureza en la superficie cuando la nitruración procede a tiempos mayores a 7.5 horas, es producida por la decarburización superficial y la precipitación masiva en las fronteras de grano, produciendo un debilitamiento de estas.

BIBLIOGRAFIA

1. R.P. Verto, Conference Proceedings of Heat Treatment and Surface Engineering, ed. G. Krauss, ASM, Chicago, Illinois, pp. 29-38 (1988).
2. K.H. Jack, Heat Treatment'73, pp. 39-50, Metals Society, London (1975).
3. B.J. Lightfoot and D.H. Jack, Heat Treatment'73, Metals Society, pp. 59-65, London (1975).
4. B. Edenhofer, Heat Treatment of Metals 1974.1, 1, pp. 23-28.
5. S. Mirdha and D.H. Jack, Metals Science, 16, aug. 1982, pp. 398-404.
6. T. Bell, Plastics and Rubber Processing, 12, 161 (1976).
7. K. Ozbaysal, O.T. Inal and A.D. Romig, Materials Science and Engineering, 78, pp. 179-191 (1986).
8. M.B. Karamis and A.M. Staines, Heat Treatment of Metals 1989.3, 3, pp. 79-82.
9. B. Edenhofer, Heat Treatment of Metals, 1974.2, 2, pp. 59-67.
10. B. Edenhofer, Metal Progress, March (1976), pp. 181-185.
11. H. Yamanaka, Chutanoto Netsushori, 496, pp. 25-32 (1989).
12. A.M. Staines and T. Bell, Thin Solid Films, 86, 201 (1981).
13. T. Bell, Proceedings of Spring Review Conference, Institution of Metallurgists, ed., pp.1-19, London (1979).
14. C.K. Jones, S.W. Martin, D.J. Sturges and M. Hudis, Heat Treatment'73, The Metals Society, London (1975).
15. P.D. Townsend, Ion Implantation, Sputtering and their Applications, pp. 111-147, Academic Press, 1976.
16. B. Chapman, Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching, John Wiley and Sons, 1980.
17. Metals Handbook, Vol. 4, Heat Treating, novena edición, (1985).

18. W.T. Chesters et. al., Heat Treatment'73, The Metals Society, ed., pp. 177-185, London, 1975.
19. B. Edenhofer, Heat Treatment'79, The Metals Society, ed., pp. 52-59, London, 1980.
20. TMS-AIME, Short Course of Modern Surface Analysis, AIME, ed., Pennsylvania, 1979.
21. Yu M. Lakhtin, Metals Science and Heat Treatment, 22, 501 (1980).
22. V.N. Glushchenko et. al., Metals Science and Heat Treatment, 22, 638 (1980).
23. Bofors Handbook, Steel and its Heat Treatment, K.E. Thelning, ed., pp.82-115 y 261-465, Butterworths (1978).
24. K. Wanke and K. Schramm, Temple del Acero, Manual para el Tratamiento Térmico de las Aleaciones de Hierro, pp. 35-235, Ed. Aguilar, (1972).
25. E.J. Palmiere, M.G. Burke, C.I. García and A.J. DeArdo, en HSLA Steels, p. 439, TMS, Warrendale (1988).
26. ASM Comitee on Gas Carburizing and Carbonitriding, ASM, ed., pp. 1-215, Ohio (1977).
27. T. Bell, Heat Treatment of Metals, 2, 39 (1975).
28. E.C. Bain and H.W. Paxton, Alloying Elements in Steel, pp. 238-247, ASM (1966).
29. G.A. Roberts, Tool Steel, 4th. Ed. ASM (1984).
30. G.A. Roberts, Metals Science, 13, 94 (1979).
31. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, pp. 121-340, Oxford University Press, 1970.
32. K.H. Jack, Proceedings of Royal Society, A208, 200 (1951).
33. K.H. Jack, Proceedings of Royal Society, A208, 216 (1951).
34. V.A. Phillips and A.U. Seybolt, Transactions of The Metallurgical Society of AIME, 242, december, pp. 2415-2422 (1968).
35. E.J. Mittermeijer et.al., Scripta Metallurgica, 14, pp.411-416 (1980).
36. E.J. Mittermeijer et.al., Scripta Metallurgica, 14, pp. 1189-1192 (1980).
37. L.H. Corredor et.al., Scripta Metallurgica, 15, pp. 195-199 (1981).
38. K. Ishizaki et.al., Scripta Metallurgica, 16, pp. 667-670 (1982).
39. P. Ferguson and K.H. Jack, Scripta Metallurgica, 18, 1189-1194 (1984).
40. W.T.M. Straver et. al., Metallurgical Transactions A, 15A, april pp. 627-637 (1984).
41. M.F. Chung and Y.K. Lim, Scripta Metallurgica, 20, pp. 807-812 (1986).

42. Liu Cheng and E.J. Mittemeijer, Metallurgical Transactions A, 21A, January pp. 13-26 (1990).
43. M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer, Metallurgical Transactions A, 21A, January pp. 189-204 (1990).
44. Metals Handbook, Volumen 12, Fracture, Ninth Edition (1985).
45. B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Second Edition, Addison-Wesley, California (1978).
46. Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys, 1,2, JCPDS (1978).
47. P. Hirsch et. al., Electron Microscopy of Thin Crystals, Second Edition, R.E. Krieger Publishing, Huntington, N.Y. (1977).
48. J.L. Albarrán, J.T. Cisneros, R. Lovera, E.F. Robles y M.A. Villagrán.
Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM (1985).

TABLAS

Capítulo 2.

Tabla 2.1 Composición química del acero H-12, comercial.

Tabla 2.2 Experimentos llevados a cabo a 500oC.

Tabla 2.3 Condiciones establecidas para la operación del sistema de nitruración.

Capítulo 3.

Tabla 3.1 Resumen del análisis por difracción de rayos X, para las muestras revenidas a 580oC.

Tabla 3.2 Resumen del análisis por difracción de rayos X, para las muestras revenidas a 550oC.

Tabla 3.3 Comparación de los valores de distancias interplanares, obtenidos experimentalmente por microscopía de transmisión y los valores reportados en la literatura [JCPDS].

LISTA DE FIGURAS.

CAPITULO 1.

Figura 1.1 Zonas de la curva voltaje-corriente para una descarga luminosa.

Figura 1.2 Esquema de una planta industrial de nitruración iónica.

Figura 1.3 Representación esquemática del mecanismo de formación de los nitruros sobre la superficie (B.Edenhofer [4]).

Figura 1.4 Curvas características de la interacción del nitrógeno y los elementos aleantes.

CAPITULO 2.

Figura 2.1 Corte y tipos de muestras utilizadas durante el tratamiento, a) muestras preparadas para tratamiento térmico, b) muestras para fractografía, c) muestras para análisis por difracción de rayos X y d) muestras cortadas para microscopía de transmisión.

Figura 2.2 Sistema de nitruración iónica, a) vista general del sistema y b) detalle del interior de la cámara.

Figura 2.3 Representación esquemática del ensayo de fractura.

Figura 2.4 a) portamuestras utilizado para la preparación metalográfica y b) representación esquemática de los perfiles de microdureza.

CAPITULO 3.

Figura 3.1 Fractografía de la muestra nitrurada 2.5 horas, revenida a 580°C.

Figura 3.2 Fractografía de la muestra nitrurada 5 horas, revenida a 580°C.

Figura 3.3 Fractografía de la muestra nitrurada 7.5 horas, revenida a 580°C.

Figura 3.4 Fractografía de la muestra nitrurada 10 horas, revenida a 580°C.

Figura 3.5 Fractografía de la muestra nitrurada 12.5 horas, revenida a 580°C.

Figura 3.6 Fractografía de la muestra nitrurada 15 horas, revenida a 580°C.

Figura 3.7 Fractografía de la muestra nitrurada 2.5 horas, revenida a 550°C.

Figura 3.8 Fractografía de la muestra nitrurada 5 horas, revenida a 550°C.

Figura 3.9 Fractografía de la muestra nitrurada 7.5 horas, revenida a 550°C.

Figura 3.10 Fractografía de la muestra nitrurada 10 horas, revenida a 550°C.

Figura 3.11 Fractografía de la muestra nitrurada 12.5 horas, revenida a 550°C.

Figura 3.12 Detalle de fracturas intergranulares, a) muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 15 horas, b) muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 12.5 horas, c) muestra revenida a 550°C y nitrurada durante 10 horas.

Figura 3.13 Gráfica de espesor de la capa endurecida como función del tiempo. Para cada una de las temperaturas de revenido.

Figura 3.14 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 2.5 horas.

Figura 3.15 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 5 horas.

Figura 3.16 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 7.5 horas.

Figura 3.17 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 10 horas.

Figura 3.18 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 12.5 horas.

Figura 3.19 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 15 horas.

Figura 3.20 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 550°C y nitrurada durante 2.5 horas.

Figura 3.21 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 550°C y nitrurada durante 5 horas.

Figura 3.22 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 550°C y nitrurada durante 7.5 horas.

Figura 3.23 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 550°C y nitrurada durante 10 horas.

Figura 3.24 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 550°C y nitrurada durante 12.5 horas.

Figura 3.25 Evolución de la microdureza cercana a la superficie (aprox. 15 μm) de las muestras, como una función del tiempo de nitruración.

Figura 3.26 Cambio en la microdureza del centro de las muestras en función del tiempo de tratamiento.

Figura 3.27 Espesor de capa con una microdureza mayor a 850 Kg/mm^2 como una función del tiempo de tratamiento.

Figura 3.28 Microestructura de las muestras templadas y revenidas, antes de ser nitruradas. a) Muestra revenida a 580°C y b) Muestra revenida a 550°C .

Figura 3.29 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 2.5 horas.

Figura 3.30 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 5 horas.

Figura 3.31 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 7.5 horas.

Figura 3.32 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 10 horas.

Figura 3.33 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 12.5 horas.

Figura 3.34 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 15 horas.

Figura 3.35 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 550°C y nitrurada 2.5 horas.

Figura 3.36 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 550°C y nitrurada 5 horas.

Figura 3.37 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 550°C y nitrurada 7.5 horas.

Figura 3.38 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 550°C y nitrurada 10 horas.

Figura 3.39 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 550°C y nitrurada 12.5 horas.

Figura 3.40 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 580°C y tratada 2.5 horas.

Figura 3.41 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 580°C y tratada 5 horas.

Figura 3.42 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 580°C y tratada 7.5 horas.

Figura 3.43 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 580°C y tratada 10 horas.

Figura 3.44 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 580°C y tratada 12.5 horas.

Figura 3.45 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 580°C y tratada 15 horas.

Figura 3.46 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 550°C y tratada 2.5 horas.

Figura 3.47 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 550°C y tratada 5 horas.

Figura 3.48 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 550°C y tratada 7.5 horas.

Figura 3.49 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 550°C y tratada 10 horas.

Figura 3.50 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 550°C y tratada 12.5 horas.

Figura 3.51 Patrones de difracción de rayos X de las muestras revenidas: a) 580°C y b) 550°C, sin nitrurar.

Figura 3.52 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 2.5 horas.

Figura 3.53 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 5 horas.

Figura 3.54 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 7.5 horas.

Figura 3.55 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 10 horas.

Figura 3.56 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 12.5 horas.

Figura 3.57 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 15 horas.

Figura 3.58 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 550°C y nitrurada 2.5 horas.

Figura 3.59 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 550°C y nitrurada 5 horas.

Figura 3.60 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 550°C y nitrurada 7.5 horas.

Figura 3.61 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 550°C y nitrurada 10 horas.

Figura 3.62 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 550°C y nitrurada 12.5 horas.

Figura 3.63 Micrografías de transmisión de la muestra nitrurada 2.5 horas, a) imagen de campo claro, b) patrón de difracción y c) imagen de campo oscuro sobre el punto marcado en el patrón de difracción.

Figura 3.64 Micrografías de transmisión de la muestra nitrurada 5 horas a) imagen de campo claro, b) patrón de difracción y c) imagen de campo oscuro sobre el punto marcado en el patrón de difracción.

Figura 3.65 Micrografías de transmisión de la muestra nitrurada 7.5 horas, a) imagen de campo claro, b) patrón de difracción, c) patrón de difracción sobre un eje de zona y d) imagen de campo oscuro sobre el punto marcado en el patrón de difracción del eje de zona.

Figura 3.66 Micrografías de transmisión de la muestra nitrurada 10 horas, a) imagen de campo claro, b) patrón de difracción y c) imagen de campo oscuro obtenida sobre la reflexión indicada en el patrón de difracción.

Figura 3.67 Micrografías de transmisión de la muestra nitrurada 12.5 horas, a) imagen de campo claro, b) patrón de difracción y c) imagen de campo oscuro obtenida sobre la reflexión indicada en el patrón de difracción.

Figura 3.68 Micrografías de transmisión de la muestra nitrurada 15 horas, a) imagen de campo claro obtenida sobre la matriz, b) patrón de difracción de la matriz y c) imagen de campo oscuro obtenida sobre la porción indicada, de los anillo internos del patrón de difracción.

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	W	V	Fe
0.32	0.22	0.28	0.024	0.024	5.10	0.14	1.24	2.32	0.24	Bal.

Tabla 2.1 Composición química (% en peso) analizada en el acero H-12.

t _{trat.} T °C.	2.5 hrs.	5.0 hrs.	7.5 hrs.	10 hrs.	12.5 hrs.	15 hrs.
580 °C	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
550 °C	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	—

Tabla 2.2 Diseño experimental.

VARIABLE	RANGO DE OPERACION
TEMPERATURA, °C.	490 – 510
VOLTAJE, Volts	410 – 440
CORRIENTE, Amperes	0.40 – 0.50
PRESION, Torr.	8 – 10
MEZCLA DE GASES, % en Volumen	80 – 20, H ₂ – N ₂

Tabla 2.3 Condiciones establecidas para operación.

Tiempo de Tratamiento	γ' (Fe ₄ N)	CrN	W ₂ C	Cr ₂ (CN)	WC
2.5	Fuerte	Moderado	Moderado	No aparece	No aparece
5.0	Fuerte	Moderado	No aparece	Debil	No aparece
7.5	Fuerte	Moderado	Fuerte	Moderado	No aparece
10	Fuerte	Moderado	No aparece	Moderado	No aparece
12.5	Fuerte	Moderado	No aparece	Debil	Debil
15	Fuerte	Moderado	Moderado	Moderado	Debil

Tabla 3.1 Resumen del análisis por difracción de rayos X, para las muestras revenidas a 580oC.

Tiempo de Tratamiento	γ' (Fe ₄ N)	CrN	W ₂ C	Cr ₂ (CN)	WC
2.5	Fuerte	No aparece	Fuerte	No aparece	Moderada
5.0	Fuerte	Moderada	Fuerte	Moderada	Debil
7.5	Fuerte	Moderada	Fuerte	Fuerte	Moderada
10	Fuerte	Moderada	Moderada	Moderada	Debil
12.5	Fuerte	Moderada	Moderada	Moderada	Debil

Tabla 3.2 Resumen del análisis por difracción de rayos X, para las muestras revenidas a 550oC.

2.5 Hrs.				5.0 Hrs.				7.5 Hrs.			
Radio, (cm)	d, exp. (Å°)	d, rep. (Å°)	Especie	Radio, (cm)	d, exp. (Å°)	d, rep. (Å°)	Especie	Radio, (cm)	d, exp. (Å°)	d, rep. (Å°)	Especie
0.33	5.77	5.72	Super-red. Fe_{16}N_2	0.67	2.85	5.72	Super-red. Fe_{16}N_2	---	---	---	---
0.92	2.08	2.07	CrN , Fe_3C	0.95	2.02	2.07	CrN , Fe_3C	0.92	2.08	2.07	CrN , Fe_3C
1.02	1.87	1.89	Fe_4N	1.05	1.83	1.89	Fe_4N	1.05	1.83	1.89	Fe_4N
1.50	1.28	1.27	W_2C , CrN	1.52	1.26	1.27	W_2C , CrN	1.52	1.26	1.27	W_2C , CrN

10 Hrs.				12.5 Hrs.				15 Hrs.			
Radio, (cm)	d, exp. (Å°)	d, rep. (Å°)	Especie	Radio, (cm)	d, exp. (Å°)	d, rep. (Å°)	Especie	Radio, (cm)	d, exp. (Å°)	d, rep. (Å°)	Especie
1.67	2.32	2.37	CrN	0.92	2.08	2.07	CrN	1.35	2.08	2.07	CrN
1.3	1.92	1.89	Fe_4N	1.1	1.83	1.89	Fe_4N	1.62	1.73	1.89	Fe_4N
1.82	1.42	1.46	CrN	1.52	1.26	1.25	CrN	2.27	1.23	1.25	CrN

Tabla 3.3 Comparación de los valores de distancias interplanares, obtenidos experimentalmente por microscopía de transmisión y los valores reportados en la literatura [JCPDS].

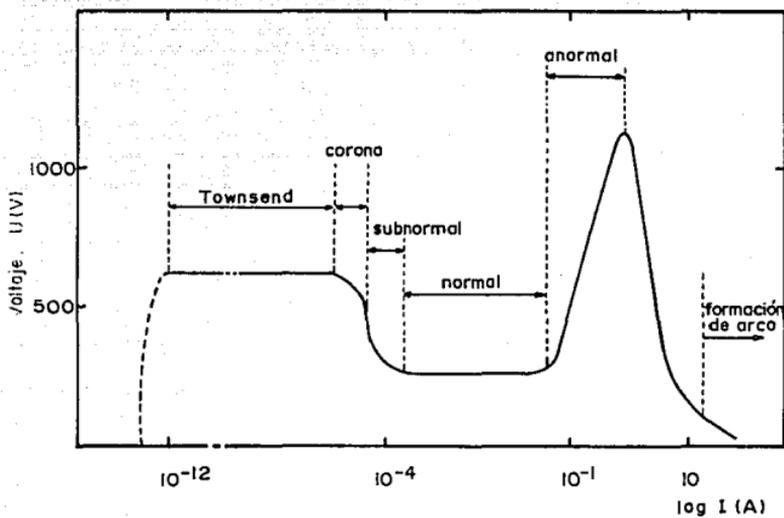


Figura 1.1 Zonas de la curva voltaje-corriente para una descarga luminosa

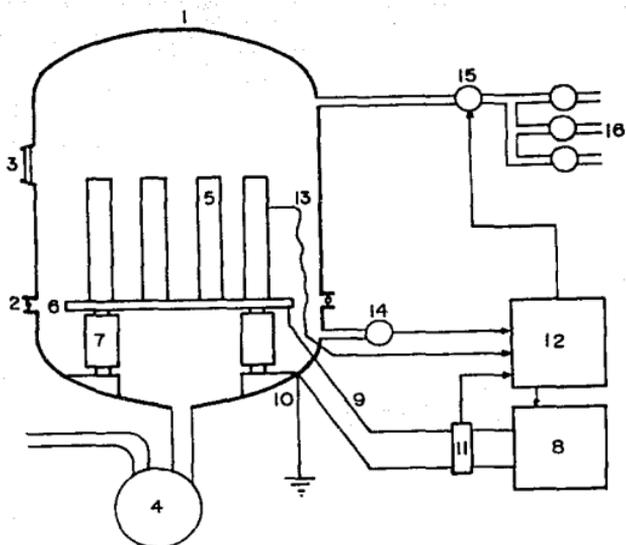


Figura 1.2 Planta industrial de nitruración iónica: 1. Cámara de vacío, 2. Junta de sellado, 3. Mirilla, 4. Bomba mecánica de vacío, 5. Piezas para el tratamiento, 6. Placa de soporte, 7. Soportes aislantes, 8. Fuente de potencia (C.D.), 9. Línea de corriente a las piezas (-), 10. Conexión de la cámara y aterrizaje (+), 11. Controlador analógico de corriente y voltaje, 12. Consola de control, 13. Termopar, 14. Medidor de vacío, 15. Válvula de admisión de gases, 16. Manipulación de mezclas de gases.

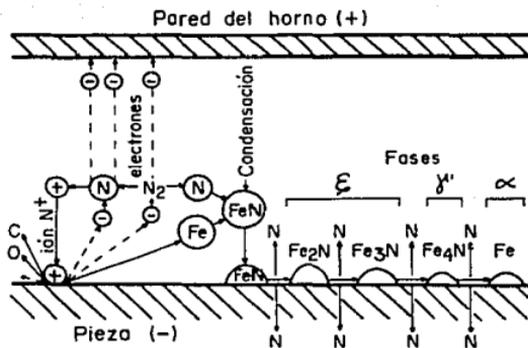


Figura 1.3 Representación esquemática del mecanismo de formación de los nitruros sobre la superficie (B. Edenhofer [4]).

Tipos de interacción:

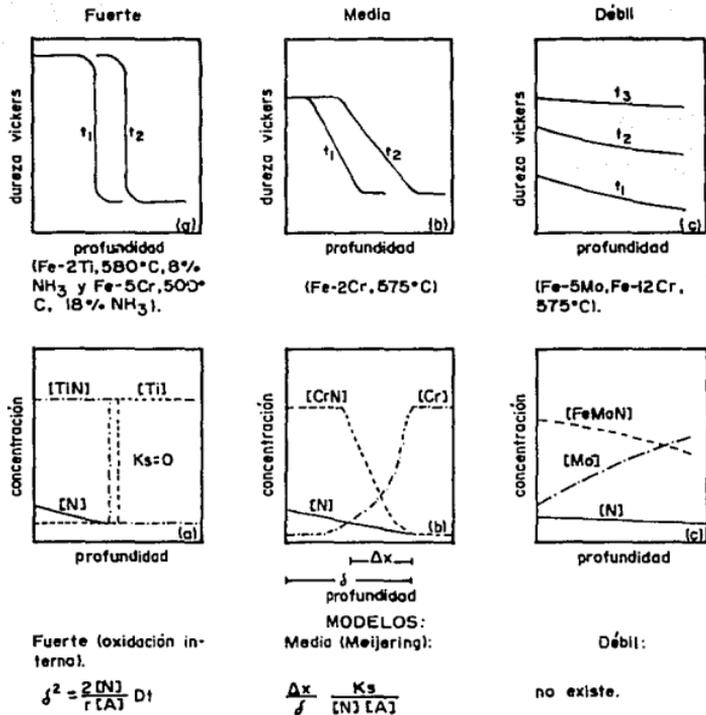
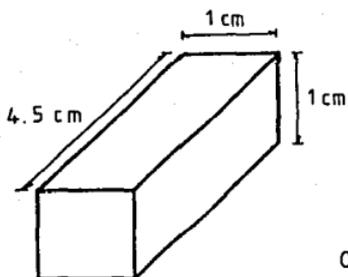
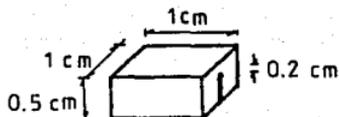


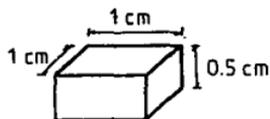
Figura 1.4 Curvas características de la interacción del nitrógeno y los elementos aleantes. a). Interacción fuerte y modelo de penetración. b). Interacción media y modelo de penetración y c). Interacción débil.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.1 Corte y tipos de muestras utilizadas durante el tratamiento, a) muestras preparadas para tratamiento térmico, b) muestras para fractografía, c) muestras para análisis por difracción de rayos X y d) muestras cortadas para microscopía de transmisión.

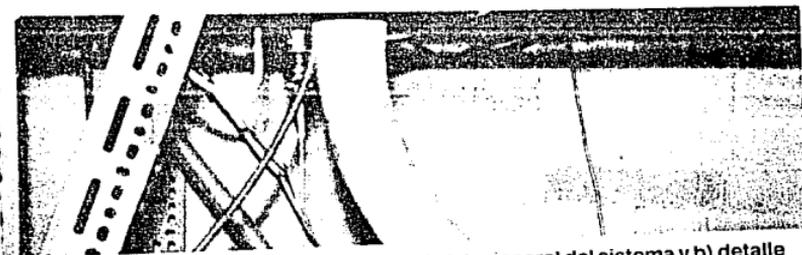
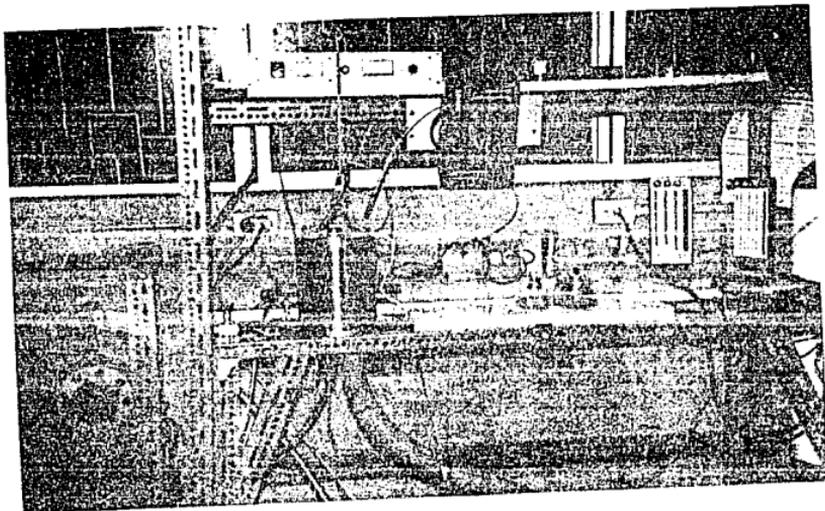


Figura 2.2 Sistema de nitruración iónica, a) vista general del sistema y b) detalle del interior de la cámara.

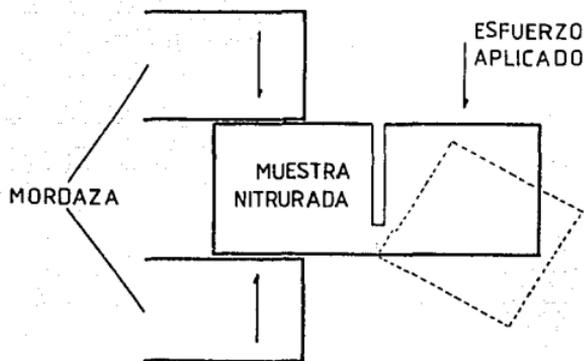


Figura 2.3 Representación esquemática del ensayo de fractura.



Figura 2.4 a) portamuestras utilizado para la preparación metalográfica y b) representación esquemática de los perfiles de microdureza.



Figura 3.1 Fractografía de la muestra nitrurada 2.5 horas, revenida a 580°C.

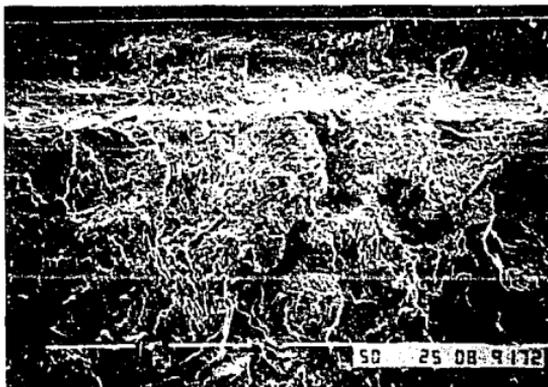


Figura 3.2 Fractografía de la muestra nitrurada 5 horas, revenida a 580°C.

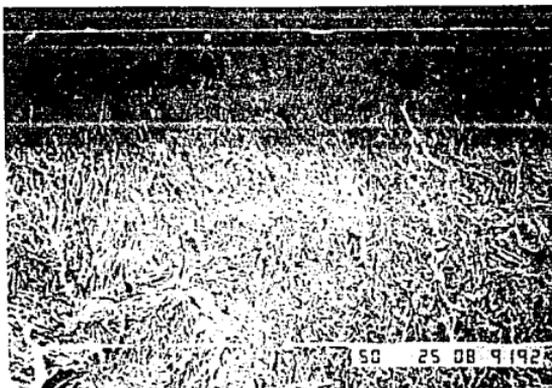


Figura 3.3 Fractografía de la muestra nitrurada 7.5 horas, revenida a 580°C.

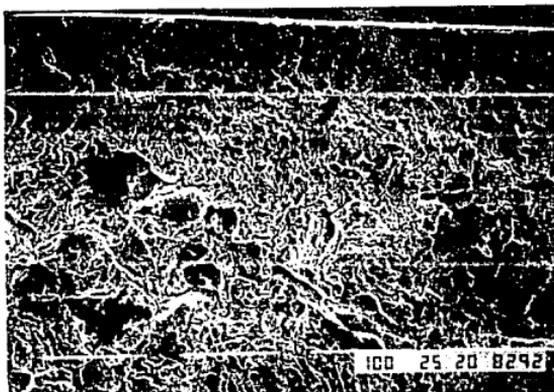


Figura 3.4 Fractografía de la muestra nitrurada 10 horas, revenida a 580°C.



Figura 3.5 Fractografía de la muestra nitrurada 12.5 horas, revenida a 580°C.

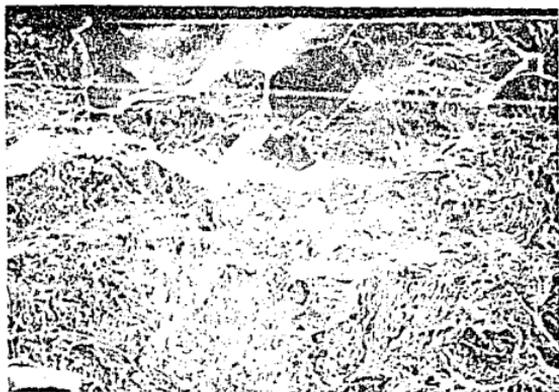


Figura 3.6 Fractografía de la muestra nitrurada 15 horas, revenida a 580°C.

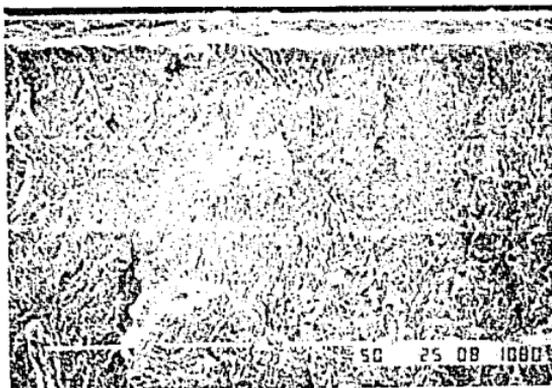


Figura 3.7 Fractografía de la muestra nitrurada 2.5 horas, revenida a 550°C.

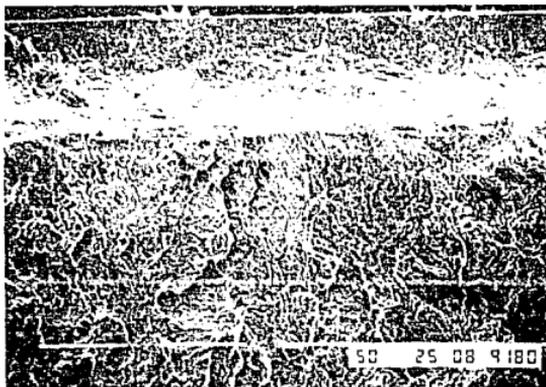


Figura 3.8 Fractografía de la muestra nitrurada 5 horas, revenida a 550°C.

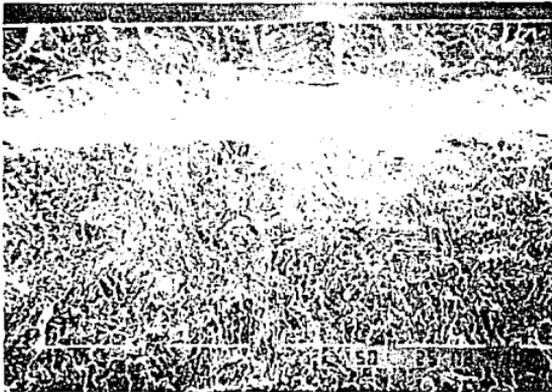


Figura 3.9 Fractografía de la muestra nitrurada 7.5 horas, revenida a 550°C.

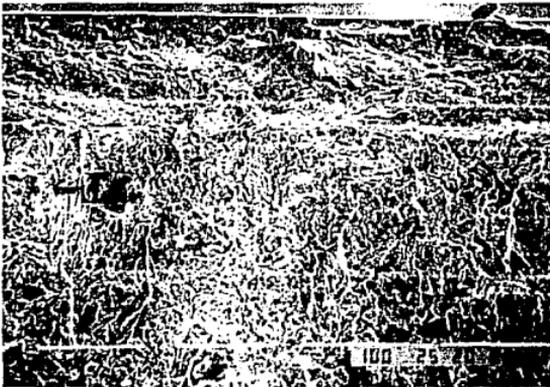


Figura 3.10 Fractografía de la muestra nitrurada 10 horas, revenida a 550°C.

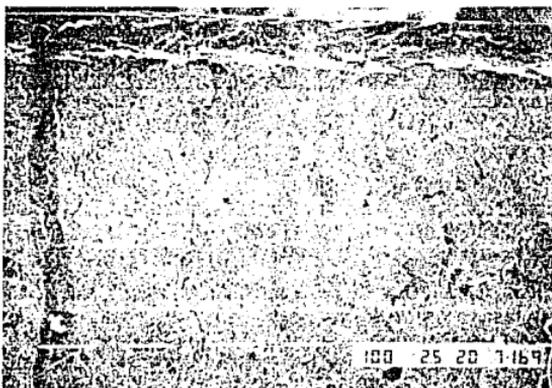
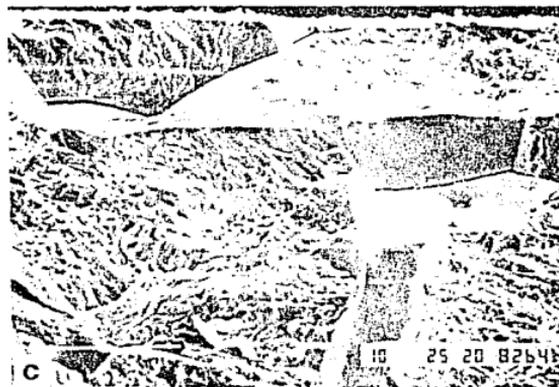
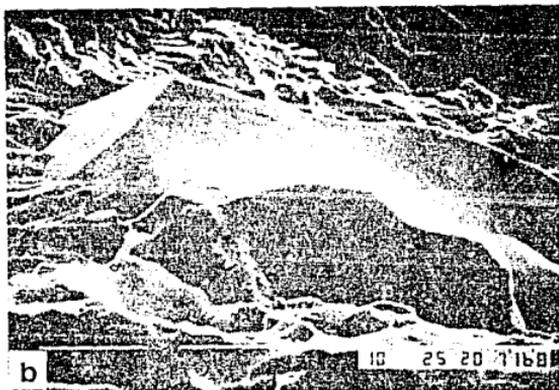


Figura 3.11 Fractografía de la muestra nitrurada 12.5 horas, revenida a 550°C.



Figura 3.12 Detalle de fracturas intergranulares, a) muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 15 horas, b) muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 12.5 horas, c) muestra revenida a 550°C y nitrurada durante 10 horas.



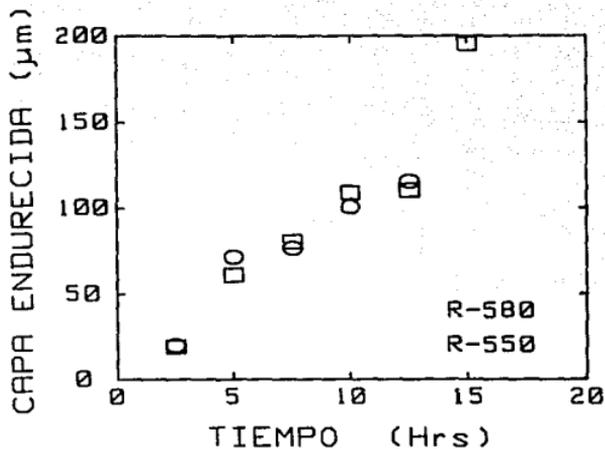


Figura 3.13 Gráfica del espesor de la capa endurecida como función del tiempo. Para cada una de las temperaturas de revenido.

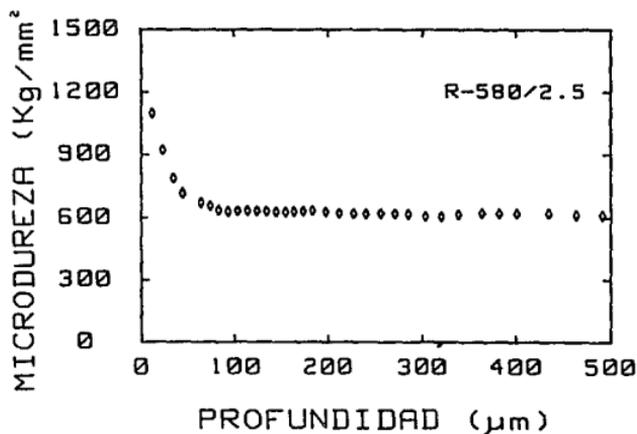


Figura 3.14 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 2.5 horas.

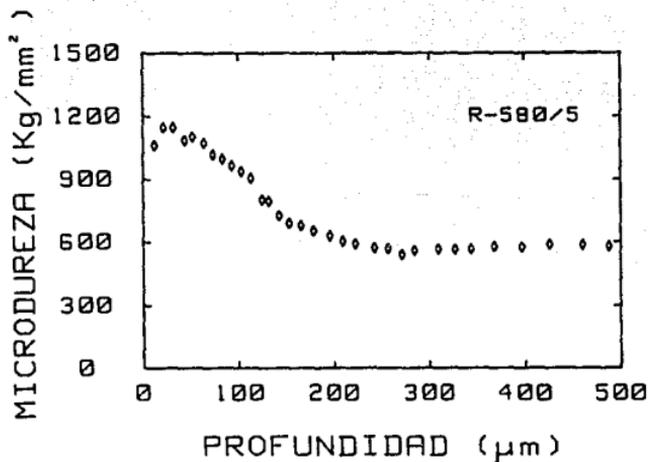


Figura 3.15 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 5 horas.

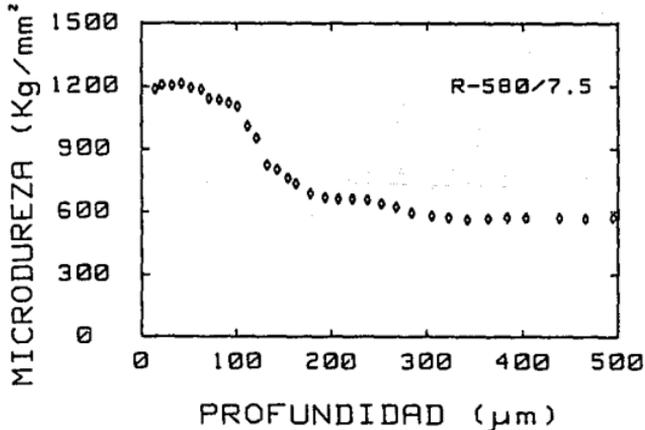


Figura 3.16 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 7.5 horas.

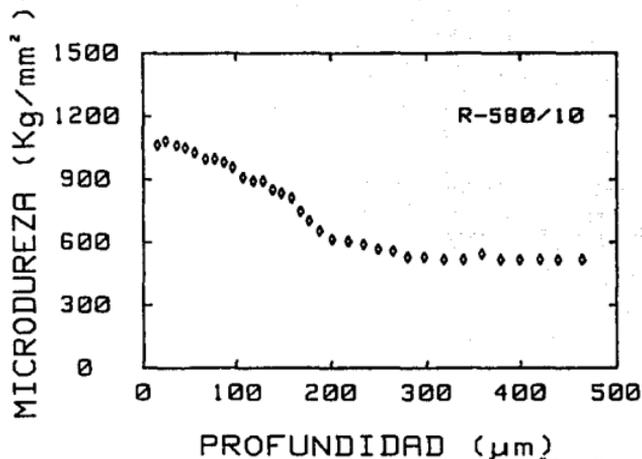


Figura 3.17 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 10 horas.

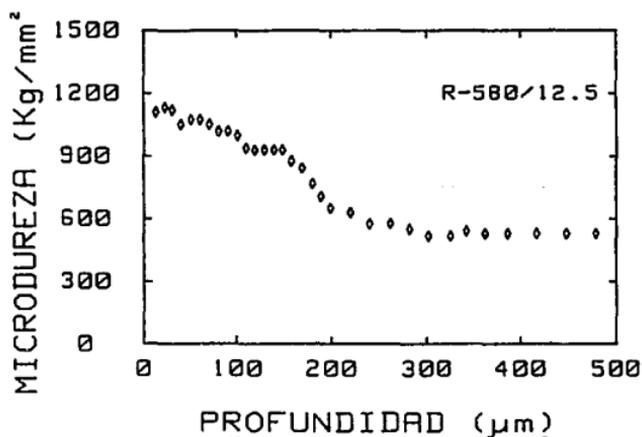


Figura 3.18 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 12.5 horas.

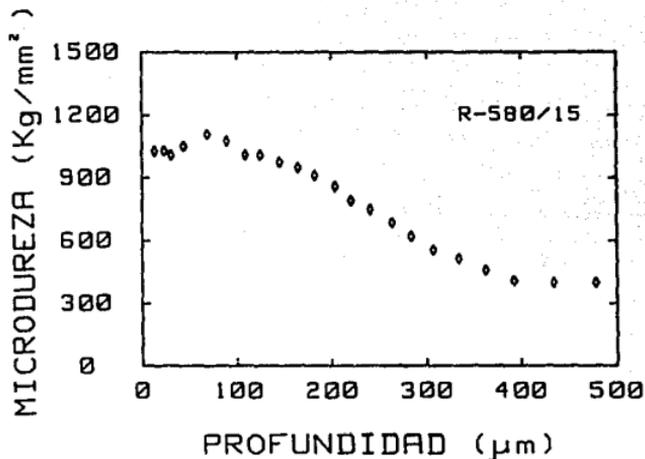


Figura 3.19 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 15 horas.

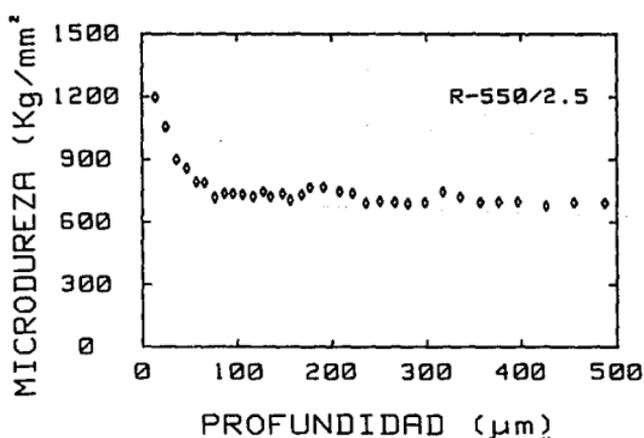


Figura 3.20 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 550°C y nitrurada durante 2.5 horas.

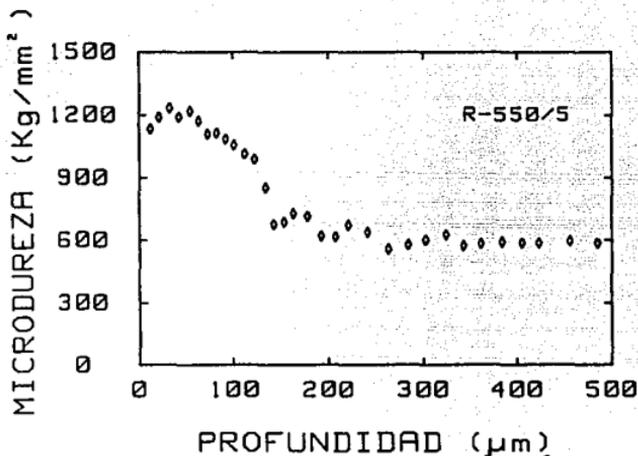


Figura 3.21 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 550°C y nitrurada durante 5 horas.

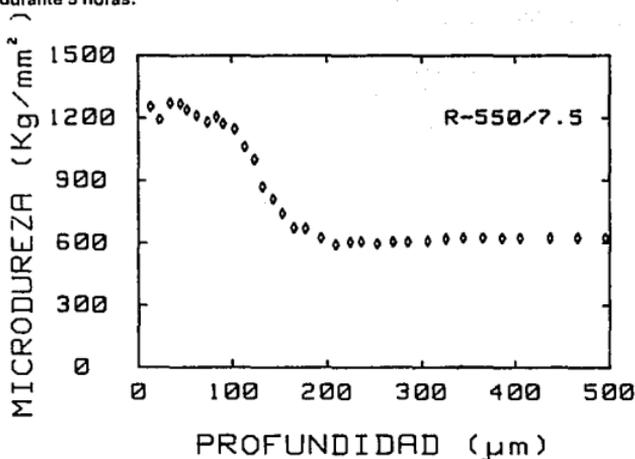


Figura 3.22 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 550°C y nitrurada durante 7.5 horas.

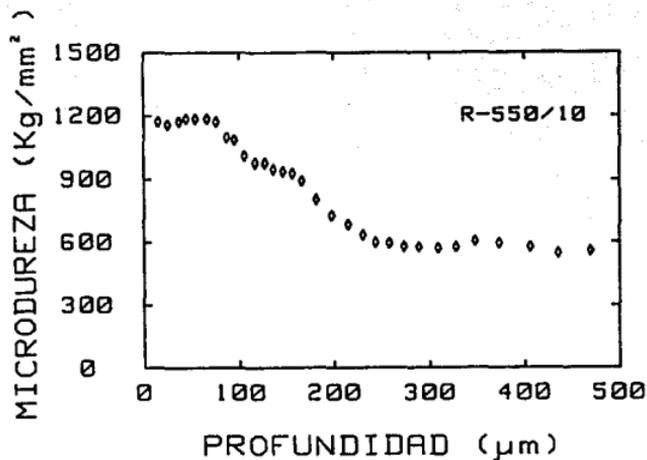


Figura 3.23 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 550°C y nitrurada durante 10 horas.

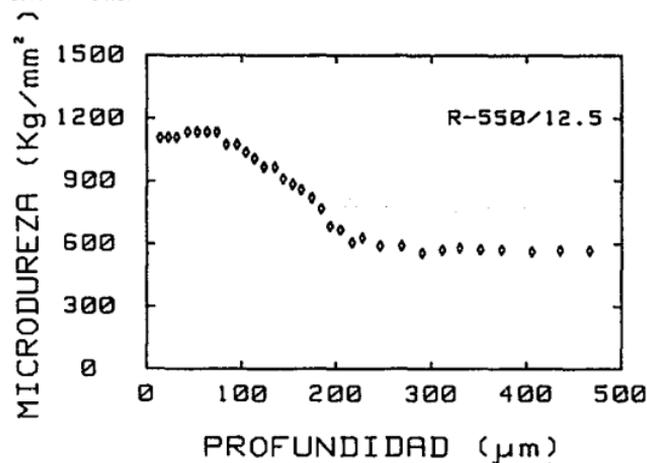


Figura 3.24 Perfil de microdureza de la muestra revenida a 550°C y nitrurada durante 12.5 horas.

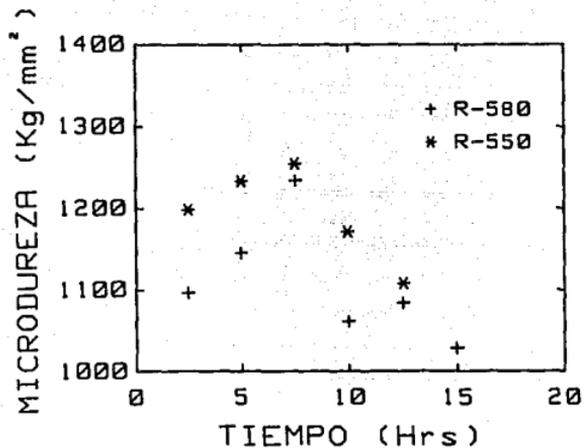


Figura 3.25 Evolución de la microdureza cercana a la superficie (aprox. $15\ \mu\text{m}$) de las muestras, como una función del tiempo de nitruración.

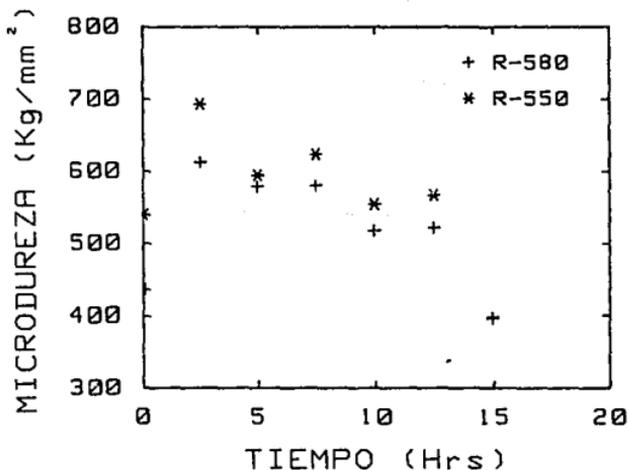


Figura 3.26 Cambio en la microdureza del centro de las muestras en función del tiempo de tratamiento.

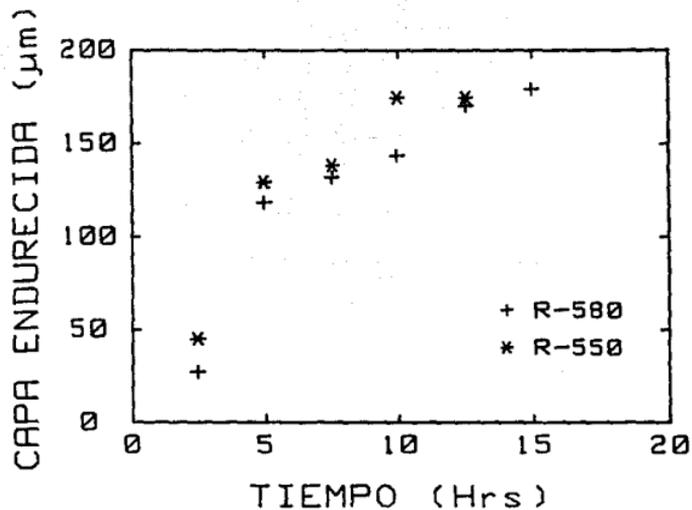


Figura 3.27 Espesor de capa con una microdureza mayor a 850 Kg/mm^2 , como una función del tiempo de tratamiento.



a



b

Figura 3.28 Microestructura de las muestras templadas y revenidas, antes de ser nitruradas. a) Muestra revenida a 580°C y b) Muestra revenida a 550°C .

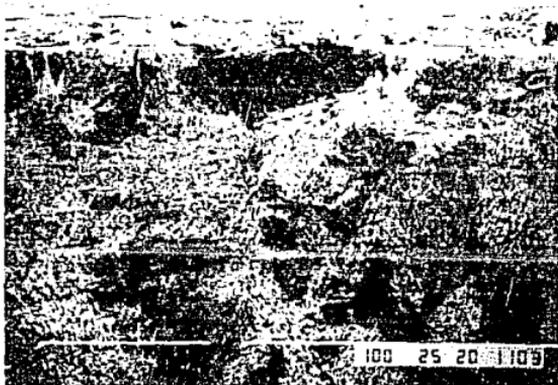


Figura3.29 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 2.5 horas.

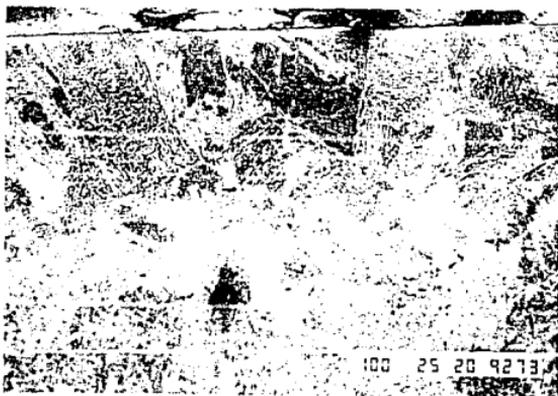


Figura3.30 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 5 horas.



Figura3.31 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 7.5 horas.



Figura3.32 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 10 horas.

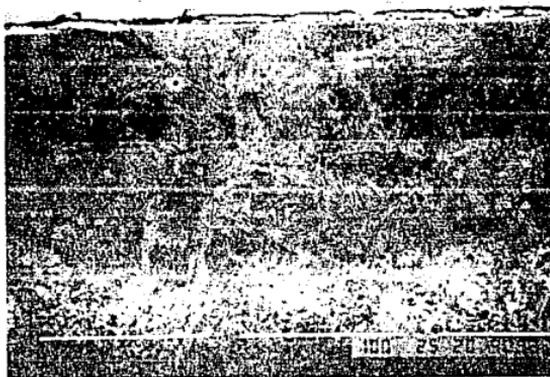


Figura3.33 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 12.5 horas.



Figura3.34 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 580°C y nitrurada durante 15 horas.



Figura3.35 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 550°C y nitrurada 2.5 horas.

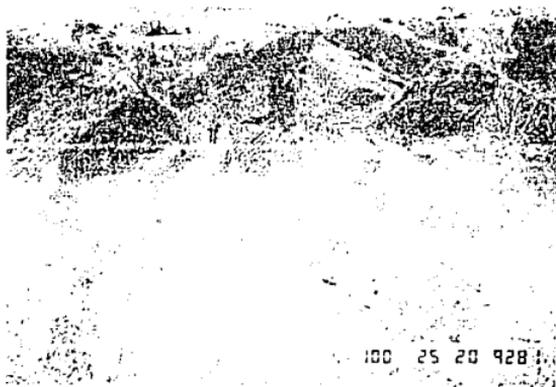


Figura3.36 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 550°C y nitrurada 5 horas.

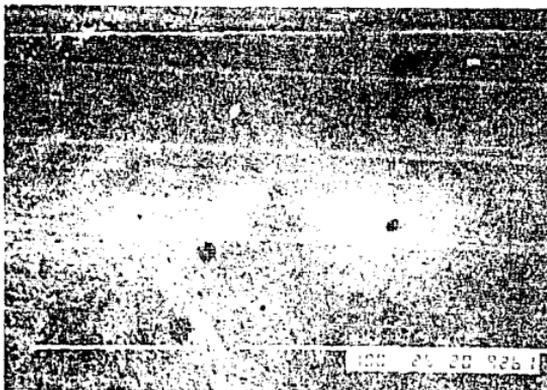


Figura3.37 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 550°C y nitrurada 7.5 horas.

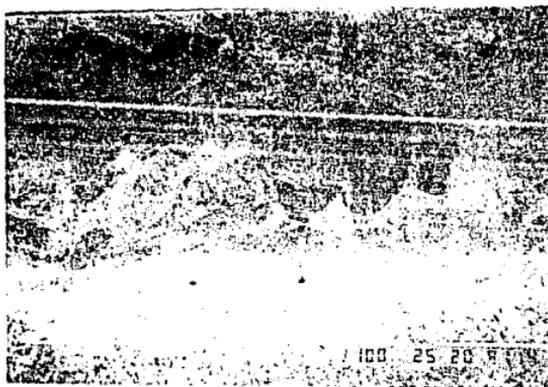


Figura3.38 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 550°C y nitrurada 10 horas.

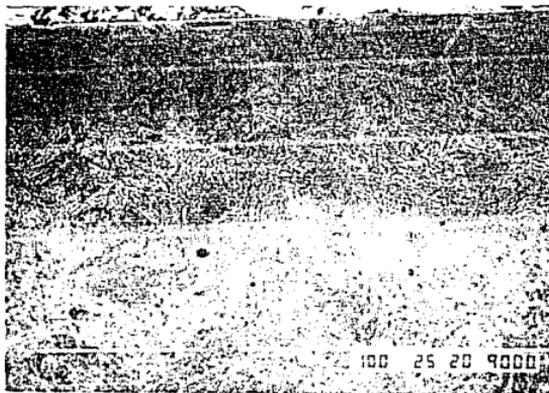


Figura 3.39 Microestructura de la superficie perpendicular a la cara expuesta a la descarga, muestra revenida a 550°C y nitrurada 12.5 horas.

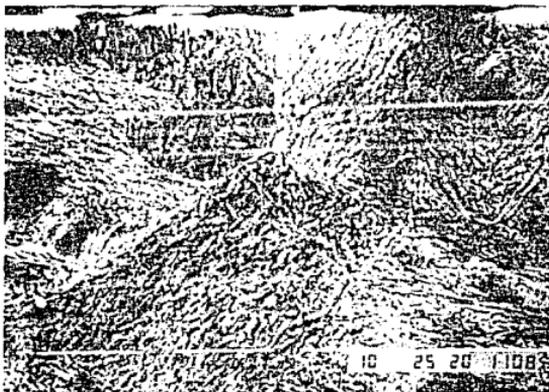


Figura 3.40 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 580°C y tratada 2.5 horas.



Figura3.41 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 580°C y tratada 5 horas.

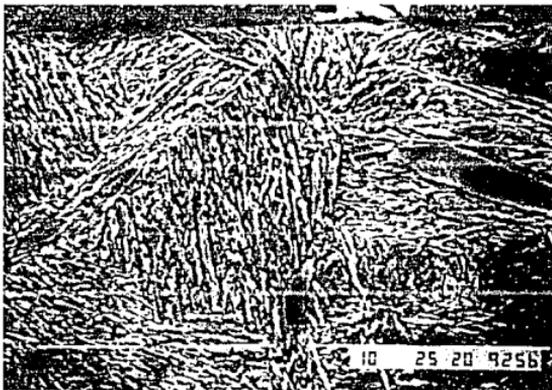


Figura3.42 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 580°C y tratada 7.5 horas.

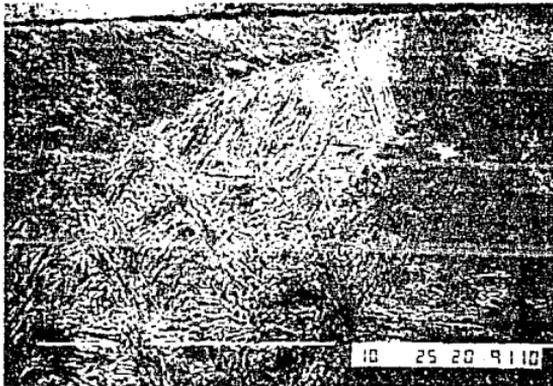


Figura3.43 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 580°C y tratada 10 horas.

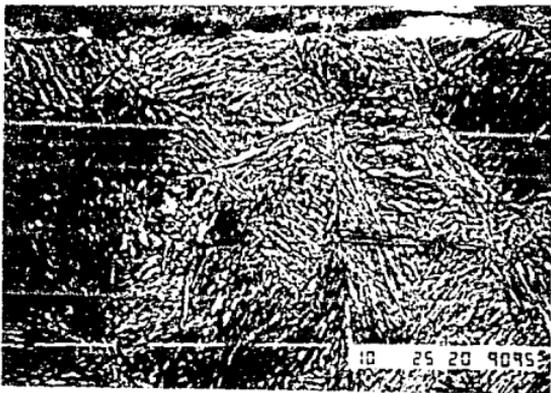


Figura3.44 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 580°C y tratada 12.5 horas.

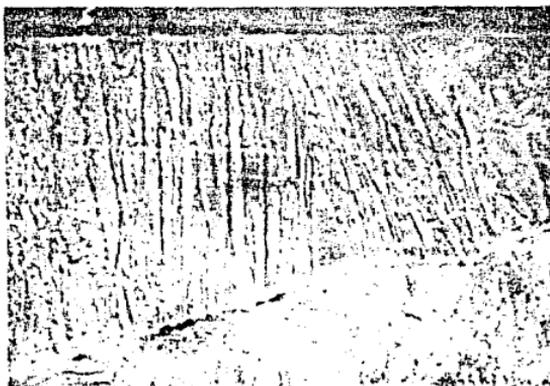


Figura3.45 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 580°C y tratada 15 horas.



Figura3.46 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 550°C y tratada 2.5 horas.

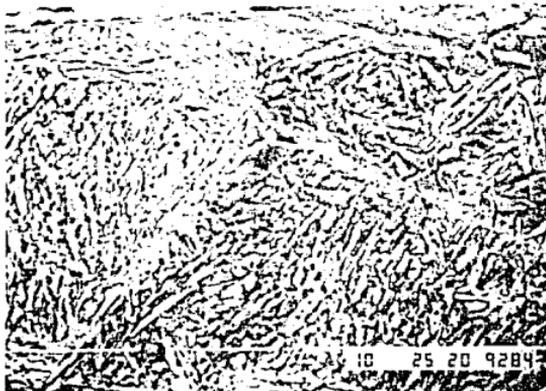


Figura3.47 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 550°C y tratada 5 horas.

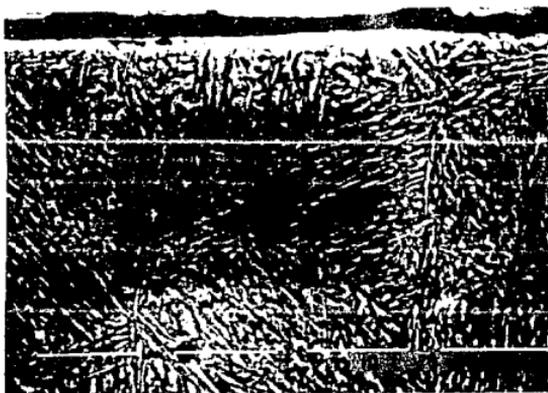


Figura3.48 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 550°C y tratada 7.5 horas.

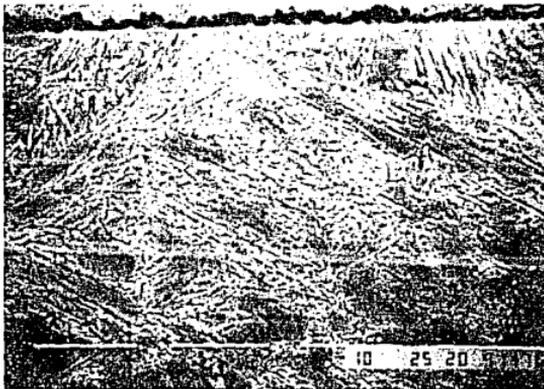


Figura3.49 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 550°C y tratada 10 horas.

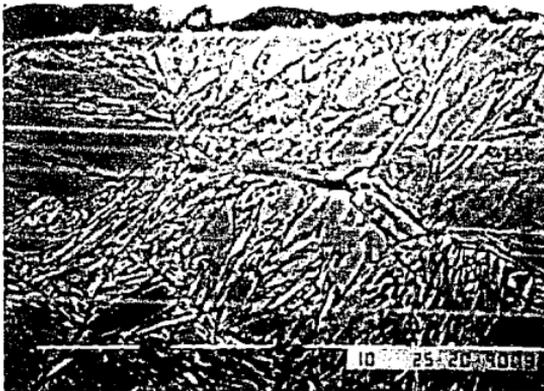


Figura3.50 Detalle de la microestructura cercana al borde nitrurado de la muestra revenida a 550°C y tratada 12.5 horas.

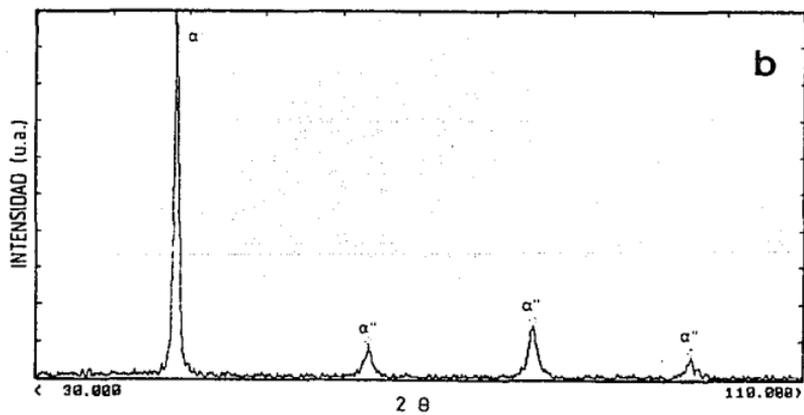
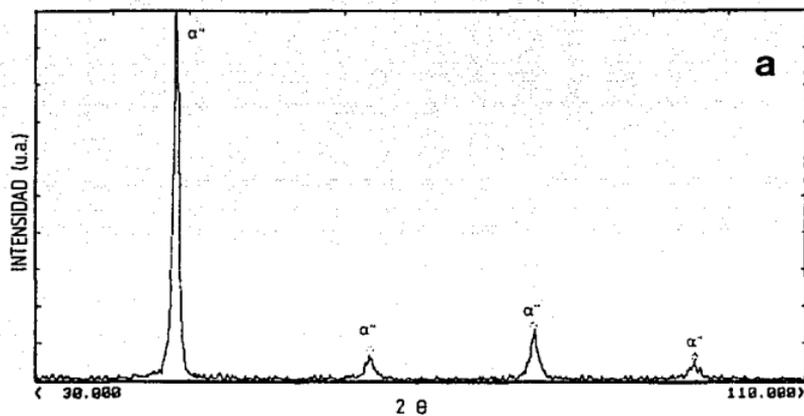


Figura3.51 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras templadas y revenidas: a). 580°C y b). 550°C, sin nitrurar.

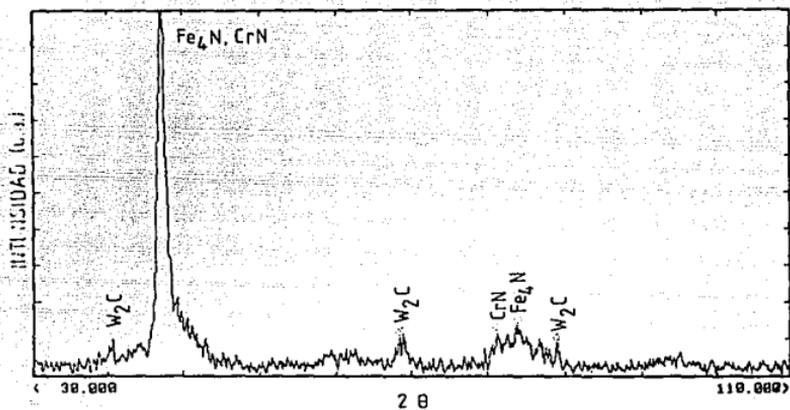


Figura 3.52 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 2.5 horas.

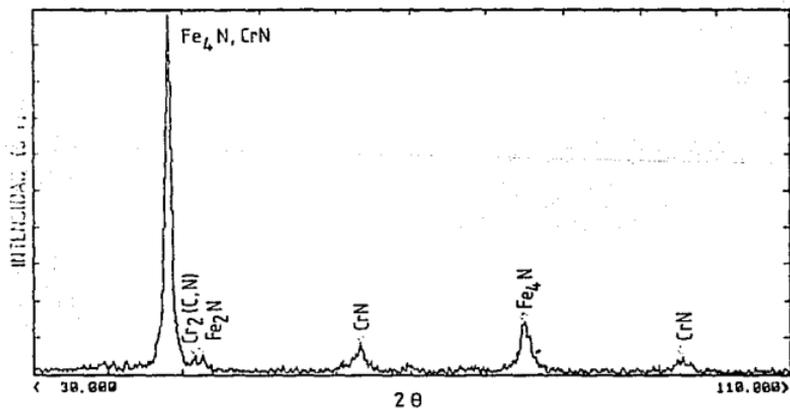


Figura 3.53 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 5 horas.

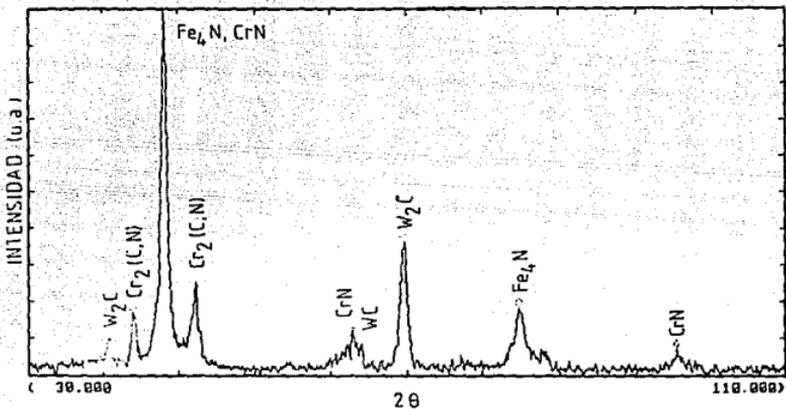


Figura 3.54 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 7.5 horas.

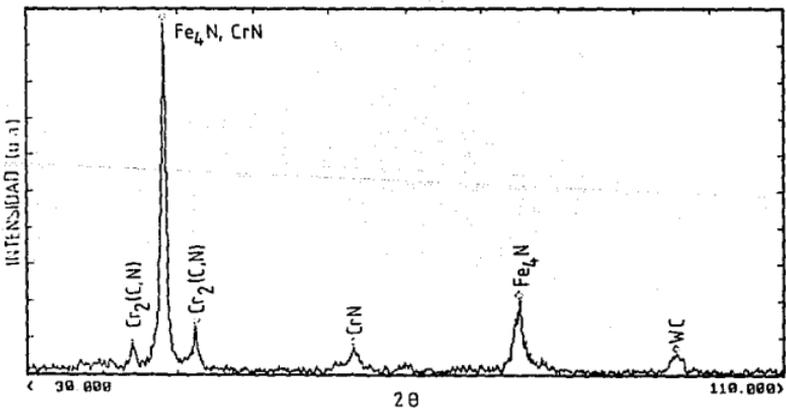


Figura 3.55 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 10 horas.

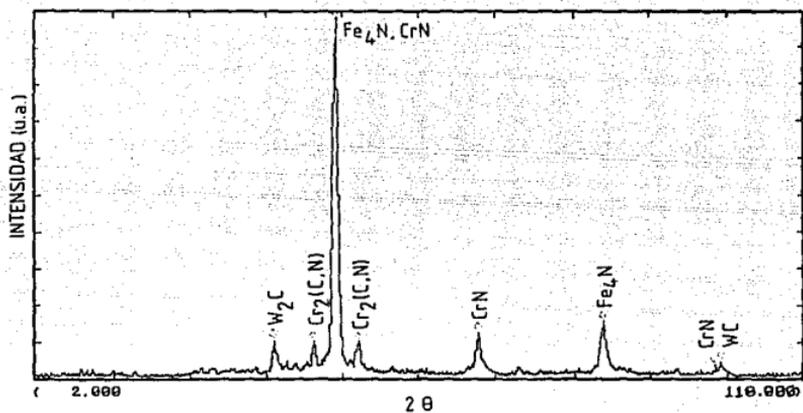


Figura3.56 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 12.5 horas.

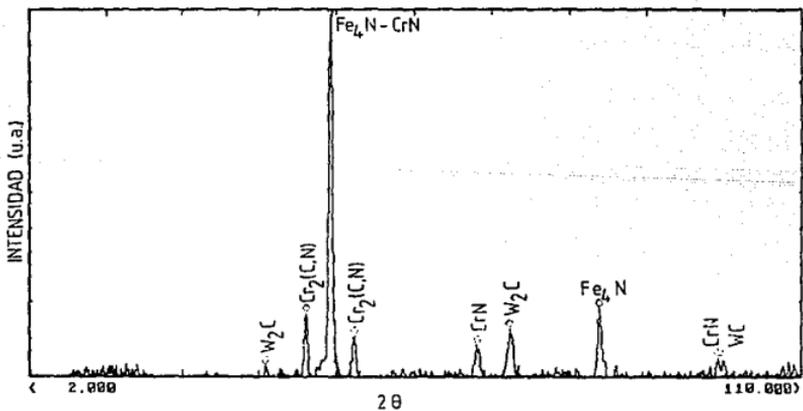


Figura3.57 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 580°C y nitrurada 15 horas.

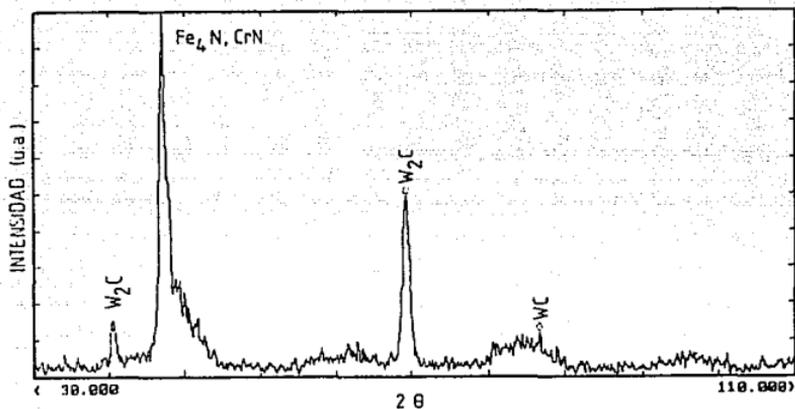


Figura 3.58) Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 550°C y nitrurada 2.5 horas.

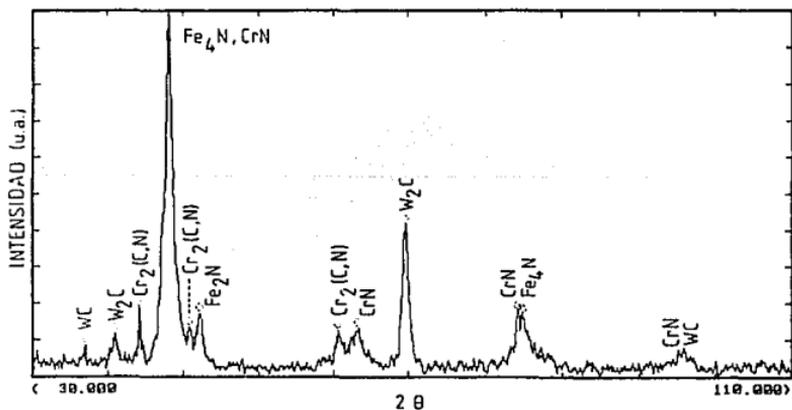


Figura 3.59) Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 550°C y nitrurada 5 horas.

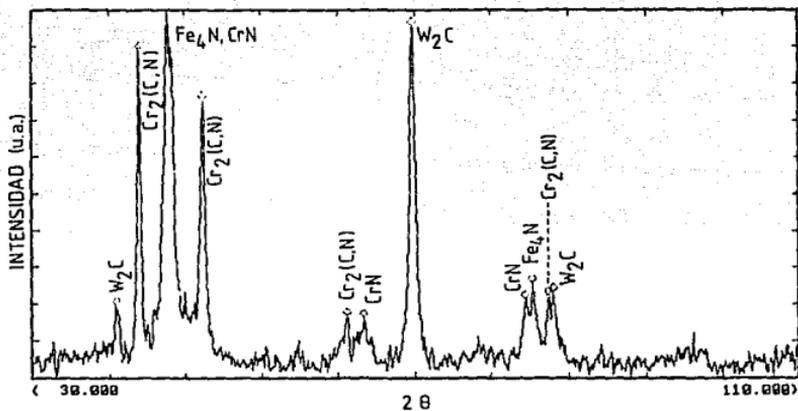


Figura 3.60 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 550°C y nitrada 7.5 horas.

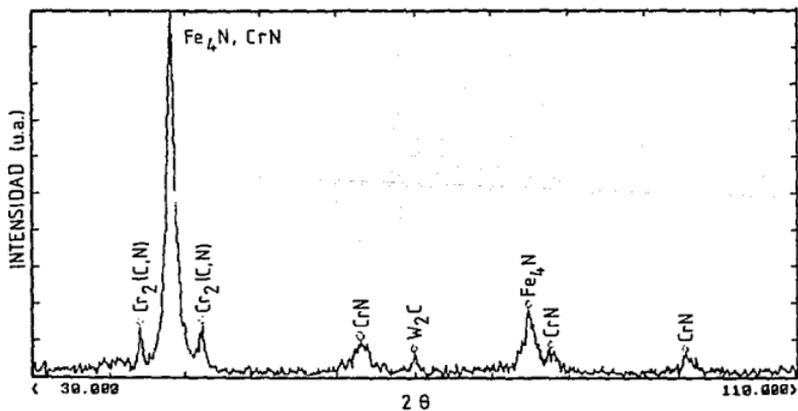


Figura 3.61 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 550°C y nitrada 10 horas.

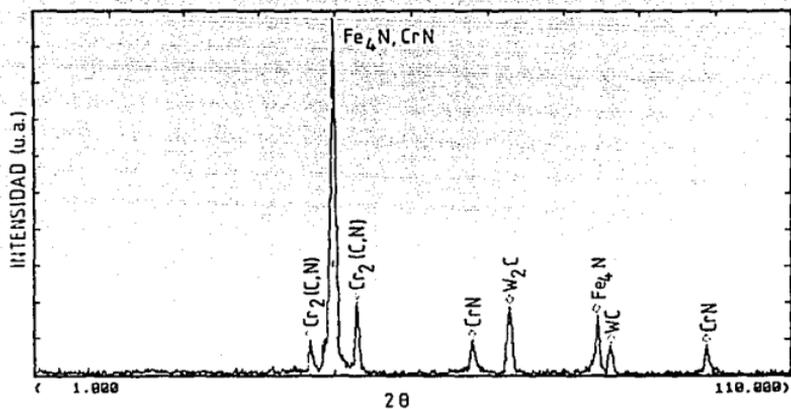


Figura 3.62 Patrón de difracción de rayos X, de la muestra revenida a 550°C y nitrurada 12.5 horas.

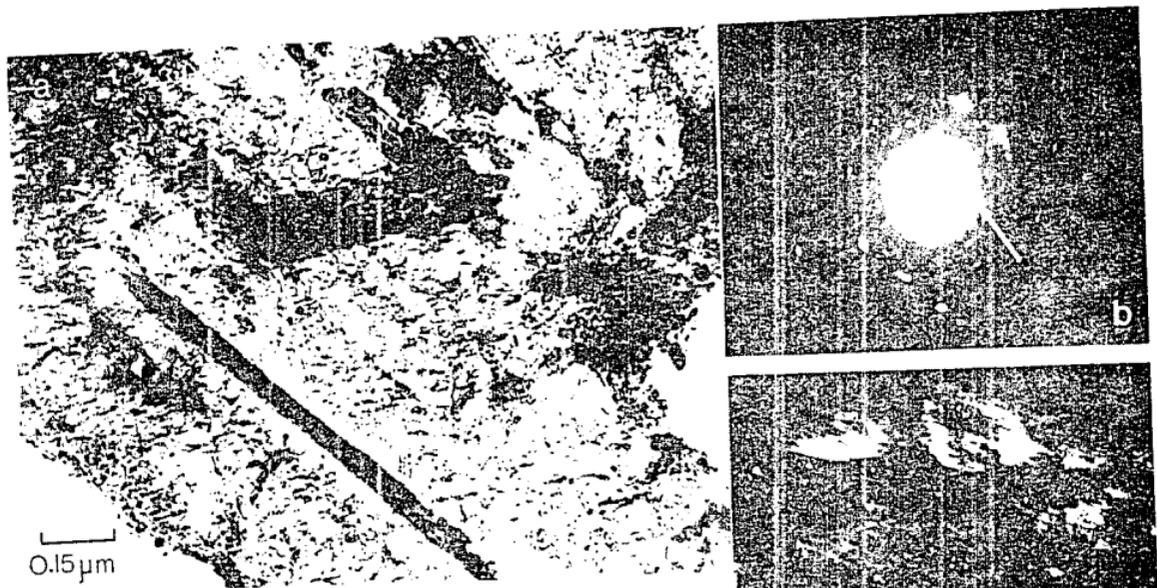


Figura 3.63 Micrografías de transmisión de la muestra nitrurada 2.5 horas, a) imagen de campo claro, b) patrón de difracción y c) imagen de campo oscuro sobre el punto marcado en el patrón de difracción.

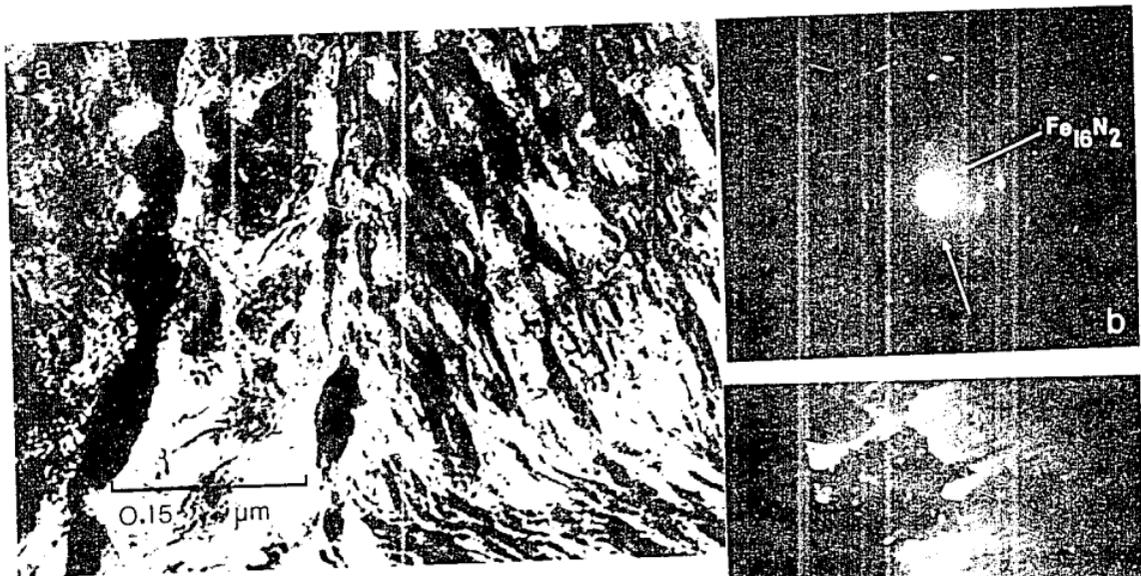


Figura 3.64 Micrografías de transmisión de la muestra nitrurada 5 horas, a) imagen de campo claro, b) patrón de difracción y c) imagen de campo oscuro sobre el punto marcado en el patrón de difracción.



Figura 3.65 Micrografías de transmisión de la muestra nitrada 7.5 horas, a) imagen de campo claro, b) patrón de difracción, c) patrón de difracción sobre un eje de zona y d) imagen de campo oscuro sobre el punto marcado en el patrón de difracción del eje de zona.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

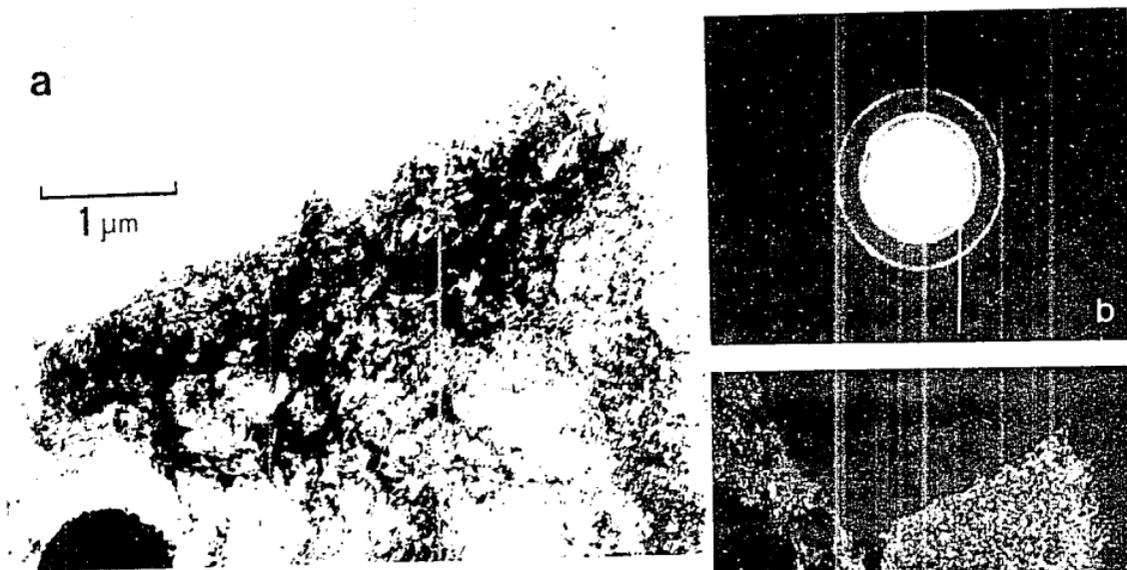


Figura 3.66 Micrografías de transmisión de la muestra nitrurada 10 horas, a). Imágen de campo claro, b). Patrón de difracción y c) Imágen de campo oscuro obtenida sobre la reflexión indicada.

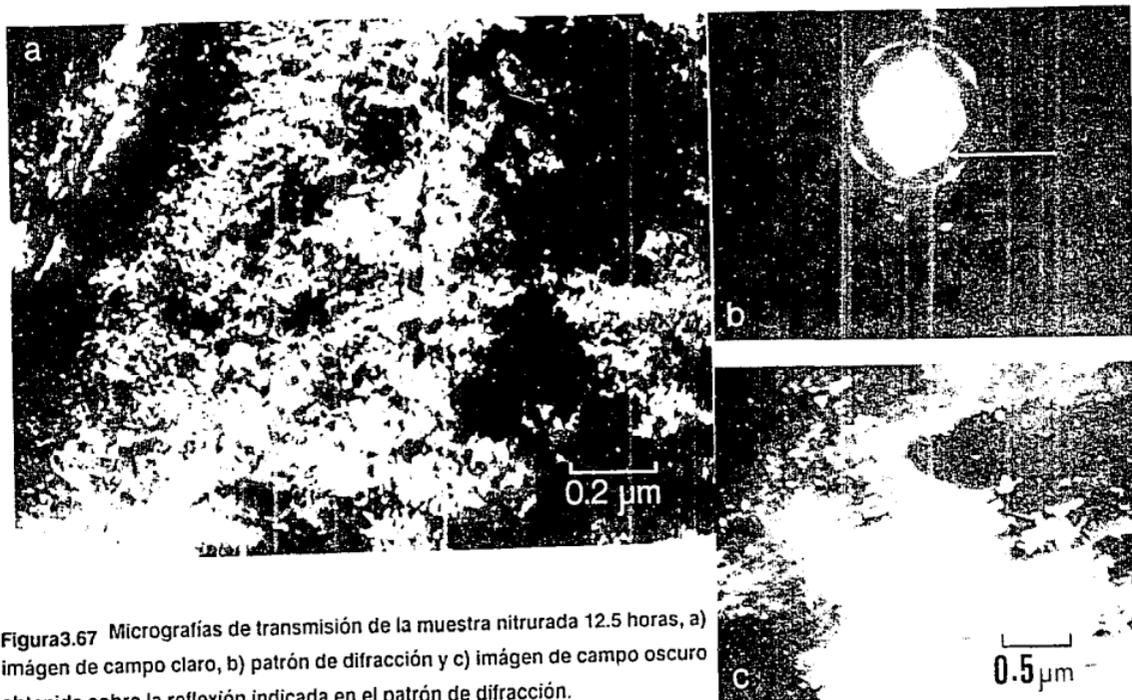


Figura 3.67 Micrografías de transmisión de la muestra nitrurada 12.5 horas, a) imagen de campo claro, b) patrón de difracción y c) imagen de campo oscuro obtenida sobre la reflexión indicada en el patrón de difracción.

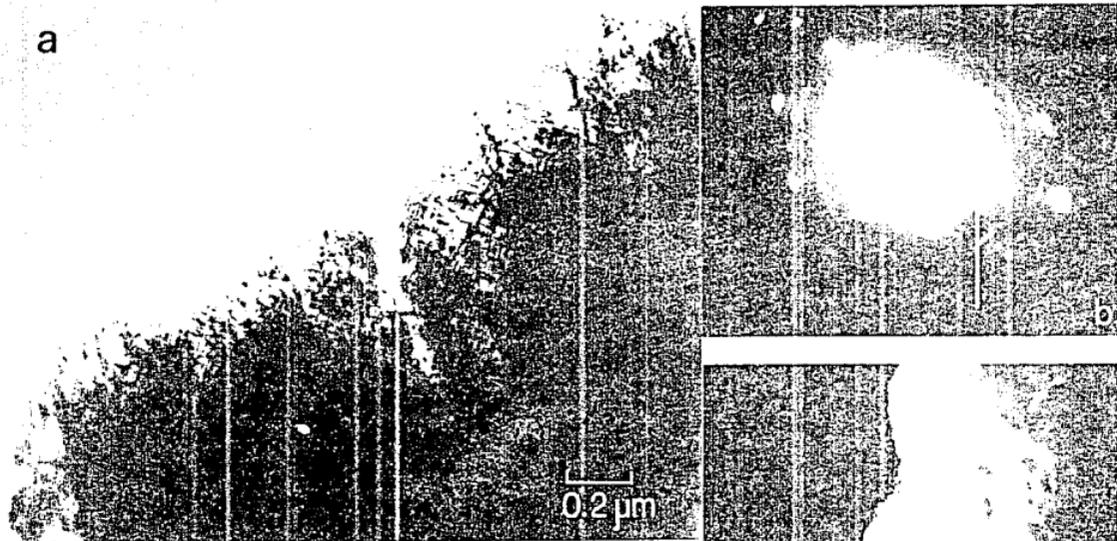


Figura 3.68 Micrografías de transmisión de la muestra nitrada 15 horas, a) imagen de campo claro, b) patrón de difracción y c) imagen de campo oscuro sobre obtenida sobre la porción indicada de los anillos internos del patrón de difracción.