



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“NITRURACIÓN IÓNICA DE UNA FUNDICIÓN  
NODULAR”**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA EN  
MATERIALES (ESPECIALIDAD METÁLICOS)

PRESENTA

**ING. GERARDO MEZA SALAZAR**



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta 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.

# ÍNDICE

<b>CONTENIDO</b>	<b>Página</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>5</b>
<b>LISTA DE TABLAS Y GRAFICAS.....</b>	<b>8</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>9</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>10</b>
<b>I. FUNDICIONES.....</b>	<b>11</b>
1.1. Aleación-ferrosa	
1.2. Definición	
1.3. Propiedades	
1.4. Clasificación	
<b>II. FUNDICIÓN NODULAR.....</b>	<b>19</b>
2.1 Historia	
2.2 Proceso Convencional	
2.3 Fusión y preparación del metal	
2.4 Elementos nocivos	
2.5 Carbono equivalente	
2.6 Propiedades	
2.7 Proceso Sándwich	

<b>III. NITRURACIÓN .....</b>	<b>29</b>
3.1 Historia	
3.2 Procedimiento	
3.3 Difusión en los metales	
3.4 Energía de activación	
3.5 Capa de blanca	
3.6 Capa de difusión	
3.7 Diagrama Hierro-Nitrógeno	
3.8 Influencia de los elementos de aleación	
3.9 Mecanismo del endurecimiento	
3.10 Temperatura de nitruración	
3.11 Características mecánicas	
3.12 Nitruración iónica	
3.13 Definición	
3.14 Mecanismo de transferencia del Nitrógeno	
3.15 Parámetros de control del proceso	
3.16 Plasma	
3.17 Especies activas	
3.18 Generación	
3.19 Descarga gaseosa	
3.20 Características industriales	
3.21 Nitruración iónica en distintos materiales	
<b>IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>52</b>
4.1 Material	
4.2 Equipo de nitruración iónica	
4.3 Experimento	

<b>V.</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>65</b>
	5.1 Caracterización del hierro nodular	
	5.2 Experimento 1	
	5.3 Experimento 2	
	5.4 Experimento 3	
	5.5 Experimento 4	
	5.6 Experimento 5	
<b>VI.</b>	<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>113</b>
<b>VII.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>116</b>
<b>VIII.</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>118</b>

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 Clasificación de las fundiciones de acuerdo a su morfología

Fig. 2 Fundición Blanca, las áreas oscuras corresponden a perlita, las cuales son dendritas de austenita transformada en perlita y la región blanca corresponde a una matriz de cementita

Fig. 3 Fundición Gris, las áreas oscuras corresponden a hilos de grafito y la región blanca corresponde a una matriz de ferrita

Fig. 4 Fundición Maleable, las áreas oscuras corresponden al grafito en forma de rosetas y la región blanca corresponde a una matriz de ferrita

Fig. 5 Fundición Atruchada, el grafito se encuentra en forma intermedia entre hojuelas y nódulos que se encuentran rodeados de una región blanca que corresponde a cementita, mientras se encuentran en una matriz de perlita

Fig. 6 Fundiciones Nodulares con diferente matriz y su resistencia a la tracción

Fig. 7 Amplio crecimiento de la producción del hierro dúctil

Fig. 8 Nódulo de grafito en una matriz ferrítica

Fig. 9 Diagrama Hierro-Carbono

Fig. 10 Energía de activación ( $Q_v$ , )

Fig. 11 Capas nitruradas de un acero SAE4140

Fig. 12 Diagrama Hierro-Nitrógeno

Fig. 13 Mecanismo de transferencia de Nitrógeno

Fig. 14 Zonas de descarga gaseosa

Fig. 15 Barra de Fundición nodular

Fig. 16 Testigos de la Fundición Nodular

Fig. 17 Composición química de la fundición nodular

Fig. 18 Esquema de una cámara de un plasma de baja presión

Fig. 19 Laboratorio de Alto Vacío IFUNAM

Fig. 20 Cámara de Proceso para nitruración iónica

Fig. 21 Medidores de flujo de gas y presión

Fig. 22 Fuente de energía

Fig. 23 Cámara de tratamiento para nitruración iónica

Fig. 24 Preparación de la cámara de tratamiento

Fig. 25 Medidas de cada Testigo (mm)

Fig. 26 Inicio del pulido de la barra de fundición nodular en torno

Fig. 27 Testigo 1, seccionado y encapsulado para su análisis

Fig. 28 EDS del Testigo 1

Fig. 29 Microestructuras del Testigo 1

Fig. 30 Imágenes de la superficie del Testigo 1

Fig 31. Microdureza en su parte interna del Testigo 1

Fig. 32 . Microdureza en la superficie del Testigo 1

Fig 33. Diagrama DRX del Testigo 1

Fig. 34 Configuración del experimento 1

Fig.35 Experimento 1

Fig. 36 Anillo de acero inoxidable

Fig. 37 Portamuestra

Fig. 38 Configuración del experimento 2

Fig. 39 Experimento 2

Fig. 40 Testigo 2

Fig. 41 Imágenes de la superficie en regiones diferentes del Testigo 2

Fig. 42 Posición de la muestra

Fig. 43 Experimento 3

Fig. 44 Curva de Pashen para distintos gases

Fig. 45 Experimento 4

Fig. 46 Testigo 3

Fig. 47 Microestructura del Testigo 3

Fig. 48 EDS del Testigo 3

Fig 49. Difractograma DRX para el Testigo 3

Fig. 50 Experimento 5

Fig. 51 Después de 3 hrs, de exposición durante el experimento 5

Fig. 52 Efectos de imagen del Experimento 5

Fig. 53 Testigo 4 después del experimento

Fig. 54 EDS del Testigo 4 a 10 kev

Fig. 55 EDS del Testigo 4 a 5 kev

Fig. 56 EDS del Testigo 4 a 3 kev

Fig 57 Difractograma DRX para el Testigo 4

## **LISTA DE TABLAS Y GRAFICAS**

Tabla 1. Efecto de algunos elementos aleantes sobre las fundiciones nodulares

Tabla 2. Propiedades de aleaciones hierro-carbono por la ASTM

Tabla 3. Propiedades y especificaciones del hierro dúctil por la ASTM A-395

Tabla 4. Parámetros del proceso del experimento 1

Tabla 5. Parámetros del proceso del experimento 2

Tabla 6. Parámetros del proceso del experimento 3

Tabla 7. Parámetros del proceso del experimento 4

Tabla 8. Parámetros del proceso del experimento 5

Grafica 1. Mediciones de microdureza en el Testigo 1-interna

Grafica 2. Mediciones de microdureza en el Testigo 1-superficie

Grafica 3. Mediciones de microdureza en el Testigo 3-superficie

Grafica 4. Mediciones de microdureza en el Testigo 4-superficie

## INTRODUCCION

En estos tiempos, nos encontramos en un contexto globalizado, donde los sectores industriales como la industria automovilística, aeronáutica, metal-mecánica, biomédica entre otras, dependen, de forma importante, de los tratamientos superficiales y recubrimientos para alcanzar altas prestaciones en multitud de productos frente a fenómenos de corrosión, fricción, desgaste, propiedades ópticas, biocompatibilidad, reactividad química o textura externa. Dado que la región superficial tiene una estructura interna y propiedades diferentes de las que se manifiestan en su volumen, su estudio se realiza considerando la superficie como un ente físico propio. El recubrimiento de materiales es una alternativa prometedora para aumentar la vida útil de las herramientas y otros objetos, dentro de las aplicaciones industriales, teniendo un gran impacto y un enorme potencial tecnológico actualmente.

La investigación realizada en este campo en los laboratorios y centros tecnológicos ha permitido un conocimiento específico de la superficie y el desarrollo de procesos y tecnologías para modificarla. Sin embargo, esta Ingeniería de Superficies no hubiese experimentado una evolución tan importante como la ocurrida en las dos últimas décadas, si no se hubieran podido controlar cuantitativamente los cambios introducidos. Las técnicas de caracterización de la superficie han contribuido a verificar la composición morfológica, microestructura, propiedades mecánicas, físicas y químicas de las capas implantadas o tratamientos realizados sobre la superficie del material.

Los materiales metálicos se utilizan fundamentalmente en condiciones de corrosión o desgaste y por sus propiedades mecánicas, es decir, un incremento en el precio no es rentable económicamente. Una buena opción consiste en modificar la superficie con algún proceso que mejore sus propiedades, permitiendo una sección más resistente al resto del material, la cual garantiza una vida prolongada de servicio. Dentro de las aleaciones se encuentran las fundiciones ferrosas que se basan en hierro-carbono, por lo que este trabajo de investigación se centra en el estudio y caracterización de las propiedades que adquiere un hierro o fundición nodular al ser sometido a un tratamiento termoquímico de Nitruración iónica con el objeto de incrementar su dureza y resistencia al desgaste.

## RESUMEN

Sobre una fundición nodular se realizó un tratamiento termoquímico con la técnica de nitruración iónica, con la formación de un plasma DC, con el objeto de modificar una zona en la superficie del material, a través de la posible formación de compuestos, nitruros de hierro principalmente y así potencializar las propiedades tribológicas de la fundición.

Los ensayos se iniciaron desde él logró de la adecuada descarga iónica hacia las muestras hasta obtener los parámetros de operación eficaces para mantener temperatura, voltaje y presión de trabajo constantes. Por otra parte, también se establecieron tiempos de tratamiento entre los 30 minutos y las 3 horas de trabajo. Las mezclas gaseosas utilizadas fueron de Ar-H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. Se determinó como óptimo un porcentaje de H<sub>2</sub> en la mezcla que no supere el 10%. Las muestras en tratamiento se evaluaron utilizando metalografía óptica, ensayos de microdureza en diversas zonas del material, difracción de rayos x, microscopio de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido.

**Palabras claves;** fundición nodular – nitruración iónica – plasma – nitruros de hierro

## ABSTRACT

On a nodular iron a thermochemical treatment was applied with the formation of DC plasma, in order to change an area on the surface of the material, through compound, iron nitrides mainly performed and thus potentiate tribological properties of the casting.

Assays were initiated from the suitable ionic discharge to the samples to obtain the parameters of operation to maintain effective temperature, voltage and constant working pressure. Moreover, treatment times between 30 minutes and 3 hours of work were also established. Gas mixtures used were of Ar-H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. Was determined as a percentage of optimal H<sub>2</sub> in the mixture does not exceed 10 %. The treated samples were evaluated using optical metallography, microhardness testing in various parts of the material, x -ray diffraction, atomic force microscopy and scanning electron microscopy.

**Keywords;** nodular cast iron - nitriding - plasma - iron nitrides

## **I. FUNDICIONES**

### **1.1 Aleaciones Ferrosas**

Para entender el estudio de las aleaciones ferrosas denominadas como fundiciones, es necesario conocer que su preparación es por medio de la fusión conjunta de sus componentes, lo cual permite definir las como una mezcla homogénea donde predominan las propiedades metálicas, que está compuesta de dos o más elementos, de los cuales, al menos uno es metal. Su composición presenta, a un componente en mayor proporción y sus aleantes suelen hallarse en menores proporciones fundiendo a una temperatura aproximada de 1400 °C y menores. Dentro de las clasificaciones de estas aleaciones tenemos a las ferrosas que se basan en aleaciones de hierro y carbono, se clasifican en aceros que tienen un contenido de carbono menor que 2% en peso, mientras que las fundiciones son aquellas que tienen entre 2 y 4% en peso de carbono. La importancia del uso de las aleaciones ferrosas se debe a tres factores: (1) en la corteza de la tierra abundan los minerales de hierro, (2) tanto los aceros como las fundiciones se fabrican mediante técnicas de conformación relativamente económicas y (3) tienen la versatilidad de adaptarse para tener una variedad en sus propiedades físicas y mecánicas. Un inconveniente que presentan estas aleaciones es la facilidad a la corrosión. [5]

### **1.2 Definición**

Una fundición la definimos como una aleación de hierro-carbono y comúnmente silicio que generalmente contiene manganeso, fósforo, azufre y otros elementos. Son de mayor contenido de carbono del (2 al 4 %) que los aceros, su forma definitiva la adquiere por colada principalmente y funden a temperaturas más bajas. Por ese motivo se moldean con tanta facilidad. Al ser alto el contenido de carbono no le permite disolverse totalmente en la matriz por lo cual forma precipitados de diferentes morfologías y tamaños en la microestructura que dependen de la composición, temperatura y velocidad de enfriamiento.

### **1.3 Propiedades**

Las fundiciones con grafito libre, usualmente ligadas a velocidades de enfriamiento bajas, tienen un extenso campo de aplicación. A pesar del avance relativo de otros materiales, algunas fundiciones han continuado ampliando su espectro de aplicaciones debido al mejoramiento de las propiedades mecánicas, la facilidad de obtención y el bajo costo en

relación con materiales tradicionales como los aceros, especialmente respecto a los aceros aleados.

El grafito libre otorga a las fundiciones propiedades tales como alta conductividad térmica, amortiguación de las vibraciones mecánicas, etc. La principal desventaja es que, por constituir el grafito una fase de resistencia mecánica nula, su presencia puede asemejarse a la de fisuras o huecos distribuidos por toda la pieza. Esto se traduce en una menor resistencia mecánica. El grafito libre se puede presentar en varias morfologías: laminar, esferoidal o intermedia. Tradicionalmente la producción de hierro fundido estaba constituida por la fundición gris con grafito laminar. Sin embargo, a partir de mediados del siglo XX se logró obtener tecnológicamente la morfología nodular. De esta forma pudo alcanzarse una mayor resistencia mecánica y ductibilidad, debido a que esta morfología reduce el efecto de entalla de la fase grafito. Este tipo de fundición se llama fundición nodular, esferoidal o fundición dúctil.

El control de la morfología del grafito y del tamaño de célula, unido a la posibilidad de adecuar convenientemente la microestructura de la matriz mediante tratamientos térmicos, ha permitido un constante crecimiento de las aplicaciones industriales de las fundiciones, llegando a sustituir a los aceros aleados de distintos tipos, fundidos y forjados. El contenido de otros elementos químicos especialmente añadidos o en cantidades suficientes para modificar apreciablemente su estructura o características físicas y mecánicas, entonces reciben el nombre de fundiciones aleadas. Su principal empleo se encuentra la fabricación de piezas, y tienen innumerables ventajas que a continuación se enlistan:

- Las piezas fundidas son más fáciles de maquinar que los aceros y realizan su fusión a temperaturas relativamente bajas, siendo menores que las correspondientes a los aceros.
- Se pueden fabricar piezas de diferente tamaño y complejidad, que se pueden obtener con gran precisión de formas y medidas, siendo además en ellas mucho menos frecuentes la aparición de zonas porosas que en las piezas fabricadas con acero fundido.

- Para numerosos elementos de motores, maquinaria, etc., son suficientes las características mecánicas que poseen las fundiciones

Su fabricación exige menos precauciones que a la del acero y sin necesidad de conocimientos técnicos muy especializados, se llegan a obtener fundiciones con características muy aceptables para numerosas aplicaciones.

#### **1.4 Clasificación**

Debido a la gran variedad de los factores que se deben tener presentes para la clasificación y selección de las fundiciones, se presenta una clasificación de acuerdo a la morfología de los precipitados de grafito en su microestructura, las cuales se componen de acuerdo a la forma en que se encuentra presente el carbono y del tratamiento térmico aplicado, fig. 1. [3]

- A. Fundición Blanca
- B. Fundición Gris
- C. Fundición Maleable
- D. Fundición Atruchada
- E. Fundiciones Aleadas
- F. Fundición nodular

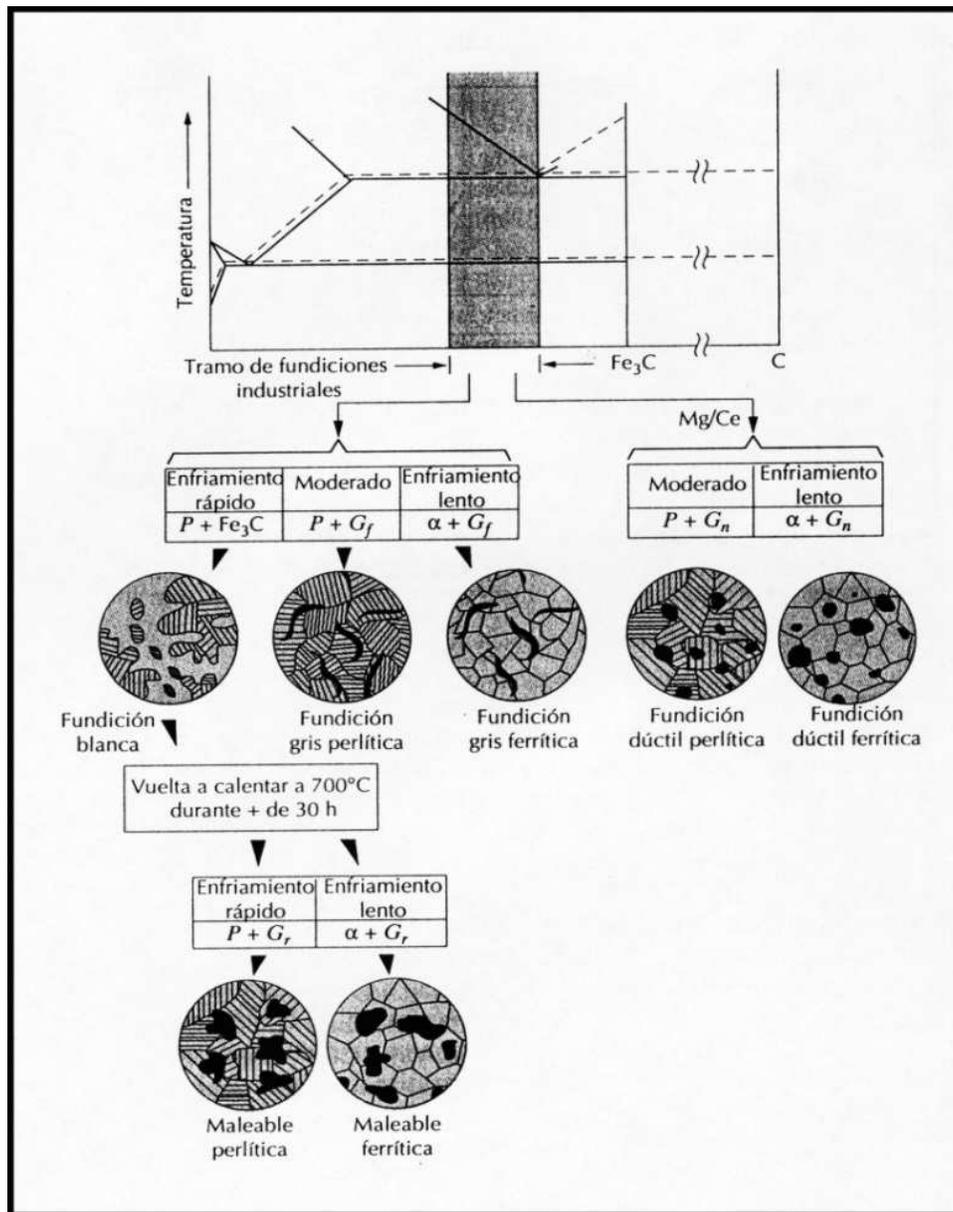


Fig. 1 Clasificación de las fundiciones de acuerdo a su morfología [3]

### A. Fundición Blanca

Esta fundición está formada de una matriz de perlita o de perlita-cementita. Tiene una composición alrededor de: C 1.8 a 3.2% en peso, Si hasta 1.9%, Mn 0.8%, P 0.2%, S 0.8%. Se forma al enfriar rápidamente desde el estado líquido, durante el enfriamiento la austenita solidifica a partir de la aleación fundida en forma de dendritas. Se distinguen por

que al fracturarse presenta un color blanco brillante. Si la velocidad de extracción de calor durante el paso del líquido a sólido es alta, a raíz de un enfriamiento rápido, la solidificación del material se completa con la formación de un eutéctico ( $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$ ) llamado Ledeburita, fig. 2.

Se caracteriza por su color blanco en la fractura y por ser bastante dura y resistente al desgaste y por la cantidad de cementita, sin embargo, es extremadamente frágil y difícil de mecanizar. Es usada en casos en que la resistencia al desgaste es lo más importante y la aplicación a la cual está destinada no requiere buena ductilidad ni maleabilidad como es el caso de las camisas para mezcladoras de cemento, bolas de molienda para minerales, camisas interiores de las hormigoneras, etc.

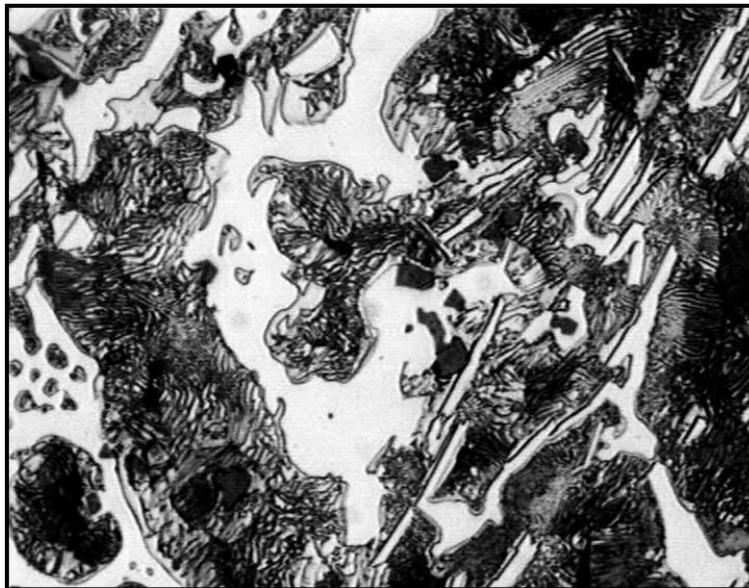


Fig. 2 Fundición Blanca, las área oscuras corresponden a perlita, las cuales son dendritas de austenita transformada en perlita y la región blanca corresponde a una matriz de cementita [6]

### **B. Fundición Gris**

Esta fundición está formada de una matriz de ferrita, ferrita-perlita o perlita, además de una combinación en la matriz en forma de hojuelas de grafito. Tiene una composición alrededor de; 2.9 a 3.8% en peso de C y de 2 a 3% en peso de Si, y la microestructura de la matriz depende de la velocidad de enfriamiento y la composición. El hierro gris es

uno de los materiales ferrosos más empleados y su nombre se debe a la apariencia de su superficie al romperse. Además amortiguan de forma óptima las vibraciones y en un mayor grado que los aceros, por lo que en sistemas de transmisión de potencia y mecanismos son muy utilizadas, a su temperatura de colada presenta mucha fluidez por lo que permite moldear piezas de formas complejas.

Es uno de los materiales metálicos más baratos. Se utiliza en bloque de motores, tambores de freno, cilindros y pistones de motores. Desde un punto de vista mecánico, las fundiciones grises son frágiles y poco resistentes a la tracción, su resistencia y ductilidad a los esfuerzos de compresión son mayores. Su dureza alcanza entre los 180 y 253 HB, su maquinado es de mayor facilidad que con las fundiciones blancas y el costo de producción es muy bajo. La desventaja de esta fundición, es que no es tenaz debido a la fragilidad y poco resistente a la tracción, fig. 3.



Fig. 3 Fundición Gris, las áreas oscuras corresponden a hilos de grafito y la región blanca corresponde a una matriz de ferrita [6]

### C. Fundición Maleable

Esta fundición apareció con el afán de ablandar la fundición blanca y convertirla en un material tenaz como resultado de someter una fundición blanca a un tratamiento térmico de recocido que implica lo siguiente; la descarburación de la superficie con lo que resulta una disminución considerable de cementita que, al descomponerse, da lugar al grafito en forma de racimos o rosetas dentro de una matriz ferrítica o perlítica, de modo similar a la de la fundición esferoidal. La fundición blanca permanece en tratamiento usualmente de 24 a 72 horas aproximadamente a 1000°C, lo que encarece considerablemente el proceso, fig. 4. La fundición maleable se emplea en tubos de dirección y engranajes de transmisión, muelles tubulares y partes de válvulas, también se utiliza como accesorio para cañerías, transmisión y conducción de líquidos y gases, piezas pequeñas, o piezas de bajo espesor. Sus características son; una alta resistencia, una apreciable ductilidad y además una adecuada maleabilidad y una dureza que alcanza los 176 BHN.

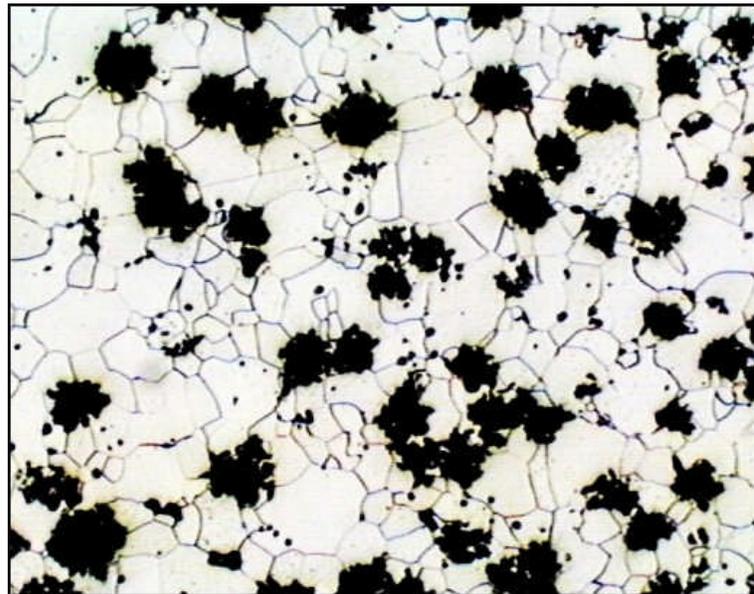


Fig. 4 Fundición Maleable, las áreas oscuras corresponden al grafito en forma de rosetas y la región blanca corresponde a una matriz de ferrita [6]

#### **D. Fundición Atruchada**

Esta fundición solidifica a velocidades intermedias entre blanca y gris contendrá en su estructura grafito y cementita la cual presenta una microestructura de regiones claras de cementita que se encuentran rodeadas por perlita y su morfología presenta un intermedio entre hojuelas y nódulos, fig. 5.



Fig. 5 Fundición Atruchada, el grafito se encuentra en forma intermedia entre hojuelas y nódulos que se encuentran rodeados de una región blanca que corresponde a cementita, mientras se encuentran en una matriz de perlita [6]

#### **E. Fundiciones Aleadas**

En estas fundiciones están presentes uno o más elementos de aleación en cantidades suficientes para mejorar las propiedades físicas o mecánicas de las fundiciones ordinarias. Los elementos que normalmente encontramos en éstas son el silicio, manganeso, fósforo y azufre, que no se consideran como elementos de aleación. Los elementos de aleación se adicionan a las fundiciones ordinarias para darles alguna

propiedad especial, tal como resistencia a la corrosión, al desgaste o al calor, o para mejorar sus propiedades mecánicas. La mayoría de los elementos de aleación adicionados a las fundiciones aceleran o retardan la grafitización, y ésta es una de las principales razones de su empleo. Los elementos de aleación más utilizados para las fundiciones son el cromo, cobre, molibdeno, níquel y vanadio. De forma general, se pueden clasificar las fundiciones aleadas en dos grupos; un primer grupo de Fundiciones de baja y media aleación, que se caracterizan por tener pequeñas cantidades de Ni, Cr, Mo y Cu, que generalmente están en porcentajes inferiores a 5% y el segundo grupo de Fundiciones de alta aleación donde encontramos más de un 5% de elemento aleado.

#### **F. Fundición Nodular**

Dentro de estos dos grupos en el que contienen elementos especiales, encontramos a la fundición nodular que describiremos detalladamente en el siguiente capítulo.

## **II. FUNDICIÓN NODULAR**

En años recientes el uso de la fundición nodular o dúctil ha crecido rápidamente, por el uso potencial de este material como resultado de un amplio rango de propiedades que ofrece; surge principalmente a través de la modificación de la fundición gris. Su característica microestructural más importante y distintiva se debe a la presencia de nódulos de grafito en lugar de las hojuelas propias de la fundición gris, lo cual permite reducir el efecto de agrietamiento cuando el material es sometido a cargas cíclicas, y por lo tanto, aumenta su resistencia a la fatiga, debido a que los nódulos actúan como arrestadores de grietas.

Desde su introducción comercial ha sido una alternativa, en cuanto a costo de fabricación, porque ha permitido diseñar una combinación de versatilidad y propiedades como ningún otro hierro, en cada campo de la ingeniería, siendo competitivo con algunos aceros en la fabricación de componentes, Fig.6. Durante la conversión de fundición gris a dúctil ha permitido explorar dos rutas alternativas para mejorar el valor del componente fundido: la reducción significativa de peso y su rediseño para obtener una alta calidad y un alto rendimiento a un menor costo. Una aplicación del hierro dúctil se encuentra en la

fabricación de diversos componentes en la industria automotriz para la construcción de diferentes piezas como; ejes, discos para frenos, cardanes, bielas para motores, esto debido al amplio rango de propiedades mecánicas relacionadas con la microestructura de la matriz y con las características de los nódulos de grafito presentes en el hierro.

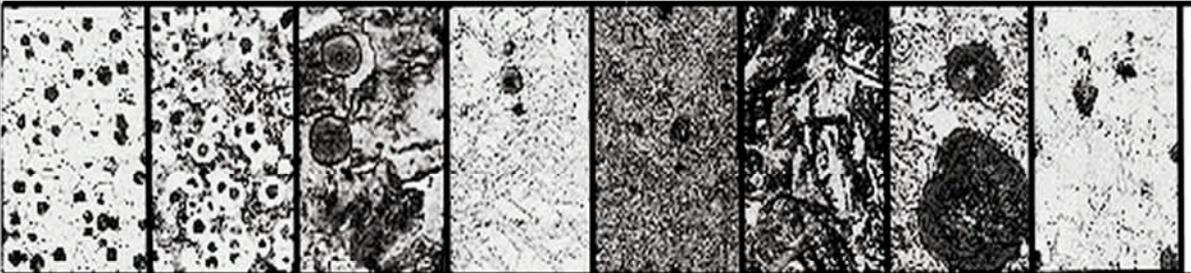
Matriz							
Ferrítico Grado 5	Ferrítico-perlítica Grado 3	Perlítico Grado 1	Martensítico (Con retenido austenita)	Templado Martensítico	ADI Grado 150	ADI Grado 230	Austenítico
60.000 psi (414 MPa)	80.000 psi (552 MPa)	100.000 psi (690 MPa)	NA *	115.000 psi (793 MPa)	150.000 psi (1.050 MPa)	230.000 psi (1.600 MPa)	45.000 psi (310 MPa)
							
* Aproximado de resistencia a la tracción de 87.000 psi (600 MPa) duro, frágil. (Tenga en cuenta que los aumentos son diferentes.)							

Fig. 6 Fundiciones Nodulares con diferente matriz y su resistencia a la tracción [43]

## 2.1 Historia

En 1943 en el laboratorio de la Internacional Nickel Company (INCO) a cargo del investigador Keith Dwight Millis, se realizó una adición de magnesio a un hierro fundido gris y la sorpresa fue encontrar que las piezas fundidas solidificadas no contenían grafito en forma de escamas, pero si, casi perfectas esferas de grafito y es así como nace oficialmente la fundición nodular. Posteriormente, durante la Conferencia Anual de la Sociedad Americana de Fundidores, (American Foundry Society) 1948, se anuncia un nuevo material de ingeniería para su desarrollo y comercialización. Posteriormente, la INCO, titular de la patente, presentó la literatura técnica mediante la realización de seminarios a diseñadores e ingenieros para dar a conocer las propiedades y los beneficios de la fundición nodular, de manera que su uso se incrementó dramáticamente durante los años cincuenta y principios de los sesenta y su conocimiento continúa creciendo, fig. 7. [1]

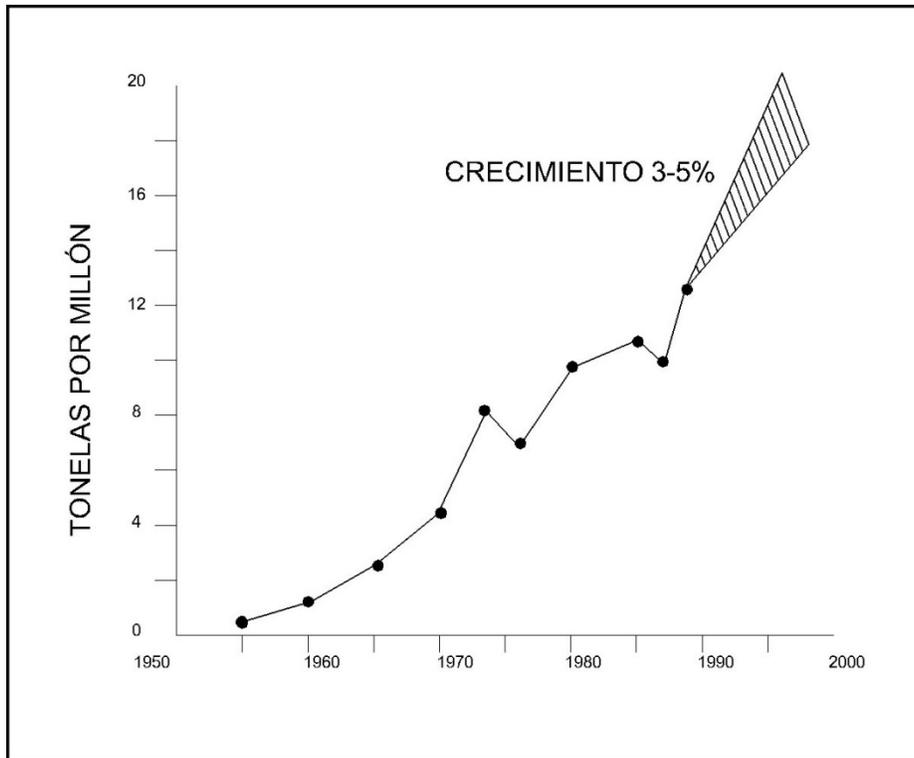


Fig. 7 Amplio crecimiento de la producción del hierro dúctil [43]

## 2.2 Proceso de fabricación

La fundición nodular o dúctil se produce en hornos, con la fusión de arrabio y chatarra mezclados con coque a través de un tratamiento del metal en estado líquido, con una composición similar a la utilizada para la fabricación de hierro gris. Dicho tratamiento consiste en añadir pequeñas cantidades de elementos de aleación que promuevan el crecimiento de precipitados de grafito en forma esférica, una microestructura totalmente diferente. Para esto se deben tomar en cuenta los siguientes factores: 1) el potencial de nucleación del estado líquido, 2) su composición química y 3) la velocidad de enfriamiento. Las dos primeras determinan el potencial de grafitización y para controlarlas se utilizan inoculantes y grafitizantes, mientras que la velocidad de enfriamiento es responsable junto con

el contenido de silicio (Si) de la solidificación de la microestructura resultante, así como el conjunto característico de propiedades mecánicas.

### **2.3 Fusión y preparación del metal**

En la etapa de fusión, la constitución del líquido se ve afectada por una serie de variables en la fabricación de piezas vaciadas, donde los mejores resultados se obtienen con porcentajes de carbono y de silicio superiores a los que generalmente se suelen emplear para las fundiciones ordinarias. El carbono se encuentra entre 3.5% y 4.6% en peso y de silicio entre 3% y 4%, y se recomiendan valores más altos para piezas delgadas y valores bajos para piezas gruesas. La influencia e importancia de diversos factores, se describe a continuación:

- 1) Potencial de nucleación del estado líquido se requiere; para crear una microestructura con grafito esferoidal y para su elaboración se siguen los siguientes pasos;
  - Desulfuración: si el azufre se halla cantidades importantes en la fundición puede provocar la presencia de compuestos indeseables, además de la alta reactividad que presentan los elementos nodulizantes con el azufre, formando compuestos de tipo sulfuros, por lo cual, si no se controlan los niveles de azufre, puede consumir cantidades excesivas de magnesio y cerio, los cuales forman ( $MgS$ ,  $CeS$ ), lo que inhibe el efecto nodulizante de dichos elementos. Por lo tanto, se recomienda una fusión de materiales con baja carga de azufre.
  - Nodularización: La adición necesaria a la fundición líquida, de magnesio o de otros elementos alcalinos o alcalinotérreos, que por sus propiedades actúan como energéticos desoxidantes, desulfurantes y estabilizadores de carburos, altera los normales mecanismos de solidificación de la fundición, provocando la separación del grafito en forma nodular. También pueden usarse cerio o lantano, logrando prácticamente el mismo efecto, el magnesio es responsable de provocar un subenfriamiento durante la solidificación eutéctica por lo que se requiere una mayor cantidad de silicio en la fundición. La microestructura de estas fundiciones en bruto suele estar constituidas por esferoides de grafito.

- Atenuación: es decir la evaporación gradual y no violenta u oxidación del magnesio, también debe ser controlada. Si no se vacía al hierro en los minutos siguientes después de la nodularización, el hierro se convierte en fundición gris.
- Inoculación: después de la nodulización, es necesario hacer la inoculación, operación que consiste en agregar partículas de una ferroaleación (FeSi) al 75% al chorro metálico, mientras se vierte el metal en los moldes. Esta aleación crea sitios de nucleación a partir de los cuales el grafito comienza a precipitar y formar nódulos, fig. 8. Las inclusiones y las partículas del agente inoculante generan los sitios principales en donde se forman los núcleos de crecimiento para la formación de las células eutécticas. La inoculación también previene la formación de carburos, incrementando los contenidos de ferrita.

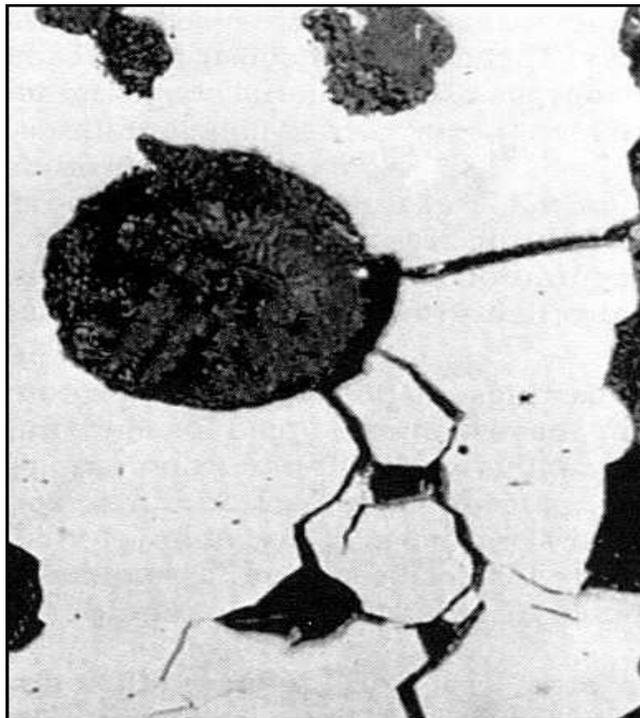


Fig. 8 Nódulo de grafito en una matriz ferrítica [43]

- 2) La composición química; de la fundición nodular debe ser preparada a partir de metal fundido de composición química similar a la de una fundición gris, tomando en cuenta el efecto de los elementos aleantes, reportados en la tabla 1.

Tabla 1. Efecto de algunos elementos aleantes sobre las fundiciones nodulares [7]

ELEMENTO	EFEECTO
1. Carbono	Una proporción forma precipitados de grafito, mientras que el resto se disuelve en las fases presentes o forma carburos estables con los elementos aleantes presentes
2. Silicio	Elemento grafitizante, alfégeno, formador de ferrita y grafito
3. Manganeso	Aumenta la resistencia mecánica al estabilizar la fase perlítica y disminuye la actividad del carbono incrementando su solubilidad en el baño.
4. Fósforo	Contenidos mayores al 0.1% provocan fragilidad debido a la precipitación de la fase esteadita ( $Fe_3P$ ) en los límites de grano
5. Azufre	Se debe mantener en niveles menores a 0.015% para evitar pérdidas de nodulizantes
6. Cromo	Actúa en contra de la grafitización y forma carburos
7. Molibdeno	Se adiciona para aumentar la dureza, formando perlita
8. Níquel	Se emplea para favorecer la grafitización y favorece la formación de la fase perlita
9. Aluminio	Contenidos mayores a 0.13%, afectan la esfericidad de los nódulos
10. Cobre	Es un elemento perlitizante
11. Estaño	Cambia la forma del grafito nodular a laminar y estabiliza la perlita
12. Calcio	En cantidades moderadas ayudan a la precipitación de nódulos, en exceso, provoca irregularidades en los nódulos y forma carburo
13. Boro	Elemento dañino que provoca irregularidades en los nódulos
14. Oxígeno	Consumo magnesio formando ( $MgO$ ), lo cual provoca pérdida de nodulizante
15. Hidrógeno	Provoca porosidad

- 3) La velocidad de enfriamiento de las fundiciones con 4.3% en peso de carbono enfriadas rápidamente solidifican siguiendo el diagrama metaestable hierro-carburo de hierro ( $Fe_3C$ ). Éstas pasan a enfriarse desde su estado líquido y comenzarán a solidificar a una temperatura eutéctica ( $1148^{\circ}C$ ) formando una microestructura, característica de una fundición blanca, de Austenita-Carburo de hierro conocida como Ledeburita. Si el enfriamiento es lo suficientemente lento, de la misma aleación comenzará una solidificación a una temperatura eutéctica de ( $1154^{\circ}C$ ), siguiendo el diagrama estable de Hierro-Grafito, fig. 9.
- 4) La microestructura resultante será una combinación de carbono en forma de Grafito-Austenita con 2 % en peso de carbono. Generalmente, una fundición eutéctica solidificará siguiendo el diagrama metaestable, debido a la cinética de formación del ( $Fe_3C$ ) y su afinidad entre sus constituyentes. La forma en la que el grafito solidifica puede ser alterada radicalmente mediante adiciones de magnesio

o cerio. Estos elementos “envenenan” el crecimiento preferencial del grafito favoreciendo un crecimiento isotrópico, teniendo como resultado nódulos de grafito.

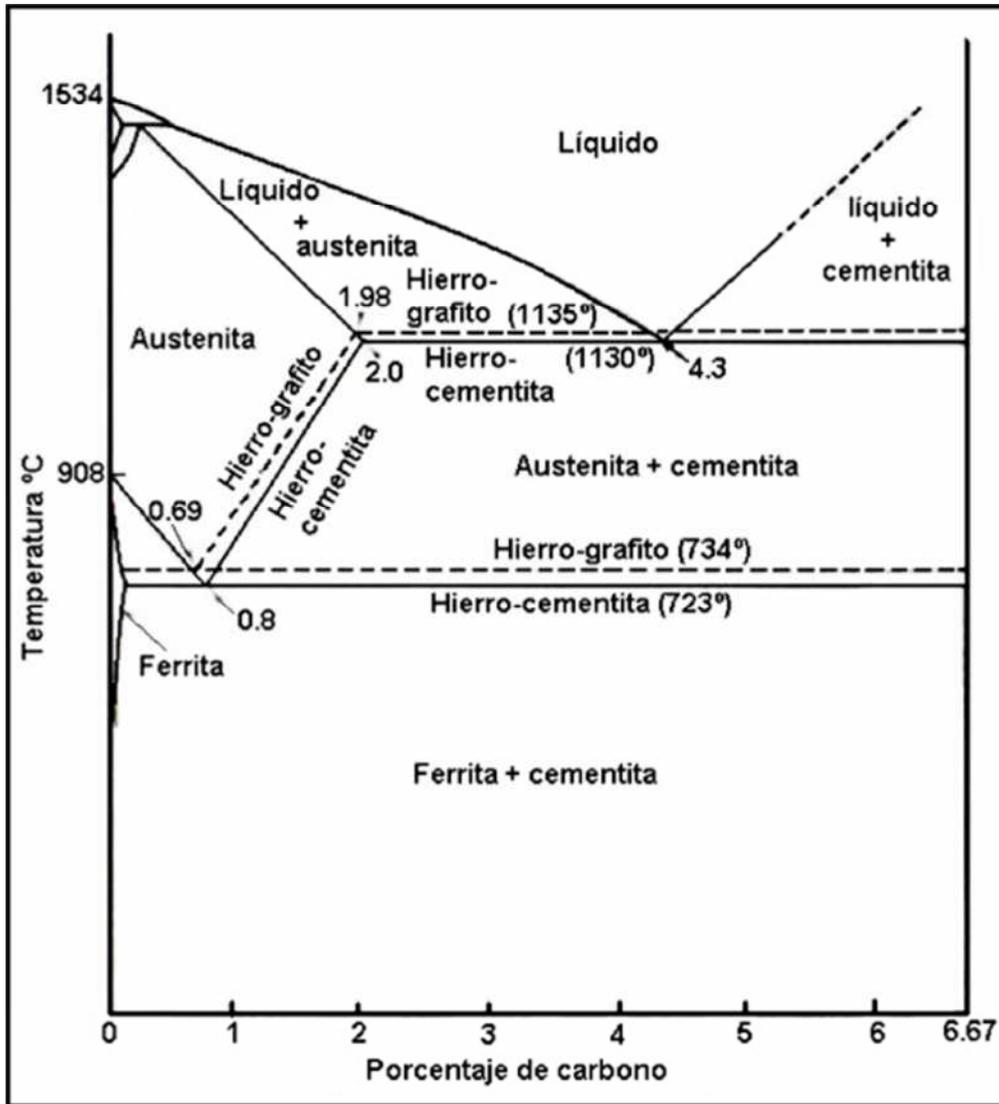


Fig. 9 Diagrama Hierro-Carbono [6]

#### 2.4 Elementos nocivos

A pesar de que el magnesio y el cerio son los agentes nodulizantes más utilizados en la fabricación de la fundición nodular, (el más económico corresponde al magnesio, y por lo

tanto, el más empleado en la industria en forma de ferroaleación), el cerio es útil para controlar los efectos negativos que tienen ciertos elementos en pequeñas cantidades.

Durante el proceso de fundición existen ciertos elementos de los cuales se debe tener un estricto control, ya que impiden la formación de grafito nodular. Estos elementos deben mantenerse en cantidades mínimas. Los niveles deben mantenerse en; arsénico <0.09%, bismuto <0.002%, titanio <0.04%, así como evitar al máximo la presencia de antimonio, selenio y telurio, los cuales forman parte del grupo de elementos nocivos para la microestructura de la fundición nodular.

## **2.5 Carbono equivalente**

Existe una relación de carbono y silicio conocida como carbono equivalente. Esta relación demuestra que el silicio y el fósforo afectan en gran medida a la cantidad de carbono necesaria para alcanzar la transformación eutéctica. Esta relación se calcula de la siguiente forma;

$$CE = \%C + \frac{1}{3}(\%Si + \%P)$$

Según el diagrama Fe-Fe<sub>3</sub>C generalmente, una aleación de hierro dúctil con una CE= 4.3 solidifica de manera eutéctica (es decir de líquido a sólido directamente). Las fundiciones de hierro hiper-eutécticas tienen un mayor valor de CE mayor a 4.3, mientras que en las hipo-eutécticas es menor a 4.3.

## **2.6 Propiedades**

La fundición nodular tiene un punto de fusión más bajo que cualquier otra aleación hierro-carbono, por ser una composición siempre muy próxima a la eutéctica. Dentro de sus propiedades notables, está su alta resistencia al desgaste, que es de gran importancia para la fabricación de elementos de maquinaria. Además, la presencia de grafito sirve también para mejorar la maquinabilidad que puede considerarse similar a la fundición gris y es también mucho mejor que la del acero para el mismo nivel de dureza, así como también ciertas propiedades se ven afectadas por la forma, tamaño y distribución de las fases presentes. En la tabla 2 se observan algunas propiedades listadas de acuerdo a las especificaciones de la ASTM de algunas aleaciones hierro-carbono, mientras en la tabla

3, se presentan las propiedades y especificaciones de la ASTM A-395 para una fundición nodular. [31]

	<b>Ductile Iron ASTM A395</b>	<b>Cast Iron ASTM A48 Class 25</b>	<b>Malleable ASTM A47 Grade 32510</b>	<b>Cast Steel ASTM A216 Grade WCB</b>
Tensile Strength, Min. psi	60,000	25,000	50,000	70,000
Yield Strength, Min. psi	40,000	*	32,500	36,000
Elongation, Min. in 2"	18%	*	10%	22%

\*Cast iron shows no true yield strength and negligible elongation. Therefore, no values are listed for these specifications.

Tabla 2. Propiedades de aleaciones hierro-carbono por la ASTM [44]

<b>Chemical Composition</b>	
Total carbon	3% min.
Silicon	2.75% max.
Phosphorous	0.08% max.
<b>Mechanical Properties</b>	
Tensile Strength, psi (MPa)	60,000 min. (414 min.)
Yield Strength, psi (MPa)	40,000 min. (276 min.)
Elongation, in 2"	18% min.
Hardness, Brinell	143-187
Impact Strength, Charpy unnotched, ft.-lbs. (joules)	60-115 (81.5-156)
<b>Physical Properties</b>	
Specific Gravity	7.1
Density, g/cm <sup>3</sup>	6.8 a 7.4
Thermal Conductivity, CGS	0.0825
Coefficient of Thermal Expansion, Mean 68°-392°F., in./in./°F. (cm/cm/°C.)	6.8 x 10 <sup>-6</sup> (12.3 x 10 <sup>-6</sup> )

Tabla 3. Propiedades y especificaciones del hierro dúctil por la ASTM A-395 [44]

## 2.7 Proceso Sándwich

Una unidad de fusión más utilizada para la producción de la fundición nodular a nivel industrial, es el horno de inducción ya que presenta varias ventajas que favorecen a la etapa de fusión y obtención del metal base. Dichas ventajas consisten en cortos tiempos de fusión, agitación constante del baño, bajo costo de instalación y un moderado consumo de energía. Además, en el horno de inducción se evitan los contenidos de azufre en el metal, en este caso la única consideración que se toma en cuenta es el material refractario. Es común el uso de refractarios básicos en esta etapa, debido a la facilidad que ofrecen al fundir chatarra y mantener los contenidos de azufre bajos a diferencia de los refractarios ácidos, que ofrecen la única ventaja de una buena recuperación de Silicio. Este proceso consiste en vaciar el metal preparado del horno, dentro de una olla especialmente diseñada que cuenta con un compartimiento en el fondo, para colocar una ferroaleación de magnesio. Dicha ferroaleación se tapa con una capa de acero para evitar el contacto directo del magnesio con el hierro fundido y minimizar la violencia de la reacción. La cantidad adecuada para la capa de acero es variable según la cantidad de metal a tratar, por ello es confiable utilizar de un 2 a 3% de la carga total.

Finalmente, se vierte el hierro líquido dentro de los moldes y el tiempo de desmolde es otro factor clave para el control de las características microestructurales finales de la fundición. Los mecanismos de solidificación, precipitación y difusión dependen, en gran medida, del tiempo de desmolde, por lo cual, se debe verificar la integridad de las piezas por medio de análisis visual y con técnicas como rayos X para validar la presencia de rechupes o porosidades y análisis metalográfico para evaluar la cantidad y distribución de los diferentes microconstituyentes de la estructura. Adicionalmente, se aplican operaciones como el esmerilado o granallado, para controlar el acabado superficial, eliminando rebabas o material excedente y residuos de arena de moldeo. [6]

### III. NITRURACIÓN

La nitruración es un procedimiento de endurecimiento superficial en el que, por absorción de nitrógeno, se consiguen durezas extraordinarias en la periferia de las piezas, que se encuentran normalmente en estado de temple y revenido antes del proceso, mediante la formación de compuestos duros denominados nitruros, donde el núcleo central quede con una resistencia elevada y sea capaz de resistir, durante el trabajo, las grandes presiones que le transmitirá la capa exterior dura. Con ello se consigue aumentar la resistencia al desgaste y a fatiga, mejorar la resistencia a la corrosión y retener la dureza aportada incluso a temperaturas de 500 °C. Este tratamiento no produce deformaciones en la pieza.

La nitruración se realiza a temperaturas comprendidas entre los 490 y los 580 °C y donde el porcentaje de nitrógeno que se puede difundir es muy bajo. A temperaturas más elevadas, la difusión de nitrógeno podría ser mayor, pero se obtendrían capas de solución sólida de nitrógeno sin formación de nitruros de los elementos aleantes, lo que carece de utilidad industrial. El estudio metalográfico de las capas nitruradas en algunas aleaciones como son los aceros es complicado debido a que los nitruros formados son de tamaño submicroscópico. La mayoría de los aceros existentes se pueden nitrurar, pero la dureza y la profundidad de capa están condicionadas por los elementos de aleación que los componen. Los elementos de aleación capaces de formar nitruros (Al, Cr, Mo, V y Ti) proporcionan una mayor dureza y la capa nitrurada que se obtiene es más uniforme y compacta. [1]

#### 3.1 Historia

En el año de 1861, la historia de la nitruración comienza con los trabajos del químico francés Edmond Fremy, cuando experimentaba la acción del amoníaco sobre piezas de acero calentadas a elevadas temperaturas, obteniendo una capa dura con alta fragilidad. Pero en 1905, el francés Hjalmar Braune anunció en sus trabajos que había descubierto la existencia de un eutectoide formado por hierro y nitruro de hierro ( $Fe_4N$ ), en las capas frágiles de los aceros nitrurados, que era parecido a la perlita. A este eutectoide se le llamó braunita en recuerdo a su descubridor.

Después de terminada la primera guerra europea, en el año 1923, el Dr. A. Fry, ingeniero alemán de los laboratorios de la Casa Krupp, descubrió que el problema de la fragilidad

podía ser resuelto con el empleo de temperaturas relativamente bajas (500°C aproximadamente). Desde ese momento nació el gran interés por el estudio del proceso. En los últimos 50 años se han estudiado varias técnicas para este tratamiento, y ha adquirido una gran atención por la industria manufacturera.

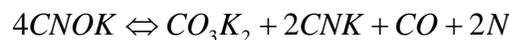
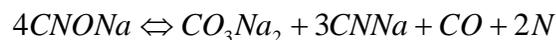
### 3.2 Procedimiento

La aportación de nitrógeno puede realizarse mediante distintas fases, lo que da lugar a tres procesos diferentes de nitruración: la nitruración gaseosa, la nitruración líquida y la nitruración iónica. [5]

A. Nitruración gaseosa; las piezas se introducen en un horno eléctrico cerrado herméticamente y bajo un flujo de nitrógeno se calientan hasta los 500°C. Una vez alcanzada esa temperatura, se sustituye el nitrógeno por el amoníaco y con un caudal apropiado se consigue una disociación del 30%. El tiempo del tratamiento suele variar entre las 12 y las 72 horas, obteniéndose capas desde 0.15 a 0.6 mm. Una vez finalizado el tratamiento, se dejan enfriar las piezas con nitrógeno dentro del horno hasta una temperatura aproximada a los 100°C, temperatura a la que las piezas ya no se colorean por la oxidación.

Las piezas se colocan de manera que el gas circule libremente por toda la superficie y las roscas o superficies que se estimen oportunas se cubren con pintura antinitrutante, que impide que esas zonas adquieran un endurecimiento superficial. Existe una variante donde se incorpora monóxido de carbono lo cual genera una cementación que se denomina nitrocarburation.

B. Nitruración líquida, se realiza sumergiendo las piezas en un baño de sales fundidas que contiene cianuros y cianatos. El nitrógeno va acompañado de una pequeña cantidad de carbono, por lo que estrictamente es una nitrocarburation. En este proceso se producen las siguientes reacciones de oxidación.



El tratamiento se realiza a temperaturas que oscilan entre los 565 y los 575 °C y los tiempos de permanencia varían entre los 10m minutos y las 4 horas. El porcentaje de nitrógeno que se puede absorber a estas temperaturas es mucho

más elevado que en la nitruración gaseosa. Una de las fases que se forma es la fase  $\epsilon$ , que es un nitruro que contiene entre 8 y un 11.3% de nitrógeno y que es muy beneficioso para casos de desgaste adhesivo.

Una variante de este proceso es la sulfocarbonitruración, que consiste en activar con azufre el baño mediante una pequeña adición, del orden de los ppm, de sulfuro potásico. Esta variante precisa que se insuffle aire constantemente en el interior del baño para que se produzca la siguiente reacción:



El azufre activo influye directamente en la morfología de la capa de combinación, que presenta una formación porosa en la zona más externa. El azufre previene problemas de porosidad que proporciona a las capas favorece la retención de átomos de azufre, provocando un efecto de autolubricación que reduce notablemente el coeficiente de fricción.

C. Nitruración iónica, es un proceso de nitruración en vacío donde se produce un plasma, en el cual los iones de nitrógeno naciente se aceleran y lanzan sobre la pieza. Por medio de este bombardeo se consigue la nitruración de la pieza a menor temperatura y con muy pocas variaciones dimensionales.

Las piezas a nitrurar están conectadas al cátodo y colocadas en el centro del horno, al que se le efectúa el vacío entre 0.1 y 10 milibar. Se introduce nitrógeno o mezclas de nitrógeno y algún hidrocarburo obteniéndose nitruración iónica.

Aplicando una diferencia de potencial de 500 a 1000 V el gas se ioniza, siendo acelerados los átomos de nitrógeno sobre la pieza a la cual llegan con gran energía. Las temperaturas de trabajo pueden ser algo menores que las de nitruración gaseosa, siendo mayores las profundidades de capa obtenidas.

### 3.3 Difusión en los metales

Por difusión se entiende el desplazamiento de los átomos en el cuerpo cristalino a distancias que superan las medias interatómicas de una sustancia. Dentro los procesos termoquímicos basados en la difusión en el hierro de los no metales carbono, nitrógeno y boro, cuyo radio atómico es pequeño y forman con el hierro soluciones sólidas

intersticiales. La difusión del C, N y B se desarrolla de acuerdo con un mecanismo internodal, es decir, el átomo se desplaza dentro del cristal, saltando de un espacio internodal a otro. La temperatura ejerce una gran influencia en los coeficientes y en las velocidades de difusión. Para llevar a cabo un fenómeno elemental de difusión el átomo debe vencer una barrera de energía. Dicha energía necesaria para vencer la barrera de energía máxima al pasar el átomo de una posición a otra de la red se suele llamar, energía de activación. [3]

Generalmente, las piezas sometidas a tratamientos de nitruración experimentan un notable aumento de resistencia a la fatiga debido a que se crean esfuerzos de compresión sobre el núcleo debido a la formación de la capa dura nitrurada. Las capas nitruradas producen un incremento del volumen de la pieza que se puede fijar entre los 0.01 y los 0.03 mm de sobredimensión. La sección de una capa nitrurada presenta dos franjas bien definidas. Una muy fina de color blanco situada en la superficie, llamada capa de combinación o zona de compuestos, y otra más amplia y de color oscuro denominada zona de difusión. La suma de ambas da la profundidad de la capa total.

#### **a) Teoría de difusión**

La difusión se entiende al movimiento de átomos dentro de una disolución. A nivel atómico, la difusión consiste en la emigración de los átomos de un sitio de la red a otro sitio. En los materiales sólidos, los átomos están en continuo movimiento, cambian rápidamente de posición. La movilidad atómica exige dos condiciones, 1) un lugar vecino vacío y 2) el átomo debe ser suficientemente energético como para romper los enlaces con los átomos vecinos y distorsionar la red durante el desplazamiento. Esta energía es de naturaleza vibratoria. A una temperatura determinada alguna pequeña fracción del número total de átomos es capaz de difundir debido a la magnitud de su energía vibratoria. Esta fracción aumenta al ascender la temperatura.

#### **b) Difusión intersticial**

Esta difusión implica a átomos que van de una posición intersticial a otra vecina desocupada. El mecanismo tiene lugar por interdifusión de solutos tales como el hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno que tienen átomos pequeños, idóneos para ocupar posiciones intersticiales. En la mayoría de las aleaciones, la difusión intersticial

ocurre más rápidamente que la difusión por vacantes, ya que los átomos intersticiales son más pequeños que las vacantes y tienen mayor movilidad. Teniendo en cuenta que hay más posiciones intersticiales vacías que vacantes, por lo tanto, la probabilidad del movimiento atómico intersticial es mayor que la difusión por vacantes.

### c) Difusión por vacantes

Esta difusión se presenta cuando un átomo abandona su sitio en la red para llenar un sitio vacante cercano, creando así un nuevo sitio vacante en el lugar original en la red. Mientras continúa la difusión, se tiene un flujo de vacantes y átomos en sentidos opuestos, el número de vacantes se incrementa al aumentar su temperatura.

### 3.4 Energía de activación

Un átomo que se difunde debe moverse entre los átomos circundantes para ocupar una nueva posición. El átomo está originalmente en un sitio de baja energía, relativamente estable. Para desplazarse a otro lugar, el átomo debe atravesar una barrera de energía potencial que requiere una energía de activación. El calor proporciona al átomo la energía para vencer esta barrera, de manera que esta energía de activación es menor en la difusión intersticial que en la difusión para vacantes.

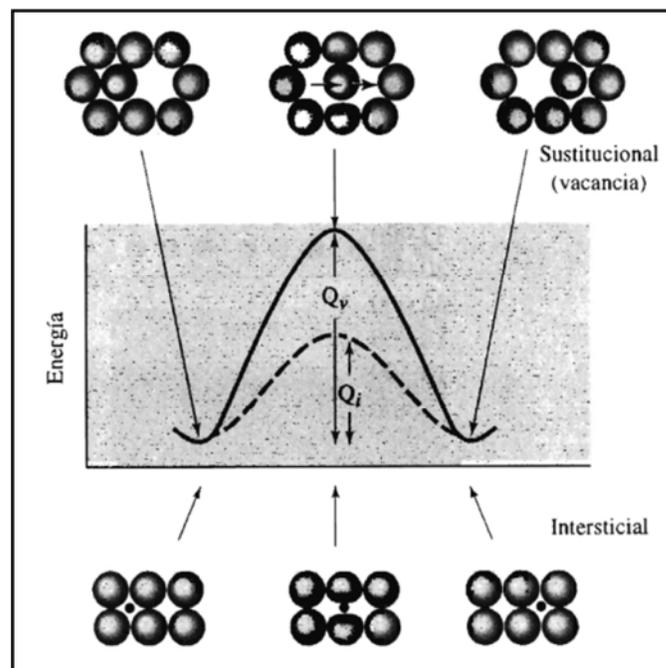


Fig. 10 Energía de activación ( $Q_v, i$ ) [3]

### 3.5 Capa blanca

Después del proceso de nitruración una superficie endurecida consta de dos zonas diferentes. Una primera zona exterior, donde los elementos que la forman constituyen nitruros, incluyendo el hierro, esta zona varía en espesor y comúnmente se conoce como capa blanca, debido a su apariencia después de un ataque químico con nital. La segunda capa llamada de difusión, la cual se encuentra por debajo de la capa blanca se caracteriza por la presencia de nitruros aleados.

Son dos los eutectoides que presenta el diagrama Fe-N, el primero a 650 °C y el segundo a 590°C. Desde el punto de vista de la nitruración, es el segundo el que tiene interés, ya que juega una parte activa en las fases o soluciones sólidas intersticiales presentes en las capas nitruradas; alfa ( $\alpha$ ), épsilon ( $\epsilon$ ), gamma primaria ( $\gamma'$ ).

A temperaturas más elevadas aparecen combinaciones hierro-nitrógeno (Fe-N) frágiles y no deseables. El principal causante de esa fragilidad es el eutectoide llamado braunita, que se forma a altas temperaturas de nitruración (> 590°C). La presencia de carbono en la aleación favorece la formación de carbonitruros épsilon particularmente a temperaturas próximas a 570 °C, Dicho carbono contribuye igualmente, a la elevación de la dureza de la capa de combinación, debido a la formación de nitrocarburos, los cuales aumentan considerablemente las propiedades de la capa. El espesor de la capa según el proceso y las condiciones de trabajo está comprendido entre las 5 y 20 micras. Esta capa blanca aparece vista al microscopio, después de ser atacada la probeta con Nital de 2 al 4%.

La profundidad de la región externa del nitruro la determina la rapidez de difusión del nitrógeno, desde la capa blanca hasta la región que está por debajo, por lo tanto, el medio de nitruración debe contener solo suficiente nitrógeno activo para mantener la capa blanca. Cualquier incremento sirve para aumentar la profundidad de la capa y afecta el espesor de la capa interna.

### 3.6 Capa de difusión

El nitrógeno se difunde en solución sólida, durante el proceso de nitruración produciendo endurecimiento que varía según el grado de enriquecimiento del nitrógeno. La solución se conserva si el metal se enfría rápidamente a partir de la temperatura de nitruración. Por el contrario, si el enfriamiento es lento, los nitruros se precipitan y condicionan una segunda

posibilidad de endurecimiento a la mayor o menor precipitación de los mismos. Los elementos de aleación, formadores de nitruros, presentan una mayor afinidad para formarlos mientras más elevada sea la temperatura de formación de los mismos. La red cristalográfica y sus parámetros cristalinos proporcionan información sobre los intersticios en los cuales se puede ubicar y crecer en la matriz. Las fases que presentan mayor interés en esta capa son; épsilon ( $\epsilon$ ), gamma primaria ( $\gamma'$ ), que dependerá del tipo de aleante. [7]

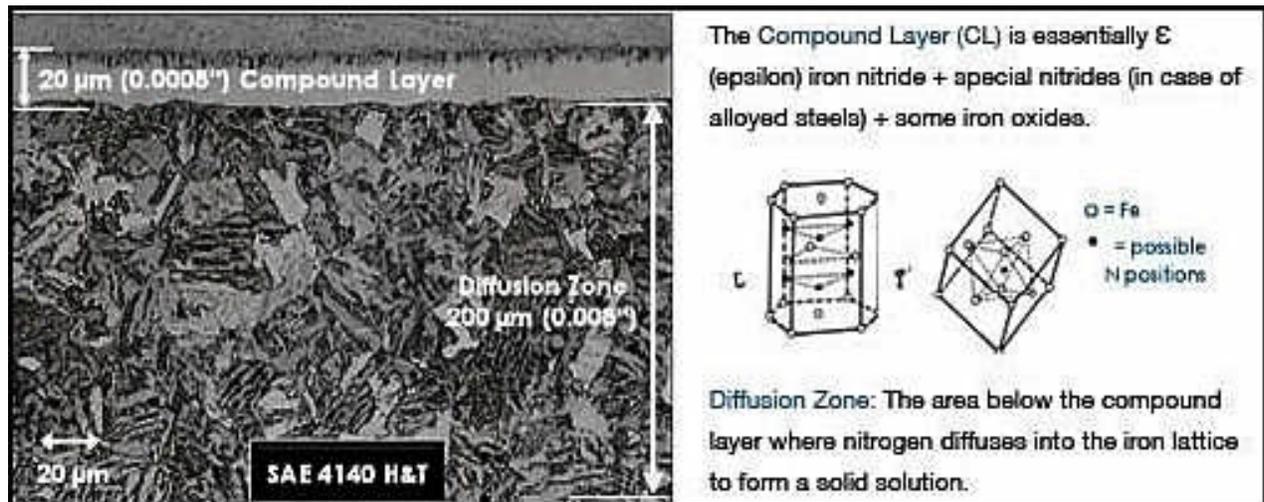


Fig. 11 Capas nitruadas de un acero SAE4140 [45]

### 3.7 Diagrama Hierro-Nitrógeno

En el diagrama Hierro-Nitrógeno, se señalan los principales constituyentes que pueden aparecer, determinados en su mayor parte cuando se nitruran los aceros a temperaturas mucho más elevadas que la normal, porque de esa forma se facilita mucho su estudio. En este diagrama preparado inicialmente por Fry y corregido luego, algunos años más tarde, por Eisenhant, Kaupp y Cohrer se señalan las zonas de equilibrio de los constituyentes formados por el hierro y el nitrógeno, fig. 12.

- **La fase  $\alpha$** , es la ferrita nitrogenada con una red cúbica centrada en el cuerpo y con periodos, según el contenido de nitrógeno. Al estudiar con ayuda del microscopio los aceros al carbono nitrurados a temperaturas elevadas, se observó la existencia de dos nitruros uno  $Fe_2N$  (nitruro 1), que contiene 11.3% de nitrógeno y otro  $Fe_4N$ , que contiene 5.8% de nitrógeno (nitruro 2). También se observa un eutectoide, con 2.35% de nitrógeno, constituido por hierro alfa y nitruro 2 (fase  $\gamma'$ ), al que se le dio el nombre de Braunita. A temperaturas inferiores a la eutectoide (590°), el porcentaje de nitrógeno forma una solución sólida con el hierro alfa, variando desde 0.42% a 590°, hasta 0.001% a la temperatura ambiente. En cambio, mayores cantidades de nitrógeno forman otros constituyentes.
- **La fase  $\gamma$**  es la austenita nitrogenada, tiene la red cúbica centrada en las caras, donde la solubilidad máxima del nitrógeno en la fase  $\gamma$  es de un 2.8% a 560 °C, además de sufrir la descomposición eutectoide  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ .
- **La fase  $\gamma'$**  es la solución sólida a base de nitruro  $Fe_4N$  con la red cúbica centrada en las caras con una zona estrecha de homogeneidad de un 5.3% de N, la fase  $\gamma'$  es estable solo hasta 680 °C, a una temperatura más alta se forma la fase  $\epsilon$ , donde su dureza es 4 a 5 veces más alta que la del hierro puro.
- **La fase  $\epsilon$**  es la solución sólida intersticial, la base de nitruro  $Fe_2N$  y  $Fe_3N$ , la red cristalina es hexagonal. A 650 °C y con una concentración de nitrógeno de 4.5% la fase  $\epsilon$  sufre la descomposición eutectoide en las fases  $\epsilon \rightarrow \gamma$  y  $\gamma'$ .

A la temperatura de nitruración utilizada, el nitrógeno se disuelve en el hierro sólo hasta 0.1%, cuando se excede este valor se forma el nitruro  $\gamma'$  ( $Fe_4N$ ), si la concentración de nitrógeno no excede el 6%, el nitruro  $\gamma'$  empieza a transformarse en  $\epsilon$ . Por debajo de los 500 °C empieza a formarse el nitruro  $\epsilon$  ( $Fe_2N$ ). Cuando se observan las fases  $\gamma'$  y  $\epsilon$  se ven como una capa superficial blanca. Simultáneamente con el aumento del espesor de la capa blanca durante la nitruración, el nitrógeno se difunde más en la aleación hierro-carbono. Cuando se excede el límite de solubilidad,

los nitruros se precipitan en los límites de grano y sobre ciertos planos cristalográficos. Entre los elementos de aleación se usan Al, Cr, Mo, como formadores de nitruros. El nitrógeno junto con el carbono forma carbonitruros.

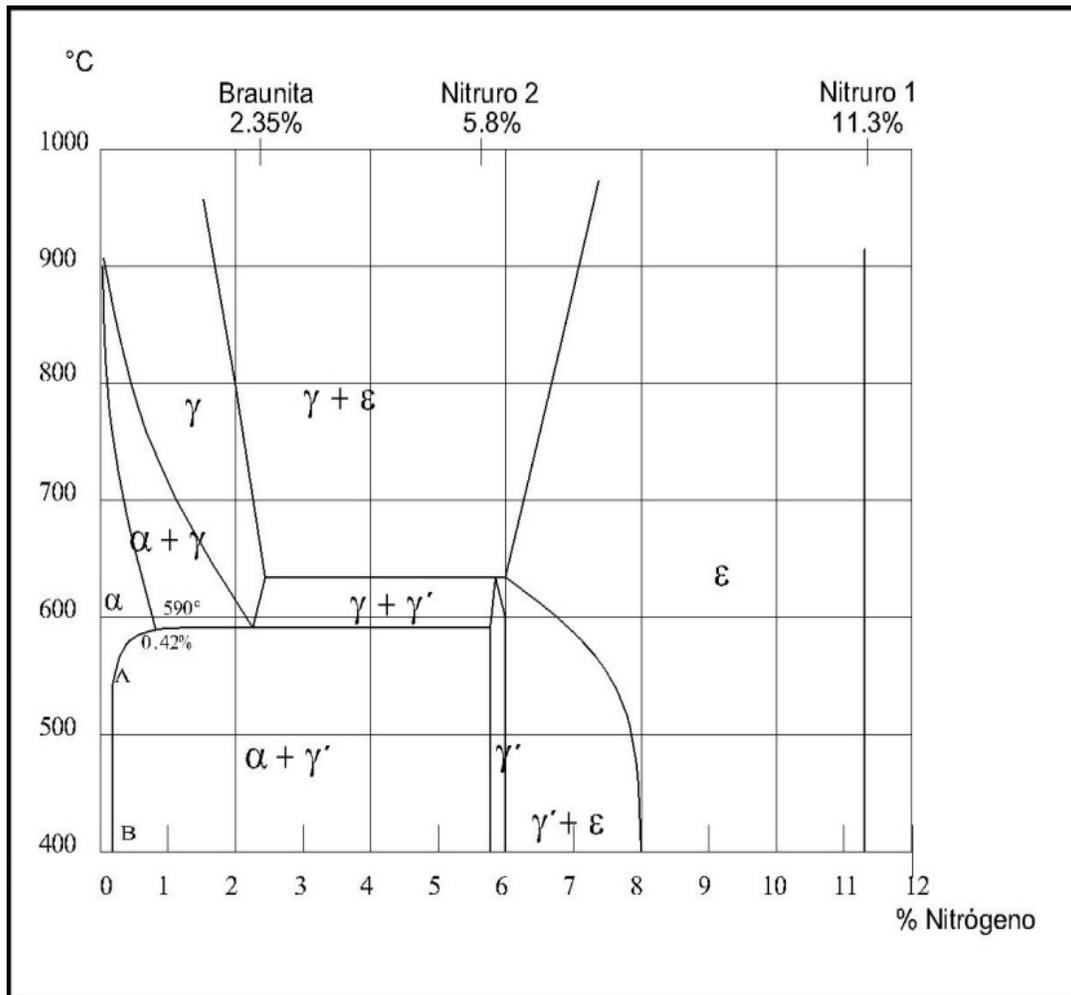


Fig. 12 Diagrama Hierro-Nitrógeno [5]

### 3.8 Influencia de los elementos de aleación

Los elementos de aleación que generalmente son usados como formadores de nitruros, carburos y carbonitruros en las aleaciones hierro-carbono son el aluminio, cromo,

vanadio, tungsteno, molibdeno y son beneficiosos en nitruración porque ellos forman nitruros que son estables. El molibdeno además de esta contribución como un formador de nitruros también reduce el riesgo de fragilización a temperaturas de nitruración. Otros elementos de aleación tales como el níquel, cobre, silicio y manganeso tienen un efecto menor.

Debido a que a temperaturas adecuadas todas las aleaciones hierro-carbono son capaces de formar nitruros en presencia de nitrógeno naciente, los resultados de la nitruración son más favorables en las aleaciones que contienen uno o más aleantes para formar nitruros.

- a) El carbono y su contenido en las aleaciones hierro-carbono para nitruración no influye en la dureza, ni en la profundidad de la capa nitrurada, utilizándose diversos porcentajes de acuerdo con las características mecánicas que se quieran obtener en el núcleo.
- b) El molibdeno aumenta la dureza de la capa exterior, mejora la tenacidad del núcleo y evita la fragilidad que suelen presentar las aleaciones hierro-carbono sin molibdeno al permanecer durante mucho tiempo a temperaturas de 580 °C esto es en el caso de aleaciones que hayan sido previamente templadas y revenidas.
- c) El aluminio se usa como desoxidante y afinador de grano en el proceso de fabricación. Estrecha la región gamma, por lo que aleaciones hierro-carbono con más del 1% de aluminio son ferríticas, si el contenido de carbono es pequeño, inhibe el crecimiento del grano, además de presentar un incremento en la resistencia a la corrosión y por su alta tendencia a la formación de nitruros, se adiciona en proporciones de hasta el 1.3% en aleaciones para nitrurar.
- d) El cromo es un intenso formador de carburos y estrecha la región gamma, y cuando se añade para incrementar la resistencia a la corrosión se debe disolver totalmente en la matriz y no debe formar carburo alguno. Por las mejoras que produce en las aleaciones se emplea para cementar, templar, revenir y para nitrurar por ser altamente favorecedor de la formación de nitruros. Además, ayuda a incrementar la capa dura y la influencia del aluminio y del molibdeno.
- e) El nitrógeno incrementa la resistencia a la tracción, el límite elástico, la resistencia mecánica en caliente, la dureza, la templabilidad, la resistencia al desgaste, la

fragilidad, la tendencia a la segregación, la sensibilidad al envejecimiento y a la corrosión.

- f) El vanadio promueve la formación de estructuras de grano fino en aleaciones que son tratadas térmicamente, lo cual incrementa su resistencia y tenacidad además de tener un efecto significativo en la templabilidad. También incrementa la profundidad de nitruración y el espesor de las capas duras.

### **3.9 Mecanismo del endurecimiento**

Respecto a la influencia del nitrógeno sobre las propiedades mecánicas de dureza en la actualidad no existe una absoluta unanimidad en la interpretación de los fenómenos de endurecimiento que se producen en la nitruración. La teoría más admitida es la desarrollada por Fry y sus colaboradores, donde señalan que la gran dureza de la capa nitrurada es debida a que el nitrógeno o los nitruros que se forman en el proceso originan una fuerte deformación en la red cristalina de la aleación hierro-carbono situada en la zona periférica de las piezas, que es la causa directa del aumento de dureza. Es probable que el hierro actúe de portador, formándose primero el nitruro de hierro que es soluble en el hierro alfa (ferrita), el cual en estado de solución reacciona con los elementos aleantes que también se encuentran disueltos en el hierro alfa. De esa manera, se forman los nitruros aleados que, por ser insolubles en el hierro alfa, se precipitan inmediatamente, quedando en forma de partículas submicroscópicas muy dispersas que deforman la red y aumentan la dureza de la aleación.

Al difundirse al interior el nitrógeno, cuando reacciona con los elementos aleantes se forman y precipitan nitruros de aluminio, cromo, molibdeno y vanadio que endurecen extraordinariamente la capa exterior.

### **3.10 Temperatura de nitruración**

Generalmente se encuentra entre los 530-580 °C, y no sobrepasando este intervalo de temperaturas, se evita la presencia del eutectoide braunita, de manera que la temperatura ideal de nitruración está situada a 20 °C por debajo del eutectoide en el diagrama Fe-N, de 570 °C. La importancia de mantener esta temperatura estable durante el tratamiento es por los siguientes motivos:

- A temperaturas superiores a la indicada se encuentra con una actividad más progresiva del carbono frente al nitrógeno. Por encima de los 600 °C se llega a una zona denominada de “carbonitruración”. Dicho fenómeno implica la formación del hierro gamma originando una zona de compuestos heterogénea.
- A temperaturas menores de 570 °C, la capa de compuestos disminuye progresivamente de espesor, y a los 450°C ya no es apreciable al microscopio.

### 3.11 Características mecánicas

- La capa nitrurada con una zona desarrollada de nitruros ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ), ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ), y el carbonitruro  $\text{Fe}_3(\text{N}, \text{C})$ , presenta la mejor resistencia. Mientras que el nitruro frágil ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) empobrece la resistencia. El aumento de dureza no siempre conduce al incremento de la resistencia al desgaste.
- Alta resistencia al templado y alta dureza a elevadas temperaturas, estas propiedades en aleaciones principalmente aceros, después de ser nitrurados el acero puede ser calentado hasta la misma temperatura con el cual fue nitrurado, por la combinación de propiedades de desgaste y dureza pueden obtenerse buenos resultados para trabajos en caliente.
- Resistencia de la dureza a temperaturas elevadas, las capas nitruradas conservan su dureza hasta los 500 °C, especialmente cuando éstas son sometidas a un calentamiento no muy prolongado. Las piezas nitruradas mantienen a temperaturas elevadas durezas superiores a las que se consiguen con otros procedimientos de endurecimiento de la zona periférica, ya que la capa dura, obtenida por otros métodos, pierde dureza muy rápidamente a partir de los 200 °C.
- Resistencia a la corrosión, como resultado de la nitruración la resistencia es incrementada. Para ambientes atmosféricos y marinos es necesario eliminar la capa blanca lo cual, permite obtener una resistencia elevada.
- Excelente control dimensional, de manera que hay una escasa formación de óxidos por rozamientos en piezas ajustadas.
- Dureza, la obtención de una mayor dureza que no se obtiene con otros procesos de endurecimiento superficial, dependiendo de la composición de la aleación.

### **3.12 Nitruración iónica**

Dentro de las alternativas de los procesos termoquímicos, podemos encontrar los tratamientos superficiales con plasma, que básicamente se pueden definir como un gas ionizado en el que coexisten distintas partículas, denominadas especies, como electrones, iones o partículas neutras (átomos y moléculas en sus estados fundamentales o excitados) y fotones que lo convierten en un medio químicamente activo. Los denominados plasmas térmicos o plasmas de alta densidad de energía, permiten fundir o vaporizar materiales en volumen con aplicaciones en procesos de soldadura, proyección térmica, hornos de arco y procesamiento de materiales a alta temperatura. Otra parte industrial del plasma la constituyen los plasmas denominados fríos que generan especies activas con las que dotan al medio una capacidad para producir a temperaturas baja, reacciones físicas y químicas en la superficie del material con unas características únicas, que no son alcanzables o no son viables por otras técnicas más convencionales.

La tecnología del plasma se utiliza, en el ámbito de la modificación superficial, para la limpieza y activación superficial de cualquier material. También permite realizar endurecimiento superficial de los componentes metálicos, obteniendo recubrimientos funcionales, tribológicos, resistentes a la corrosión, a las altas temperaturas y a la fatiga, tanto en herramientas de corte o de mecanizado como en componentes de motor o maquinaria. Estos procesos de modificación son de interés en sectores como del automóvil, industria de la herramienta, del envasado y protección de alimentos, textil, biomédica y aeroespacial. [5]

### **3.13 Definición**

La nitruración iónica es el procedimiento más moderno para realizar una nitruración. En este caso, la introducción de nitrógeno proviene del plasma generado por una descarga luminiscente. Tras obtener un grado de vacío elevado en un reactor, se introducen hidrocarburos gaseosos a una presión que oscila entre los 0.1 y los 10 Torr. Se aplica una diferencia de potencial entre las paredes del reactor, que actúan como ánodo, y las piezas, que actúan como cátodo. Entonces, se genera un plasma que disocia el gas de tratamiento y los iones generados son proyectados sobre las piezas que van a tratar.

### 3.14 Mecanismo de transferencia del Nitrógeno

Después de ser generado el plasma, existe la transferencia de nitrógeno como se muestra en la figura 13.

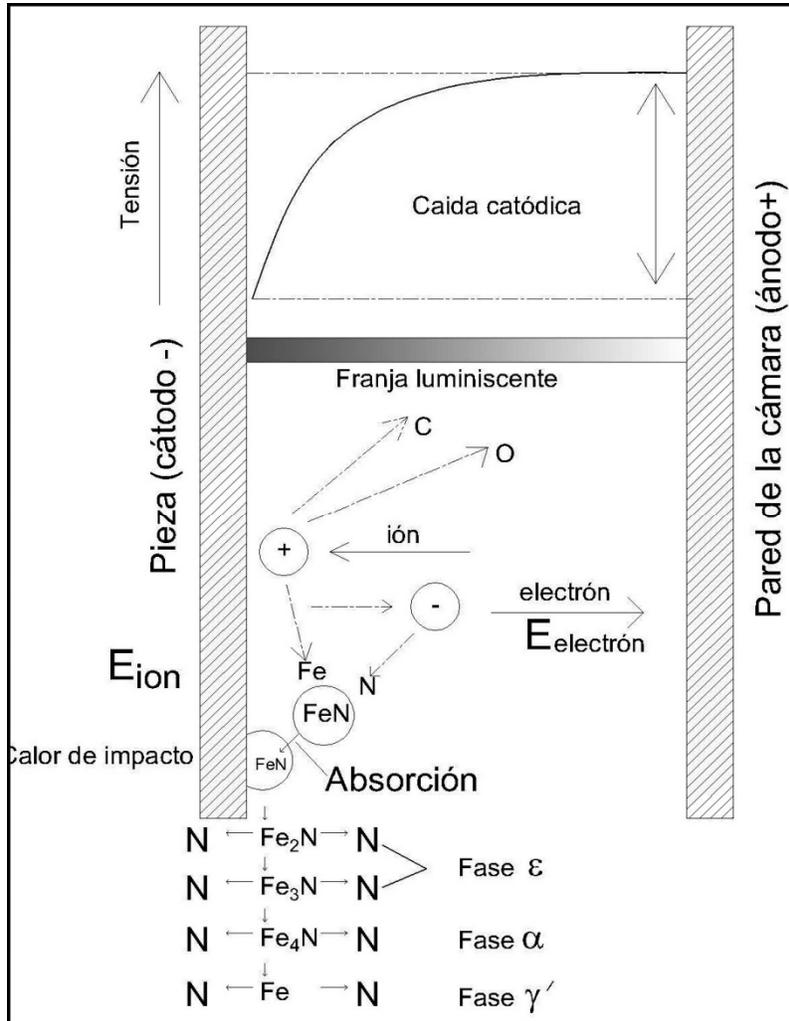


Fig. 13 Mecanismo de transferencia de Nitrógeno [1]

Durante este tratamiento, la estructura de la capa de combinación está condicionada por el contenido en carbono del gas de tratamiento. Si el gas está absolutamente exento de carbono se forma una capa de combinación de fase única ( $\gamma'$ ). Si se adiciona un 0.5 % de carbono en la atmosfera de tratamiento, se obtiene una capa fase única ( $\epsilon$ ). Por lo tanto, se puede obtener la capa más adecuada para las sollicitaciones de la pieza que se quiere tratar. Gracias a la combinación de los gases de tratamiento se pueden obtener

capas nitruradas exentas de capa de combinación, es decir, únicamente compuestas por una zona de difusión. Este tipo de capas confiere una alta dureza superficial y también una gran tenacidad frente a posibles problemas de fragilidad en cantos y filos de corte.

### **3.15 Parámetros de control del proceso**

Los principales factores que controlan las características del proceso de nitruración son:

- El gas o mezcla de gases utilizados que definen las distintas especies que pueden generar plasma e incluso el modo de operación del plasma.
- La presión total o parcial y los flujos de gases.
- La naturaleza de la fuente de energía, que habitualmente son campos electromagnéticos, para acelerar, calentar, guiar y confinar las especies. La frecuencia y la potencia suministrada son los parámetros más importantes.
- El tiempo de exposición
- La configuración del sistema donde se produce el plasma que incluye la presencia o no de electrodos, sus dimensiones y geometría, la cámara donde se introducen los gases, su volumen y sus materiales, la presencia de medios dieléctricos, etc.
- La composición y el carácter conductor o no del material que se va a tratar, su temperatura y su posición en la cámara.

Estos parámetros de control del proceso no son independientes entre sí y su relación con los parámetros característicos del plasma es compleja. Esta complejidad es una de las principales dificultades para el escalado a nivel industrial de los reactores desarrollados a nivel de laboratorio, pero también es el origen de la versatilidad del procesado por plasma.

### **3.16 Plasma**

El plasma es denominado como el cuarto estado de la materia y constituye un 99% del universo, los fotones, especies neutras y partículas cargadas que forman el plasma o gas ionizado lo convierten en un medio químicamente activo. Desde un punto de vista macroscópico se trata de un sistema eléctricamente cuasi-neutro, es decir, presenta aproximadamente igual número de partículas con carga positiva y negativa y es conductor eléctrico. Además, manifiesta un comportamiento colectivo

bajo campos eléctricos y magnéticos, ya que las partículas cargadas no se mueven independientemente debido a que experimentan una interacción de largo alcance de tipo coulombiana.

### **3.17 Especies activas**

Durante el proceso de nitruración existen activadores que permiten formar un plasma por medio de ionizar un gas, cuyo papel es importante con la interacción del material corresponden a:

- Fotones, que se generan en los plasmas, cubren el rango desde el infrarrojo al ultravioleta, los fotones en el infrarrojo no son de gran importancia por su baja energía y los fotones del visible sólo tienen suficiente energía como para romper algunos enlaces moleculares y excitar átomos. En cambio los fotones del ultravioleta, que son los más energéticos, pueden ionizar y excitar átomos, provocando la escisión de moléculas poliméricas, generar radicales libres y fragmentos moleculares menores incluso que los monómeros, y también participar en procesos de ramificación y entrecruzamiento de cadenas poliméricas.
- Especies neutras, donde las interacciones existentes en el seno del plasma generan diferentes tipos de especies neutras activas y energéticas capaces de interactuar con la superficie. En esta categoría se incluyen átomos químicamente muy reactivos como por ejemplo H, O, F, Cl, etc.
- Partículas cargadas, son aquellas que están disponibles en un plasma son electrones e iones producidos principalmente mediante colisiones ionizantes electrón-especies neutras y por intercambio de carga entre otros procesos. En los plasmas de baja presión los iones son fundamentalmente positivos ya que la probabilidad de atrapamiento disociativo es baja. Sin embargo, esta posibilidad es mayor en el caso de los plasmas a presión atmosférica y, por lo tanto, los iones negativos están presentes en estos plasmas de una forma significativa.

### 3.18 Generación

La generación y mantenimiento del plasma durante el proceso se basa en el suministro de suficiente energía a un gas para que se produzcan determinadas interacciones en el mismo. A las interacciones que suceden entre especies en la fase gaseosa se les denomina homogéneas y constituyen la denominada química del plasma, mientras que las que ocurren entre las especies y las superficies en contacto con el plasma se denominan heterogéneas. Las primeras son las relevantes en la generación del plasma y las heterogéneas contribuyen a la modificación superficial del material tratado con plasma. Por otra parte, el control del plasma se realiza a través de determinados parámetros de operación que pueden modificarse con facilidad, incluso durante la propia realización del proceso o tratamiento.

### 3.19 Descarga gaseosa

La descarga gaseosa se puede producir cuando se coloca un gas entre dos electrodos y se aplica una tensión externa ( $V_e$ ), fig. 14. Se denomina voltaje interelectródico a la diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos y la descarga del gas depende del incremento del voltaje interelectródico. El proceso lo podemos explicar mediante la siguiente curva de voltaje en función de la corriente que pasa por la cámara.

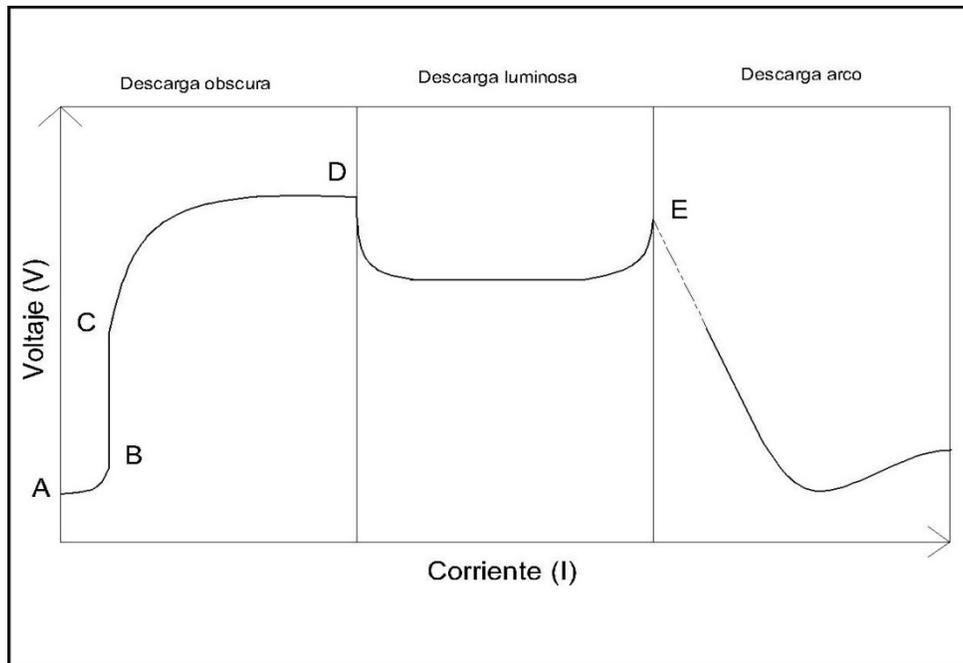


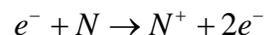
Fig. 14 Zonas de descarga gaseosa [11]

La grafica se puede describir en los términos siguientes:

Un segmento A-B, el cual representa la corriente débil provocada por la migración de electrones primarios hacia los electrodos. Los electrones primarios son aquellos presentes en la cámara que inician la descarga.

En el segmento B-C, representa el aumento en voltaje de tal manera que alcanza una saturación de corriente. En esta región la corriente permanece constante a pesar del aumento del voltaje.

El segmento C-D, el voltaje sigue aumentando y por lo tanto, la corriente comienza a crecer exponencialmente. La energía que alcanzan los electrones primarios es suficiente para ionizar por impacto un átomo o una molécula de gas. El resultado del impacto es la excitación y eyección de otro electrón del átomo del gas (llamado electrón secundario) y así producir un ion positivo y dos electrones libres.



Cuando el campo eléctrico es suficientemente intenso, los electrones secundarios son acelerados por el mismo campo eléctrico y a su paso pueden tener colisiones e ionizar otros átomos o moléculas, produciendo un efecto avalancha. Esto es la nube de descarga (plasma).

El segmento D, se muestra la ruptura eléctrica, al voltaje interelectródico es el punto que se le llama voltaje de ruptura ( $V_i$ ). La descarga es brillante, es decir que el gas ionizado (plasma) es visible y se puede mantener.

### **3.20 Características industriales**

De una manera general, el tratamiento por nitruración iónica permite tratar piezas de geometría compleja y modificar su superficie sin afectar las propiedades del material en volumen y en un tiempo corto, por lo menos, competitivo con el de otros métodos convencionales. Las características de los plasmas de baja presión permiten tratar materiales con una baja estabilidad térmica o que han sido sometidos previamente a otro tratamiento que podría alterarse por el efecto de la temperatura. También es posible generar descargas luminosas uniformes de tal manera que se pueden tratar de la misma manera superficies de área elevada. Por otra parte, la realización del proceso en una

cámara permite usar distintos gases de forma secuencial para conseguir distintos efectos, impedir la contaminación de la pieza y controlar los posibles subproductos generados dañinos para el operario o para el medio ambiente.

Las desventajas de estos plasmas están asociadas al alto costo de los equipos y sistemas de vacío y a su mantenimiento. Además, se debe introducir y retirar el material que se va a tratar de la cámara de vacío, lo que implica a veces tiempo para alcanzar de nuevo las condiciones de operación. Este proceso impide una incorporación sencilla en una línea de producción.

### **3.21 La nitruración iónica en distintos materiales**

El endurecimiento superficial incluye en una serie de procesos cuyo objetivo principal es aumentar la dureza, la resistencia al desgaste y a la fatiga de piezas metálicas, sin afectar las propiedades del núcleo del material. Este tratamiento es especialmente adecuado para aquellas piezas que necesitan una superficie de elevada dureza, manteniendo una elevada tenacidad en el núcleo, que les permita resistir los choques que sufren durante el servicio. [4] Actualmente, existen procesos en que se consigue un endurecimiento superficial por medio de tratamientos termoquímicos en los que se modifica la composición química de la superficie del material tratado, estos ya han tenido diversas aplicaciones industriales provocando un gran impacto y derivando en un importante número de aplicaciones.

Se han desarrollado investigaciones sobre tratamientos de nitruración iónica a diferentes materiales desarrollados en diferentes centros de investigación. Uno de ellos es el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, en el Departamento de Física Experimental, donde R. Trejo-Luna, E.P. Zironi y J. Rickards, [20] han presentado la importancia de los tratamientos térmicos previos en la nitruración iónica de aceros, donde se encontró que el proceso de nitruración iónica produce resultados distintos en aceros dependiendo del tratamiento térmico previo. Se estudió un acero M2 grado herramienta, del cual diferentes muestras fueron sometidas a cuatro tratamientos térmicos distintos

antes de nitrurar: normalizado, templado y revenido, recocido y exagerado. Posteriormente, se nitruraron las muestras durante 10 horas a 330 °C, 1300-1500 V, 25 mA, y una a una presión de  $7 \times 10^{-2}$  Torr de una mezcla de 20% N<sub>2</sub> y 80% H<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos en todos los casos, muestran que la superficie se ve afectada por la nitruración, siendo distintos los efectos en cada muestra. A partir de 100 µm de profundidad, los perfiles se estabilizan a valores constantes correspondientes al volumen. Los valores se encuentran entre 500 y 700 HV, excepto en el exagerado, donde es considerablemente menor.

El Grupo de Ingeniería de Superficies de la Universidad Tecnológica, Facultad Regional C. de Uruguay, en un trabajo reportado por S.P. Bruhl, R. Charadia, G. Chichi, J. Cimetta, E. Marks. M. Duarte y C. Gondell, [28] realizaron nitruración iónica a un acero inoxidable AISI 304, mediante un plasma pulsado mediante un tratamiento superficial, utilizando un plasma DC pulsado, con el objeto de mejorar su resistencia al desgaste, sin disminuir sus propiedades anticorrosivas. Los ensayos se mantuvieron a una temperatura constante por debajo de 450 grados para evitar la precipitación de los nitruros de cromo y los tiempos se establecieron entre las 4 y 6 horas, con una mezcla gaseosa de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. Como tratamiento previo se realizó un sputtering en un plasma de argón e hidrógeno. Se realizaron ensayos donde se compararon diferentes condiciones de sputtering y dos frecuencias para la descarga durante la nitruración, en el caso de los aceros inoxidables, difíciles de nitrurar con las técnicas tradicionales debido a la capa de óxido pasivante que impide la difusión. Mediante el plasma se bombardea la superficie produciendo un sputtering que quita el óxido pasivante y porque además se generan especies activas a temperaturas menores a 450 grados, que difunden en el sustrato y forman una capa de nitruros. De modo que el pretratamiento de sputtering, que debe ser por lo menos de dos horas, con una mezcla proporcionada de argón e hidrógeno, es recomendable. Durante la nitruración iónica, la estructura austenítica y la cantidad de aleantes dificulta la difusión y hay una zona muy pequeña y menos dura que en los aceros ferríticos. Con respecto a la temperatura, a menos de 410 grados, la dureza superficial no resulta tan alta,

como si se operara a temperaturas mayores. Con cuatro horas de tratamiento a 430 grados, se logró una capa nitrurada de 4.7  $\mu\text{m}$ .

En el Centro de Investigación y Desarrollo en Mecánica, de la Ciudad de Buenos Aires, Argentina Corengia, P., Edigi, D., Quinteiro, M., Ybarra, G., Moina, C., Cabo, A, [29] realizaron nitruración iónica en un acero inoxidable martensítico, AISI 410, que son empleados generalmente debido a su resistencia a la corrosión, no obstante, en algunas aplicaciones presentan problemas por su baja resistencia al desgaste y limitado comportamiento tribológico. Debido a esa situación, existió el interés en mejorar las propiedades de superficie mediante tratamientos termoquímicos asistidos por plasma, principalmente a través de nitruración iónica. El acero AISI 410, el cual contiene aproximadamente 13% de Cr, y al ser este elemento un fuerte formador de nitruros, se produce una capa de alta dureza. Durante el proceso de nitruración por plasma, la superficie de las muestras están sometidas al proceso de sputtering y redeposición que modifican su topografía. Los tratamientos de nitruración efectuados durante 20 h a 400 y 500 °C producen una dureza superior a 1000 HV en la superficie y perfiles con interfaces abruptas debido a la rápida precipitación de CrN en el frente de nitruración. El espesor de la capa nitrurada para ambos tratamientos fue de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  y las muestras fueron tratadas a 400°C.

Una investigación en el Instituto de Investigación de Ingeniería en Superficies en la Universidad de Taiyuan, China por parte de P.L Ge, M.D. Bao, H.J. Zhang, [33] sobre el efecto de la nitruración por plasma en acero H13 por recubrimiento iónico. Este acero es empleado para trabajar en caliente y es utilizado en moldes de fundición debido a su buena resistencia a la corrosión y alta templabilidad. Sin embargo, su aplicación es limitada debido a su baja resistencia a la fatiga. Un tratamiento por plasma es una forma de mejorar su resistencia en la superficie. El tratamiento se llevó a cabo con un plasma de nitruración, donde las muestras de acero H13 se calentaron a 520 ° C durante 7 h en una mezcla de nitrógeno-hidrógeno ( $\text{N}_2/\text{H}_2 = 1/4$ ) bajo la presión de 260 Pa, para formar una capa de nitruro CrTiAlN, con un resultado de capas nitruradas con espesores de 180  $\mu\text{m}$  en la

superficie del acero, con una composición de fases  $\alpha$  y  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

Una investigación del Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Santa Fé de Bogotá, por G. Arenas, A. Castro, J Valdés, [23] se presentó sobre la nitruración iónica de una fundición gris grado 20, de uso común en producción de repuestos de la industria de automotores, donde las muestras se obtuvieron cortando árboles de levas fundidos de microestructura perlítica con grafito laminar. La técnica de endurecimiento superficial permite obtener materiales compuestos de una capa externa dura y un núcleo dúctil de buena tenacidad, que satisfacen las condiciones funcionales a partir de materiales baratos, además permite el control de la variación de los parámetros del proceso, que influyen en las características mecánicas finales de la capa nitrurada, haciendo posible el diseño de un tratamiento según la aplicación. Durante el inicio de los tratamientos se iniciaron con una etapa de pulverización catódica de una hora, de manera que las superficies se limpiaron por efecto del bombardeo iónico, posteriormente, el tratamiento se mantuvo por cinco horas con una presión en la cámara entre 0.02-0.04 mBar, con una fuente de corriente directa pulsada entre 500-1000V y una mezcla de gases de 10% Ar-30%N<sub>2</sub>, obteniendo como resultado la formación de la capa blanca en la superficie con un espesor promedio de 10  $\mu$ m, con una mezcla de nitruros  $\epsilon$  y  $\gamma'$ .

Una investigación realizada en Corea en el Institute of Ceramic Engineering and Technology, Corea del Sur, por Bong-Yong Jeong, [37] sobre las características de fatiga térmica de fundiciones nodulares, donde el tratamiento de plasma, combina una nitruración y un tratamiento de oxidación maximizando las características de las superficies. Se utilizaron para la nitruración, las condiciones de tratamiento de 550 ° C, 10 h, -540 V, 3 Torr, N<sub>2</sub>: H<sub>2</sub> = 4:1 y para la oxidación se llevó a cabo en condiciones de 500 ° C, 3 h, -600 V, 0,4 Torr, O<sub>2</sub> 100%, DC. Posteriormente, se realizó un Sputtering bajo las condiciones de 500 ° C, 5 h, 90% de Ar + 10% de H<sub>2</sub>, DC, para eliminar la capa de óxido formada en la matriz. Los resultados arrojados fueron en el caso de nitruración de 10 h, a

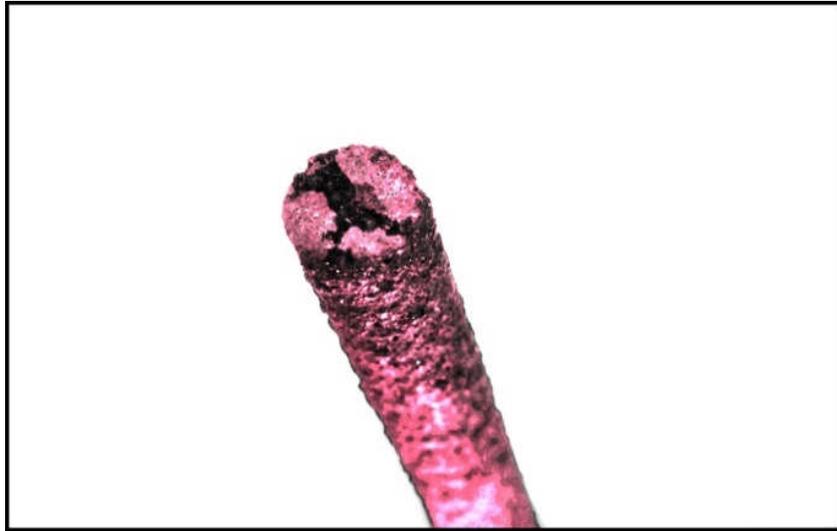
550 °C, una capa de nitruros de fase de  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  con un espesor de  $9\mu$  y para la oxidación se formó una capa de óxido con una mezcla de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de aproximadamente  $1.5\mu$  de espesor.

Otras investigaciones desarrolladas en Alemania por Volkswagen AG, [36] donde el éxito del negocio en la fabricación de automóviles depende de la satisfacción de las expectativas de sus clientes, por consiguiente, la selección del material correcto y tratamiento de superficie contribuyen al buen funcionamiento y decoración de autopartes, donde principalmente, la reducción del peso, fricción y resistencia a la corrosión se exigen más para los sistemas automotrices modernos. Estos tratamientos superficiales son cada vez más comunes en las aplicaciones del sistema de propulsión y del motor. De manera que la Ingeniería de superficies de plasma ya ha alcanzado una amplia gama de aplicaciones y es una tecnología estándar al lado de técnicas convencionales.

#### IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

##### 4.1 Material

El material que se utilizó en esta investigación fue una barra de Fundición Nodular Ferrítica, fig.15, donde encontramos esferas de grafito incrustadas en una matriz ferrítica, las propiedades más importantes de esta aleación son, alta resistencia al impacto, moderada conductividad térmica, alta permeabilidad magnética y una buena resistencia a la corrosión.



a) Perfil 1



b) Perfil 2

Fig.15 Barra de Fundición nodular

La barra fue cortada elaborando testigos con dimensiones mostradas en el plano, fig. 16, que permitieron caracterizar al material antes y después del tratamiento. Cabe mencionar que esta barra fue elaborada en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, dentro del Departamento de Metalurgia.

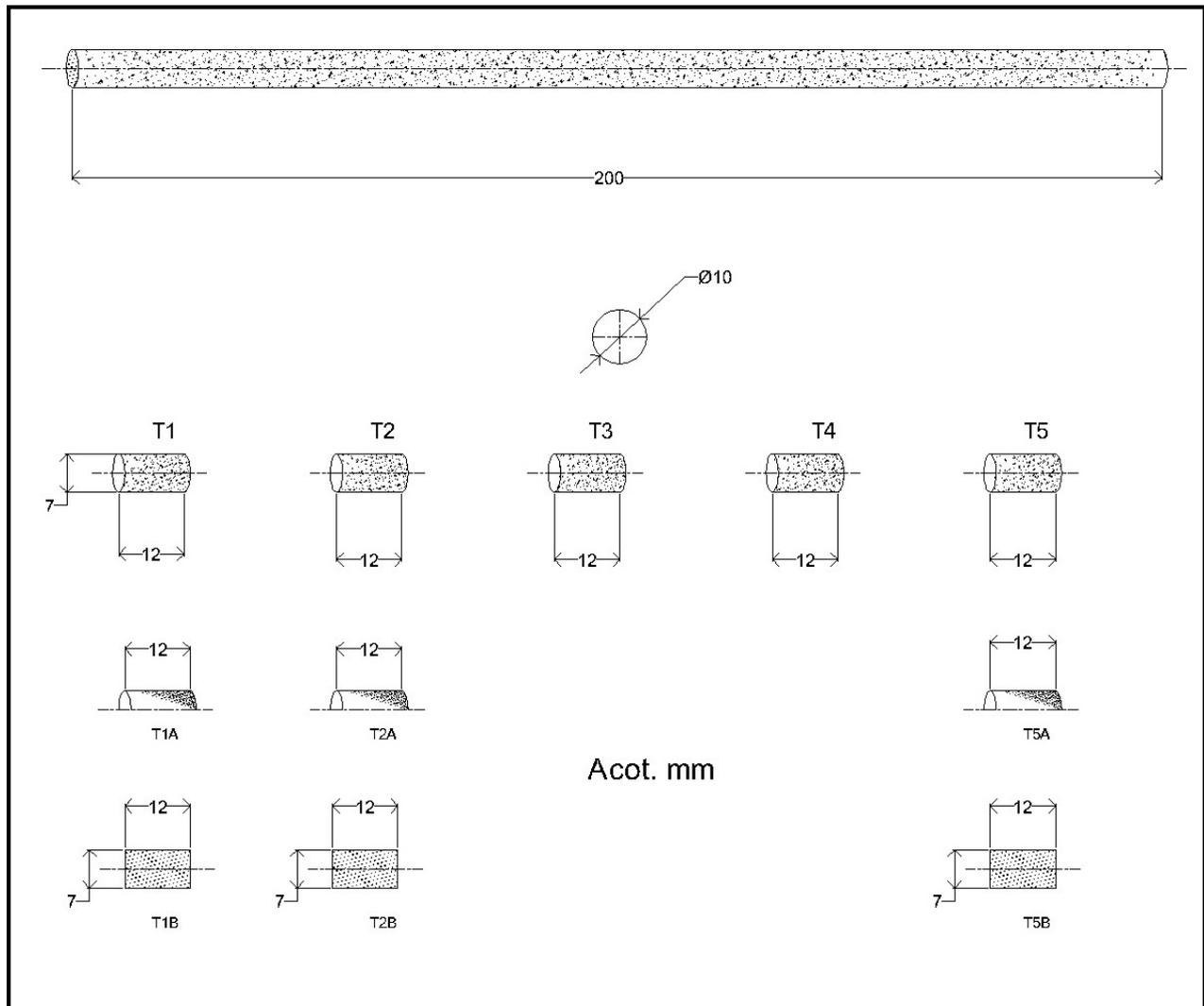


Fig. 16 Testigos de la Fundición Nodular

Una de las características de esta fundición es su composición química que se muestra en la fig. 17, la cual corresponde a valores promedio de su composición así como los

elementos aleantes que conforman dicha aleación, mostrando los valores más altos en cualquier fundición los tres elementos importantes que son Fe-C-Sí.

<i>Program: FE-22</i>		<i>10/10/2011 02:14:32 PM</i>							
<i>Comment: FACULTAD DE QUIMICA UNAM HIERROS</i>		<i>Elements: Concentration</i>							
<i>Average and RSD (n=3)</i>									
<i>Muestra No:</i>		<i>Quality:</i>							
<i>Usuario:</i>		<i>Analista:</i>							
<i>Comentario:</i>									
	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Al</b>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
<i>x</i>	<b>3.870</b>	<b>2.531</b>	<b>0.3993</b>	<b>0.0106</b>	<b>0.0114</b>	<b>0.0847</b>	<b>&lt;0.0500</b>	<b>0.0343</b>	<b>0.0131</b>
<i>s</i>	0.0214	0.0142	0.0024	0.0005	0.0019	0.0006	0.0002	0.0008	0.0001
<i>sr</i>	0.554	0.561	0.597	5.059	17.096	0.726	0.418	2.240	1.043
	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Nb</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Pb</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>	
	%	%	%	%	%	%	%	%	
<i>x</i>	<b>0.0059</b>	<b>0.1475</b>	<b>0.0030</b>	<b>0.0039</b>	<b>0.0053</b>	<b>0.0027</b>	<b>0.0312</b>	<b>92.8</b>	
<i>s</i>	0.0004	0.0022	0.0003	0.0000	0.0001	0.0000	0.0037	0.0283	
<i>sr</i>	6.065	1.473	9.556	1.108	1.066	1.664	11.784	0.031	

Fig.17 Composición química de la fundición nodular

#### 4.2 Equipo para la nitruración iónica

Se muestra una configuración general y básica de un sistema de plasma de baja presión, el sistema incluye dispositivos de suministro de gases con sus controladores de flujo y el equipo y los medidores del vacío de la cámara. La cámara suele ser, principalmente, de acero inoxidable con un volumen que puede alcanzar varios metros cúbicos. En general, la presión de trabajo está entre  $10^{-4}$  y 10 mbar, fig. 18.

La energía o modo de excitación para la activación del plasma se suministra de varias maneras; fuentes de voltaje DC continuas o pulsadas, generadores de baja frecuencia inferior a 100kHz, de radiofrecuencia típica de 13.56 MHz y por microondas 2.45 GHz.

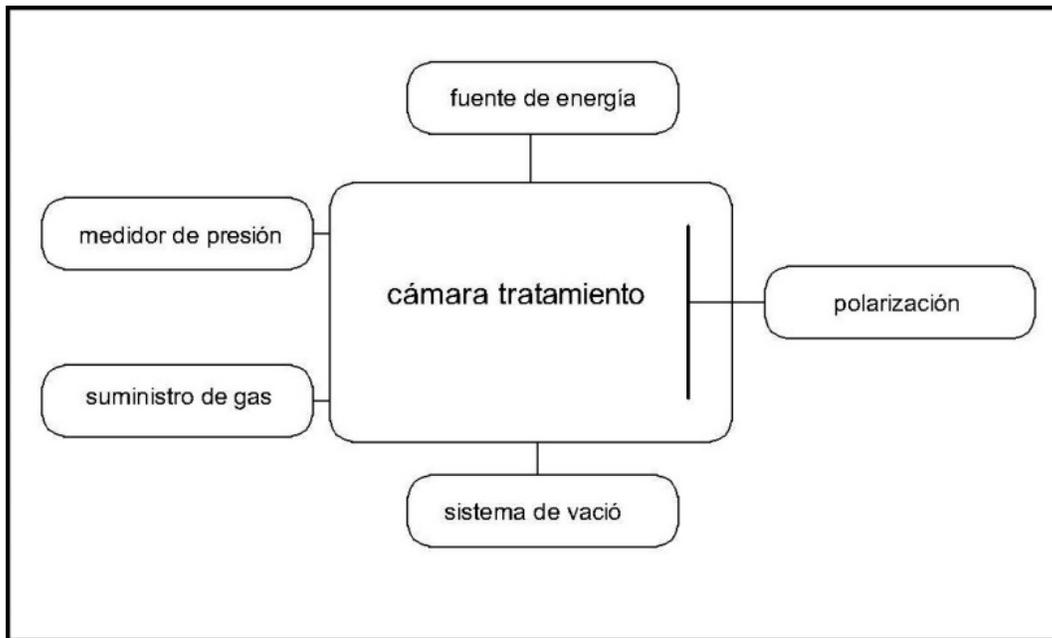


Fig. 18 Esquema de una cámara de un plasma de baja presión

A continuación se muestra el equipo de nitruración iónica con el que cuenta el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, dentro del Departamento de Física Experimental, en su laboratorio de Alto Vacío, fig. 19.

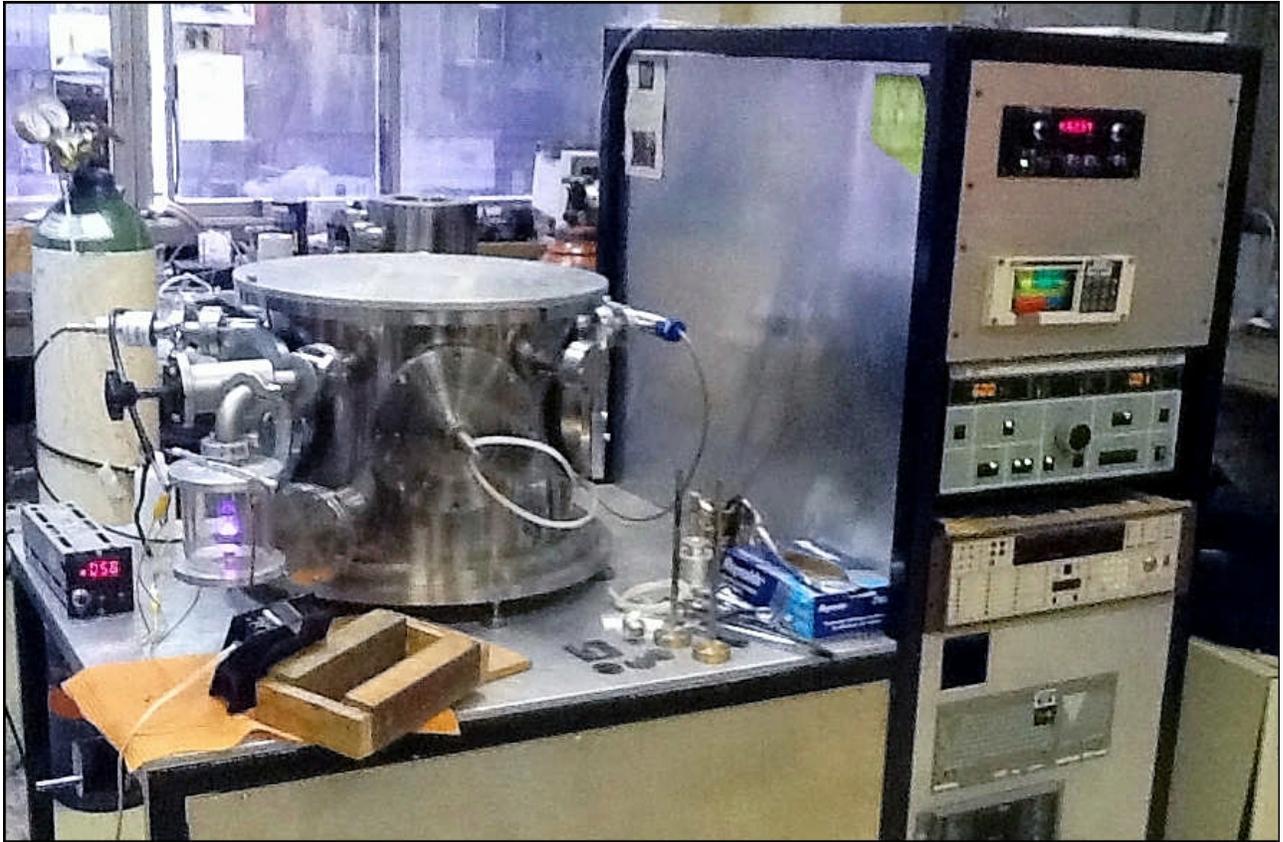


Fig. 19 Laboratorio de Alto Vacío IFUNAM

Ahora se describirá cada una de las partes del equipo para poder llevar a cabo el experimento:

1. Sistema de Vacío, dentro de este sistema se encuentra una cámara de proceso, fig. 20, que dentro de sus características presenta:
  - Un volumen que debe adecuarse a la velocidad de bombeo de una bomba de vacío.
  - Su resistencia mecánica es importante ya que debe ser capaz de soportar la presión ejercida por la atmósfera debido a la diferencia de presiones interna y externa.
  - Su geometría en este caso cilíndrica permite la hermeticidad, para evitar fugas que afecten el proceso por no alcanzar un vacío requerido.

- La compatibilidad del material de la cámara no deber ser poroso y con sellos de acuerdo a la presión requerida.
- Bombas de Vacío, que forman parte importante del sistema de vacío ya que son las encargadas de generar vacío, que requiere el gas dentro de la cámara y el cual es evacuado al exterior usando un mecanismo externo.

Al inicio del proceso de bombeo, cada unidad volumétrica contiene materia (moléculas de la atmósfera), a medida de que la presión de la cámara disminuye por la acción de la bomba, dicha unidad volumétrica contendrá menos moléculas hasta alcanzar un estado estacionario en donde la presión se mantiene constante, lo que significa que cada unidad volumétrica ya no contiene aire y por lo tanto la velocidad es cero.

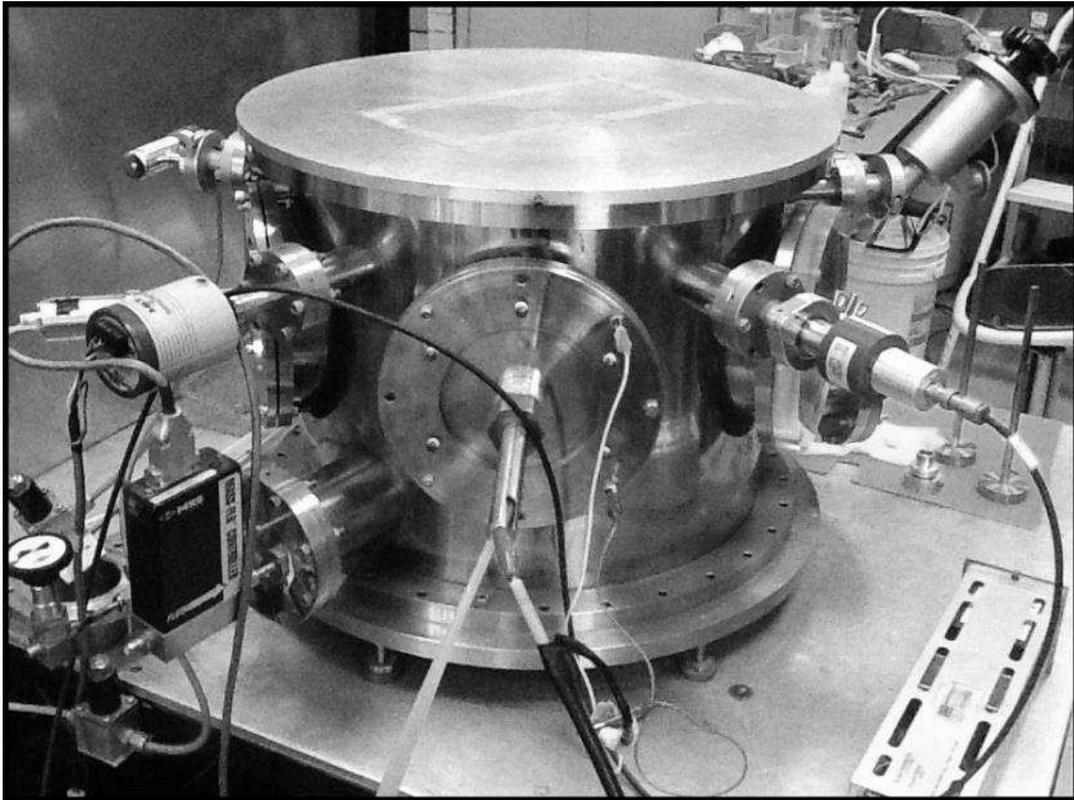


Fig. 20 Cámara de Proceso para nitruración iónica

2. Suministro de gases, la condición de flujo, indica la movilidad de un gas por una tubería en donde existe una diferencia de presiones, donde sus moléculas se mueven dentro de un tubo en una dirección preferencial ya que el movimiento no depende de una diferencia de energía y en un intervalo de alto y ultra alto vacío el flujo es de tipo molecular.

En nuestro caso se trabajó con una mezcla gaseosa de  $N_2-H_2$  y  $Ar-H_2$  y se determinó como óptimo un porcentaje de  $H_2$  en la mezcla que no supera el 10%, fig. 21.



Fig. 21 Medidores de flujo de gas y presión

3. Medidor de presión, un tipo de medidores de presión-vacío que contempla el sistema es la medida del vacío a través de fenómenos físicos que cambian con una variación de la presión. Por lo tanto, estos medidores tienen la función de medir la presión en función de la temperatura y su variación en temperatura indica un cambio en la densidad molecular y por tanto, un cambio en la presión interna, fig.21.
4. Fuente de energía, con la que cuenta el sistema nos proporciona un voltaje de al menos 600 Volts CD y un amperaje de 100 mA, es decir una potencia aproximada de los 200 Watts, fig. 22.



Fig. 22 Fuente de energía

5. Cámara de tratamiento, fig. 23, es una cámara de vacío la cual tiene las siguientes medidas aproximadas: 5 cm de alto y 13 cm diámetro y está compuesta por los siguientes elementos:
- Un tubo de lucita transparente que permite observar dentro de la cámara, este material tiene un aspecto de vidrio y es ligero, resistente al impacto y un buen aislante térmico.
  - Dos tapas de acero inoxidable que permiten disminuir la transferencia de calor por conducción, y sobre ambas se diseñó una caja para introducir o-rings que sirven como sellos entre el tubo de lucita y las tapas evitando fugas.
  - Tapa superior, se encuentra colocada una brida para realizar la conexión entre la cámara de proceso y a su vez a la bomba mecánica encargada de hacer el vacío, además se encuentran un par de atravesadores que permiten realizar la polarización de la cámara.
  - Tapa inferior, en esta tapa se colocó un atravesador de cobre en la parte central para hacer la función de soporte del material a ser tratado, además de un tubo cerámico que cubre al sujetador y así evitar arcos eléctricos durante el proceso.



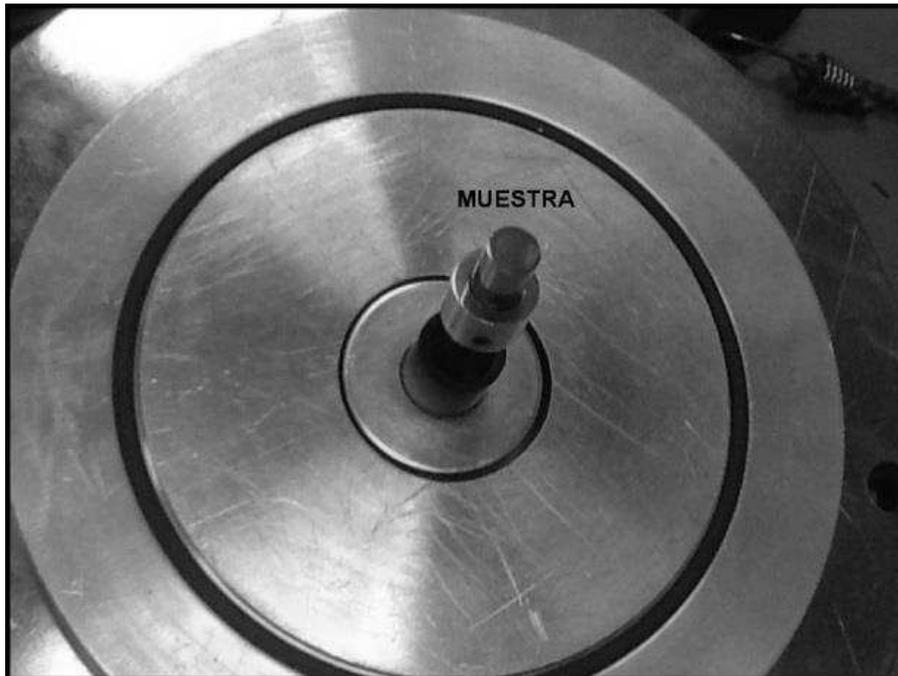
Fig. 23 Cámara de tratamiento para nitruración iónica

6. Polarización, la función de orientar la ionización de la mezcla de gases cerca del blanco se debe a la adecuada polarización del sistema, es decir, un ánodo que se encuentra conectado con ayuda de un caimán a la tapa superior de la cámara de tratamiento y un cátodo que es conectado en la tapa inferior de la cámara el cual polariza al material que va ser tratado, como se muestra en la Fig. 9.

### 4.3 Experimento

Metodología para realizar un tratamiento de nitruración iónica en el laboratorio de alto vacío del Instituto de Física, UNAM:

1. Inicialmente, es necesario que la cámara de tratamiento esté limpia y seca lo más posible para no contaminar el proceso, de manera que hay que limpiar las partes internas con un poco de alcohol etílico con una tela libre de pelusa, además de verificar las conexiones de vacío.
2. La muestra a tratar debe encontrarse limpia y seca de cualquier contaminante.
3. Revisar que los o-rings de las tapas de la cámara de tratamiento estén en buenas condiciones y engrasados, para que la cámara este herméticamente cerrada.
4. Se ensambla la cámara de tratamiento a la cámara de proceso con ayuda de la brida que se encuentra en la tapa superior de la cámara de tratamiento y a su vez a la bomba de vacío, fig. 24.



a) Colocación de la muestra



b) Colocación de la cámara de tratamiento

Fig. 24 Preparación de la cámara de tratamiento

5. Colocada la cámara de tratamiento y revisadas las conexiones del sistema, comienza la operación de vacío y se abre en ese momento la llave de paso que comunica a la cámara de tratamiento, y así el proceso de vacío se da en todo el sistema, durante la práctica se alcanzó una presión base después de 24 horas aproximadamente.
6. Una vez que la presión base alcanza un estado estacionario, se cierra la llave de paso de la cámara de tratamiento y comienza una presión interna a subir la cual se le conoce como presión de trabajo, se deja pasar un tiempo de estabilización para que la presión de trabajo presente un estado estacionario nuevamente.
7. En ese momento, se enciende el medidor del flujo de gas que permite alimentar a las cámaras de proceso y de tratamiento de una manera continua y así

posteriormente se abren las botellas de gas que en este caso son nitrógeno e hidrógeno y así comienzan a fluir los gases hacia la cámara de tratamiento para formar una mezcla.

8. El paso siguiente es encender la fuente de energía y alcanzar el voltaje y la corriente requerida para el proceso.
9. Aplicado el voltaje entre los electrodos del sistema (cámara de tratamiento) y la descarga gaseosa se tiene por consecuencia un gas ionizado (plasma) el cual es visible.
10. Posteriormente, se deja el tratamiento el tiempo requerido para nitrurar la muestra.

## V. RESULTADOS

### 5.1 Caracterización del Testigo 1

La primera tarea fue preparar el material con testigos (muestras) que permitieron ir obteniendo información necesaria para el estudio. La preparación de muestras para su observación mediante microscopía óptica es una tarea laboriosa y que debe hacerse con mucho cuidado, una caracterización por microscopio dependerá de una buena preparación. Si las muestras están preparadas defectuosamente, pueden producir información errónea.

Durante la preparación y caracterización de las muestras se tuvo el siguiente procedimiento: de la barra de fundición nodular en bruto se cortaron testigos con medidas específicas para su tratamiento, fig. 25.

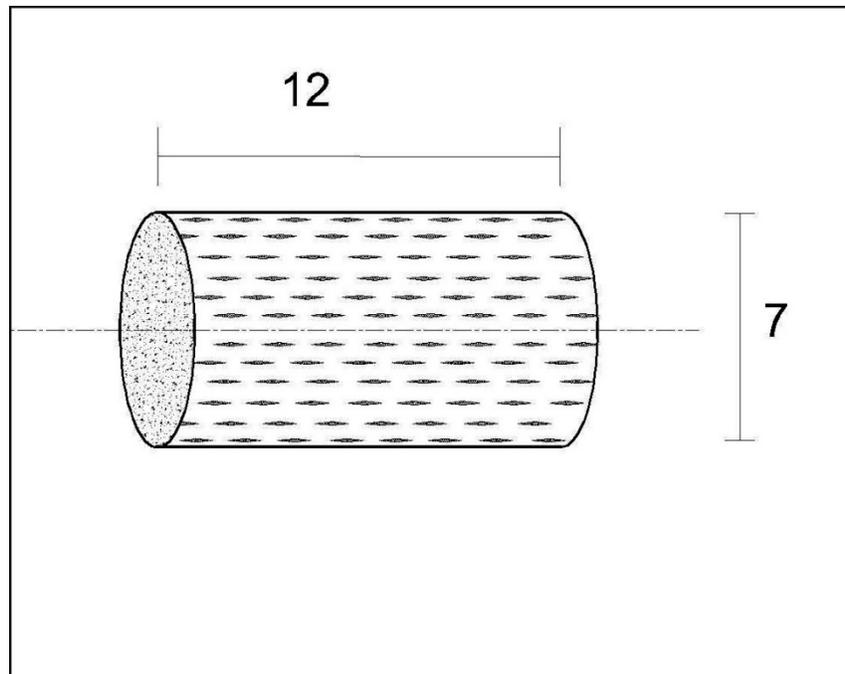


Fig. 25 Medidas de cada Testigo (mm)

- Se habilitó el material de la barra, cortando las medidas aproximadas a los 12 mm de longitud con un diámetro de 7 mm, dejando una tolerancia de  $\pm 1$  mm, en cada testigo.
- La barra de 20 cm de longitud fue montada en un torno para ser desbasta y así obtener el diámetro y longitud aproximados.
- Una vez montada la barra en el torno comenzó su proceso de pulido a espejo, comenzando con lijas gruesas que dan un terminado burdo hasta finalizar con lijas finas que permiten obtener un pulido más delicado, fig. 26. El proceso fue el siguiente;
- La técnica convencional para la preparación está constituida por las operaciones de desbaste, pulido y ataque químico. La superficie a pulir debe ser primero desbastada con ayuda de lijas con abrasivos gruesos que van de los 220 hasta cada vez más finas de 4000. La superficie de la muestra debe quedar menos marcada por el desbaste, hasta llegar a los granos más finos que pasan por paños que son impregnados de abrasivos que pueden ser suspensiones de alúmina, magnesia o en polvo diamante.

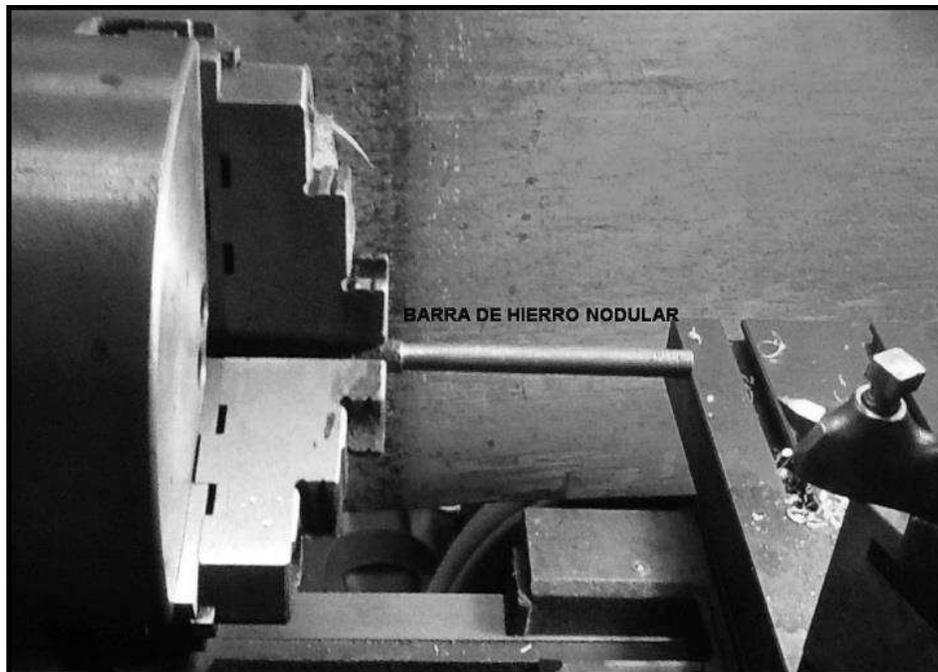


Fig. 26 Inicio del pulido de la barra de fundición nodular en torno

### a) Composición química

Dentro del Instituto de Física, el Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del IFUNAM cuenta con servicios de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) el cual se encuentra equipado con un detector de rayos X, EDS (Espectroscopia de Energía Dispersa), para el análisis químico de elementos. También se puede obtener una observación topográfica "normal" SEM imagen de la señal de los electrones secundarios, así como una visión global de la diversidad de los elementos presentes en la superficie de una muestra a partir de los "electrones retro dispersados". El Testigo 1, fue preparado para su análisis, a través de esta técnica, el cual tuvo que ser cortado en dos secciones, y pulido a espejo una sección y encapsulada, como se muestra en la fig. 27.

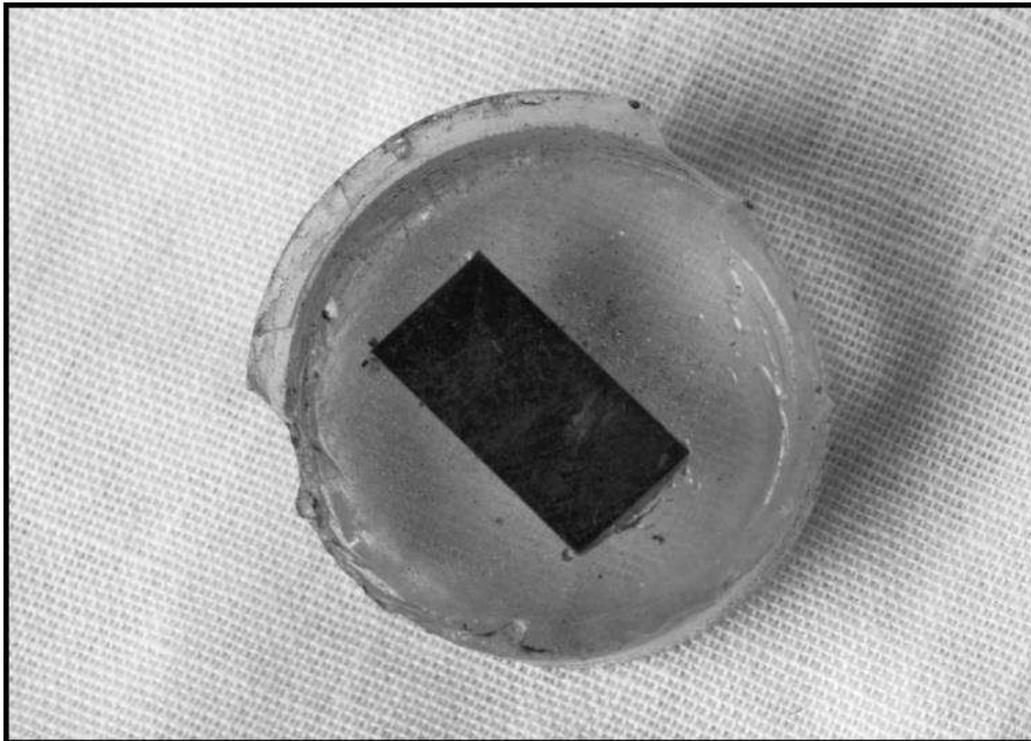
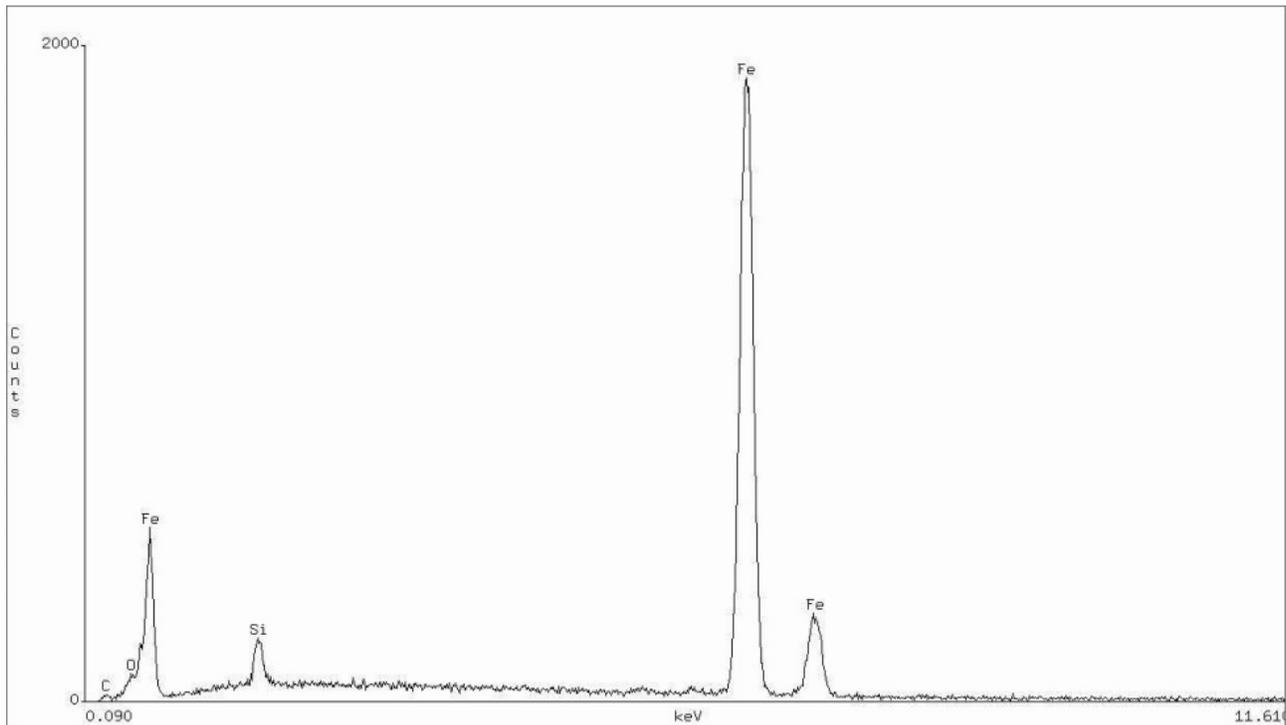


Fig. 27 Testigo 1, seccionado y encapsulado para su análisis

A continuación se muestra el análisis realizado, en el cual se detectan las características, utilizando un blanco de rayos X de cobre (Cu). La señal permite formar una especie de mapa de la ubicación de los elementos individuales encontrados, fig. 28.



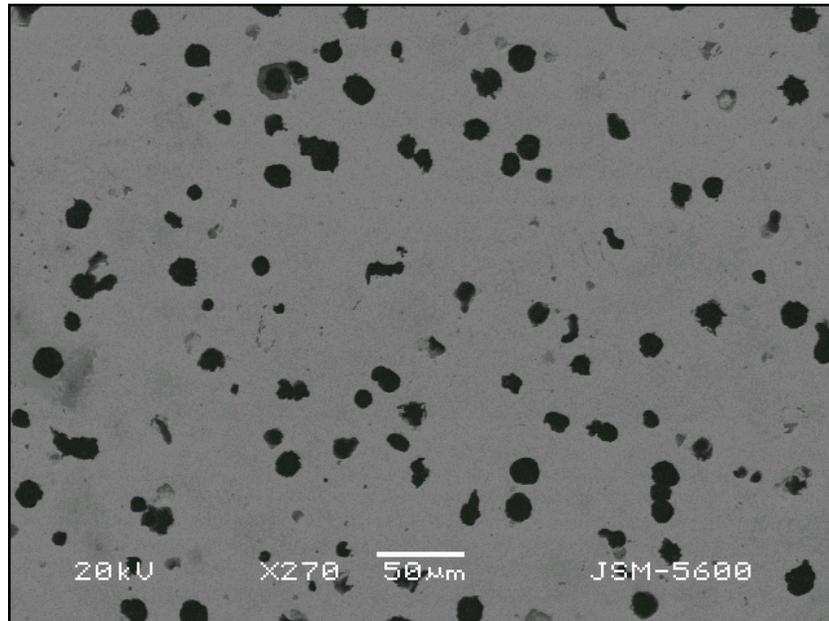
a) Espectro

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
C -K	0,0078	5,276	16,20	4,12	+/- 0,42
Si-K	0,0127	2,489	5,31	3,15	+/- 0,11
O -K	0,0000	2,154	0,00	0,00	+/- 0,00
Fe-K	0,9148	1,014	78,49	92,73	+/- 0,84
Total			100,00	100,00	

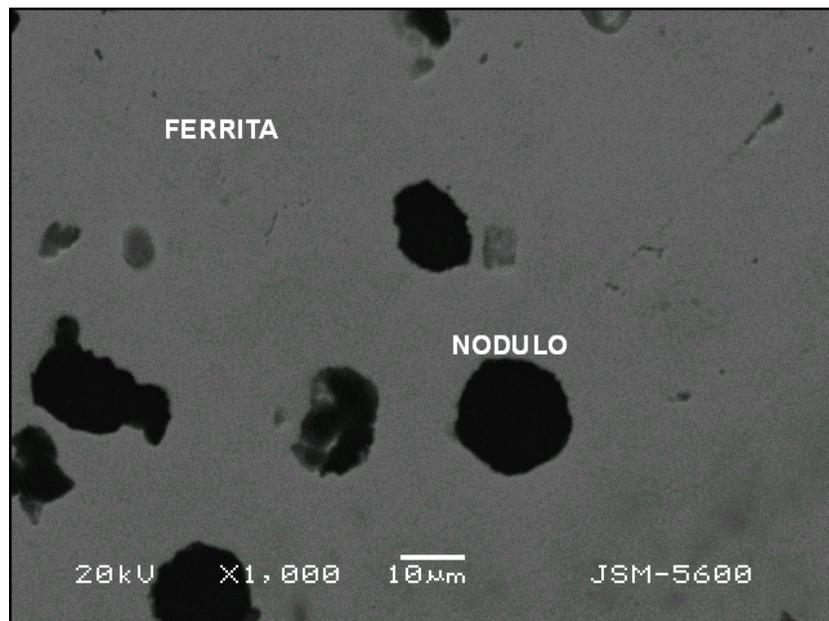
b) Mapeo de elementos

Fig. 28 EDS del Testigo 1

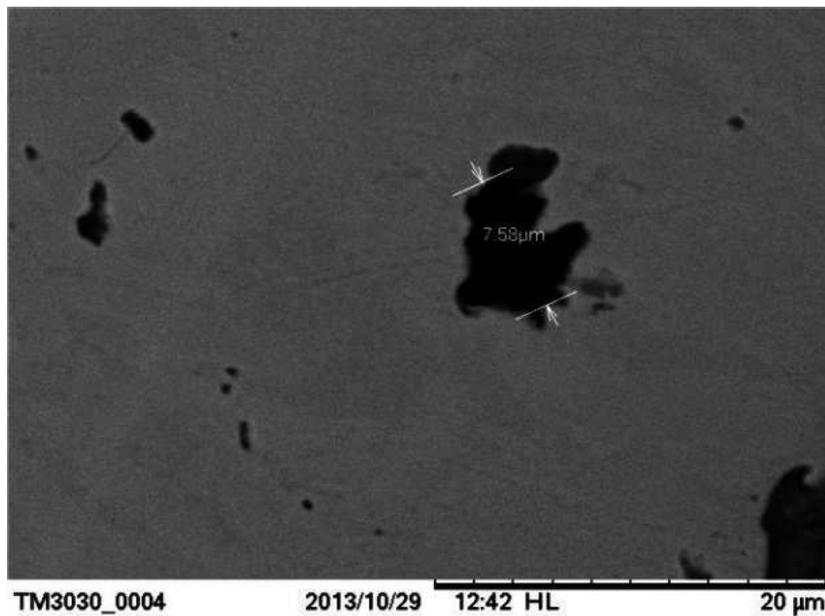
La información más relevante que arroja el análisis son los elementos encontrados en la aleación, el porcentaje en peso, un porcentaje de error y un porcentaje en peso atómico. También se obtuvieron imágenes del Testigo 1, de su microestructura característica de la fundición nodular por medio de está microscopia SEM, fig. 29.



a) 50µm



b) 10µm



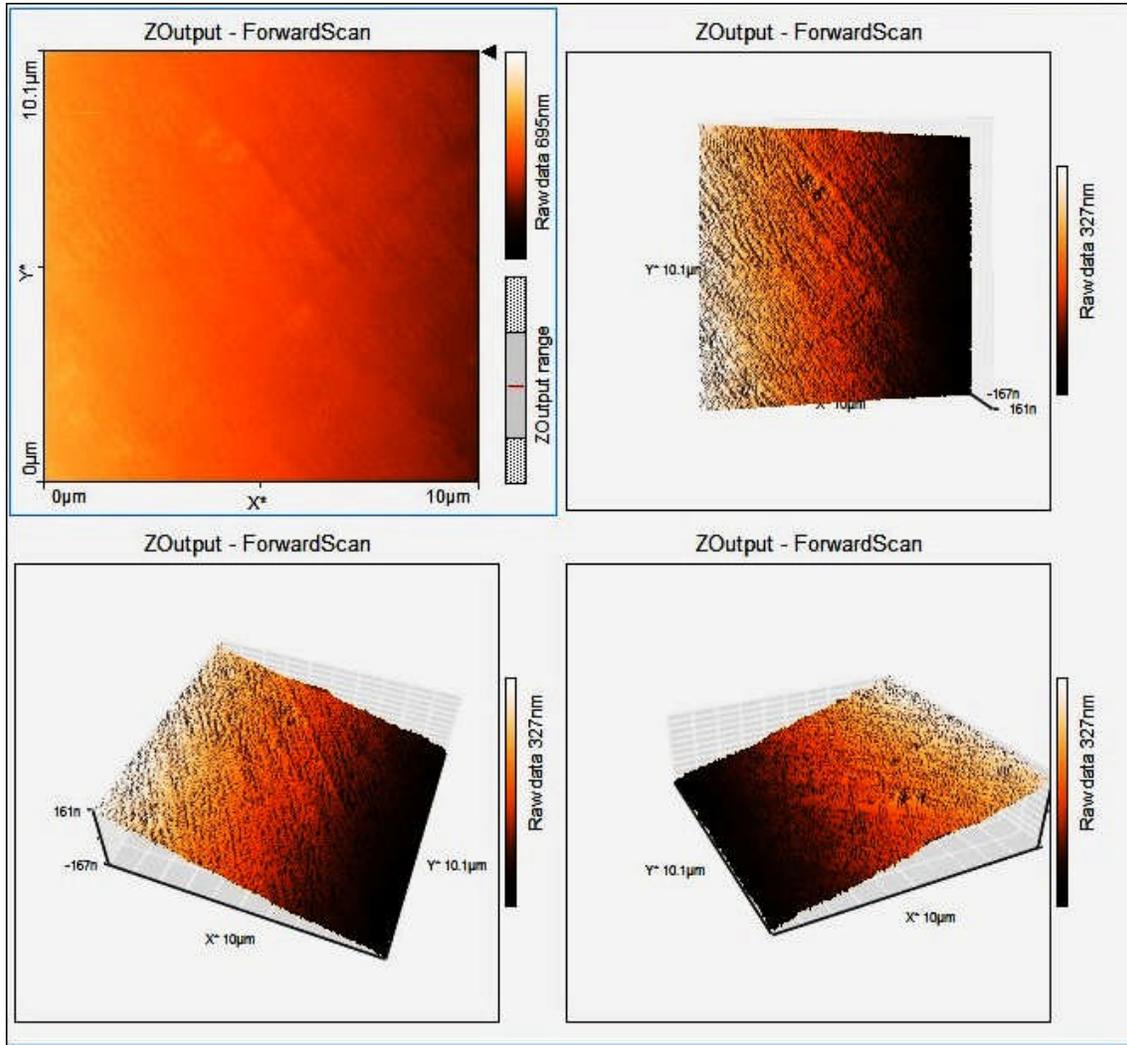
c) 20 μm

Fig. 29 Microestructuras del Testigo 1

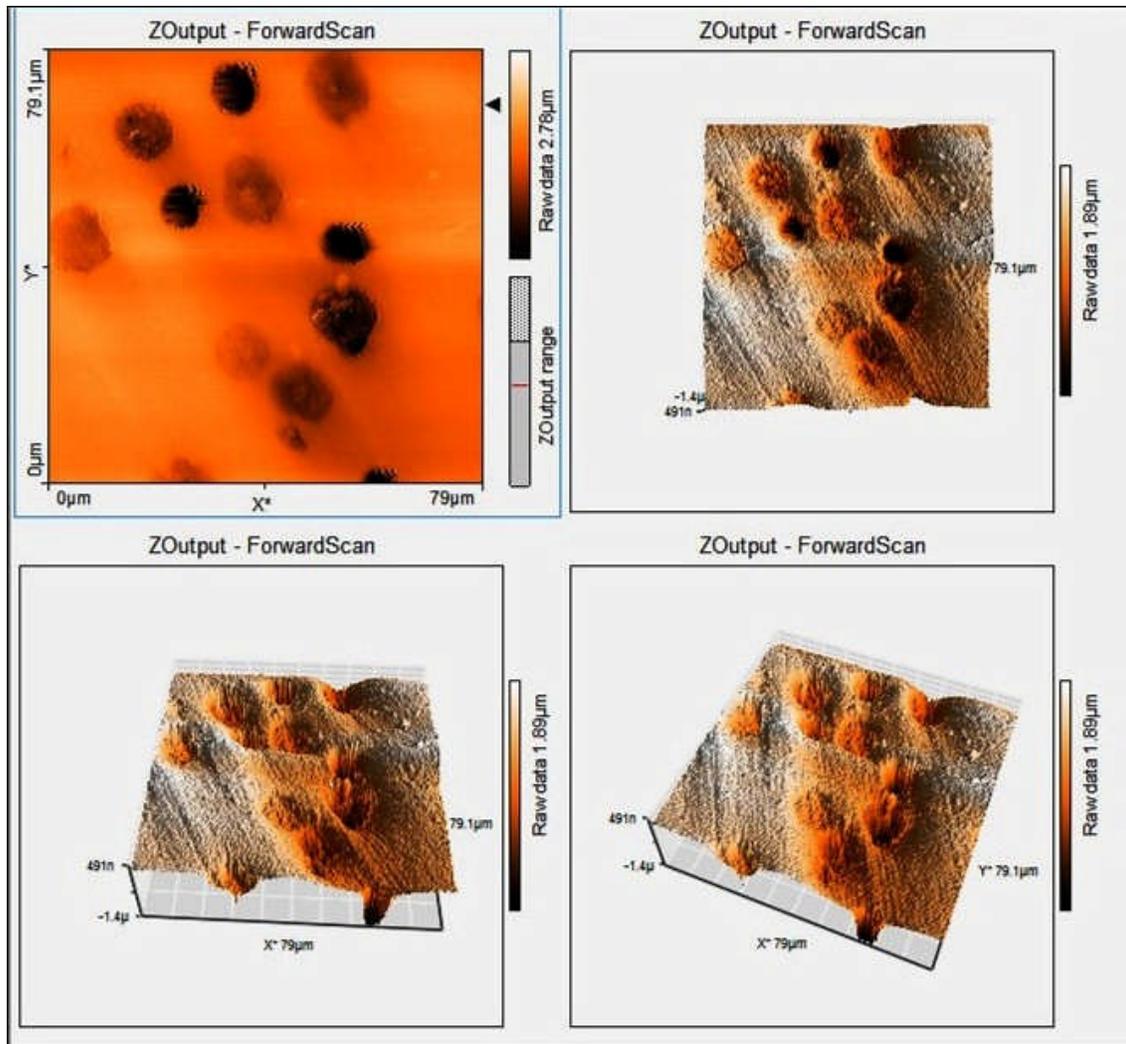
En estas fotografías se ven claramente los nódulos de grafito libre que se encuentran embebidos en una matriz ferrítica.

#### **b) Microscopia por Fuerza Atómica**

Otro estudio que se realizó al Testigo 1, fue un análisis por medio de un Microscopio de Fuerza Atómica, esta técnica de proximidad se llevó a cabo dentro del Taller de Materiales de la Facultad de Ciencias, UNAM, la cual proporciona información de la microestructura de los materiales que permite obtener imágenes con resolución del orden de nanómetros. Además, estas técnicas proporcionan imágenes tridimensionales que permiten cuantificar la profundidad y morfología de las muestras, fig. 30. Cabe mencionar que las imágenes fueron tomadas de la superficie de la muestra.



a) Superficie porosa a 10µm



b) Nódulos de grafito en la matriz ferrítica a 79μm

Fig. 30 Imágenes de la superficie del Testigo 1

### c) Microdureza

A continuación, se muestran los resultados de las mediciones tomadas de la microdureza Vickers al Testigo 1, el cual fue cortado transversalmente, con una carga de 50g en un tiempo de 20 segundos, en su parte interna como en su superficie, figs. 31 y 32.

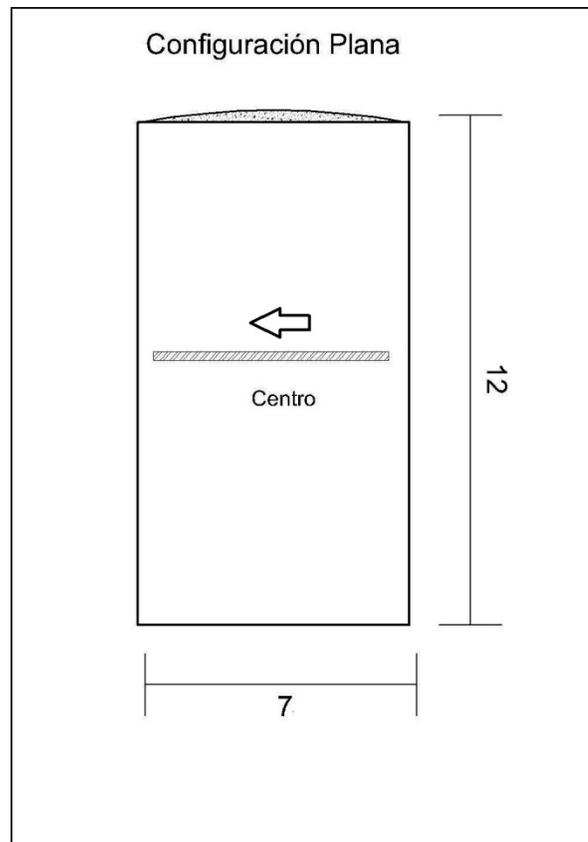
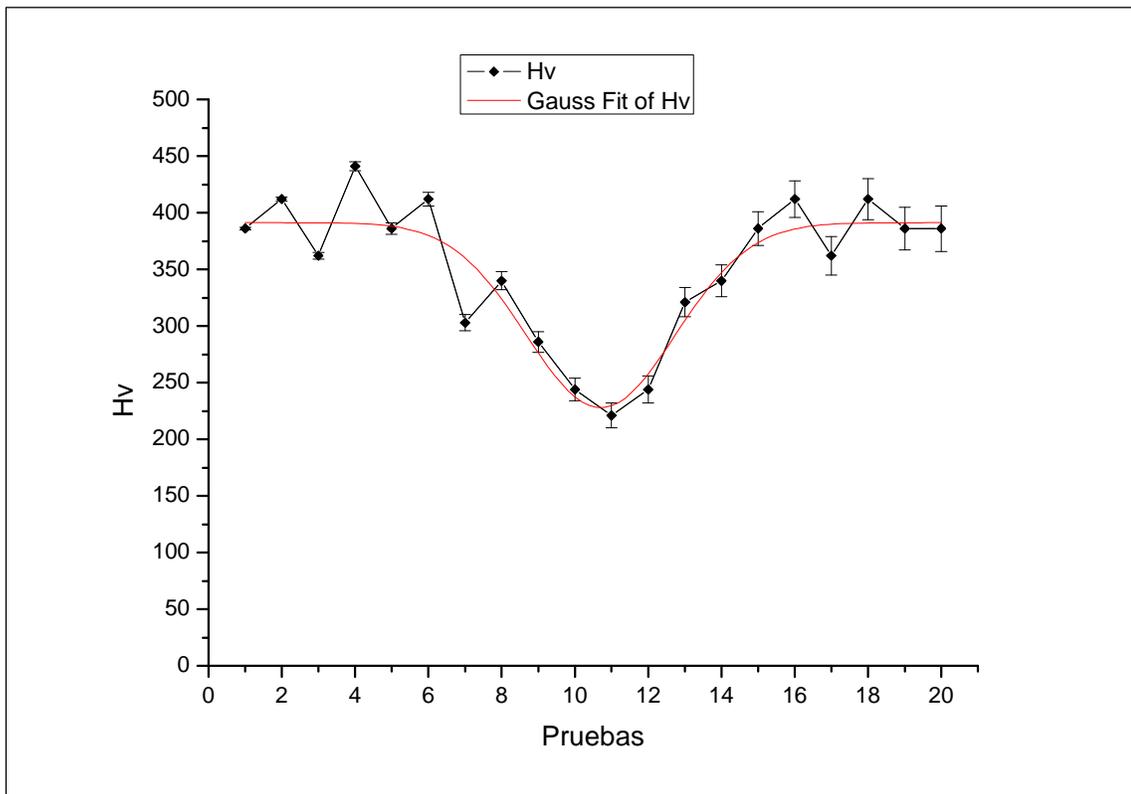


Fig. 31 Microdureza en su parte interna del Testigo 1

La primera medición de la microdureza del Testigo 1, fue en su parte interna para verificar el padrón correspondiente a esta zona, por lo cual, se tomaron 20 mediciones desde un extremo al otro pasando en el centro de la muestra, a una distancia de 0.5 mm, aproximadamente. Los resultados obtenidos se muestran en la grafica 1.



Grafica 1. Mediciones de microdureza en el Testigo 1-interna

	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Pruebas	20	10.5	5.91	210	1	10.5	20
Hv	20	<b>352.1</b>	63.57	7042	221	374	441

Lo que podemos observar en la grafica 1, es el comportamiento de dureza que tiene el Testigo1, donde su dureza interna es mayor en los extremos y va disminuyendo al acercarse al centro con una dureza mínima de 221 HV.

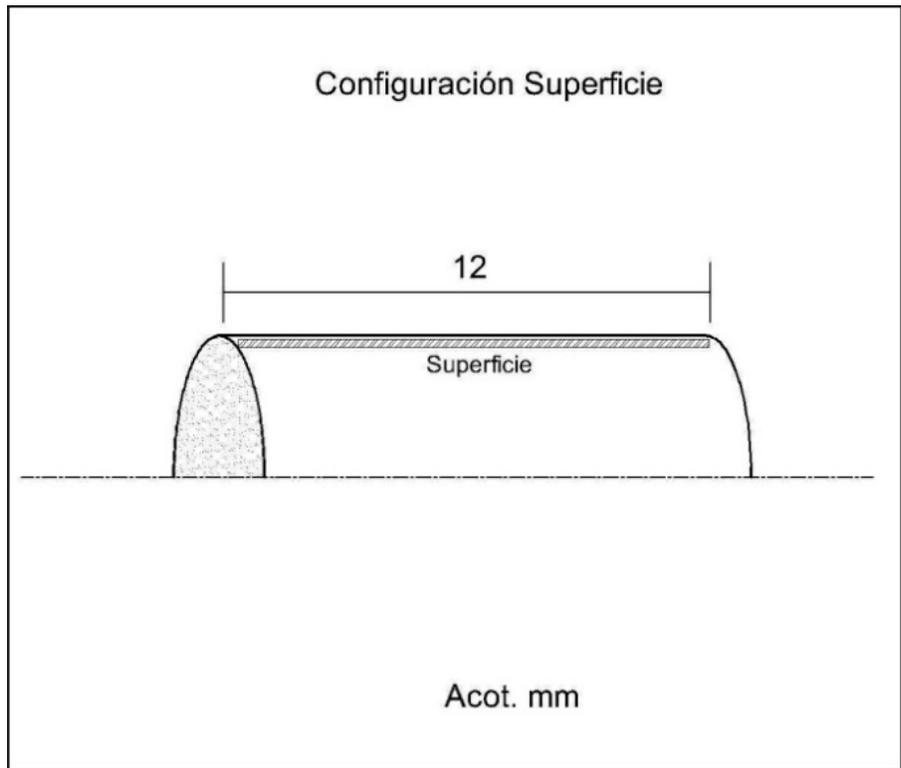
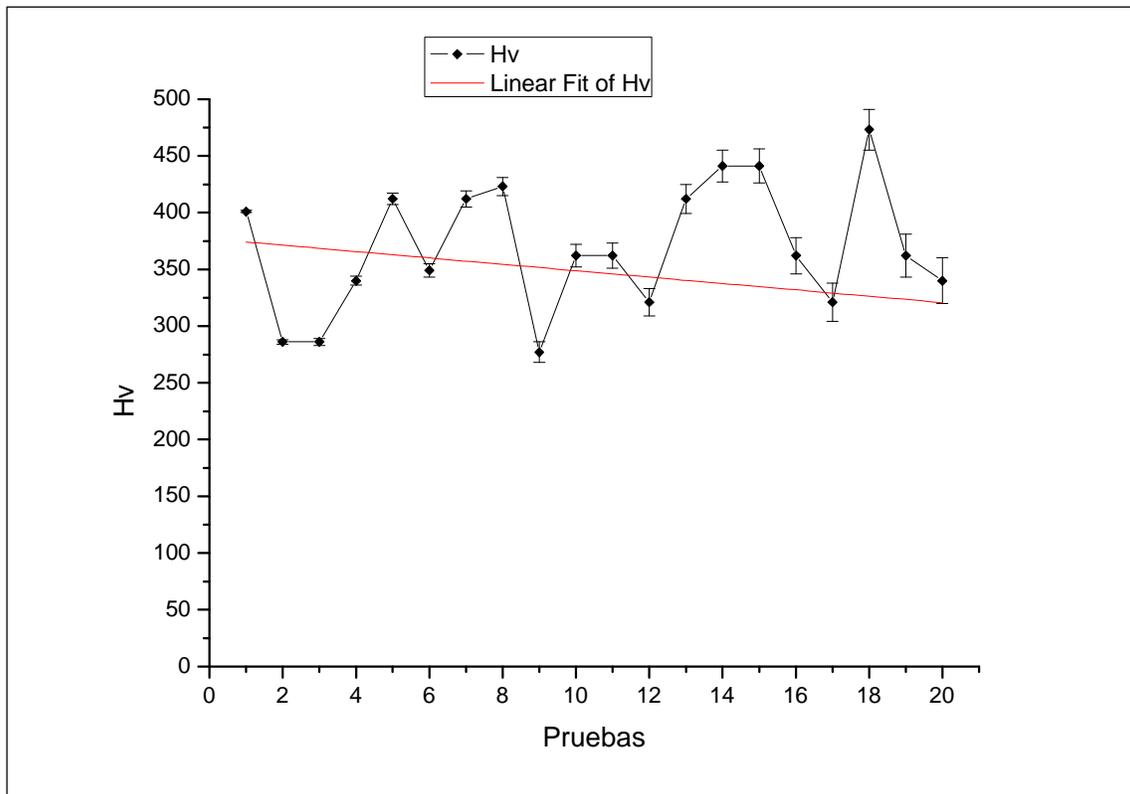


Fig. 32 Microdureza en la superficie del Testigo 1

La segunda muestra de microdureza tomada al testigo 1, fue su superficie para verificar el padrón que sigue, por lo cual, se tomarón 20 mediciones a una distancia de 0.5 mm, entre ellas, como se muestran en la gráfica 2.



Grafica 2. Mediciones de microdureza en el Testigo 1-superficie

	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Pruebas	20	10.5	5.91	210	1	10.5	20
Hv	20	<b>369.1</b>	56.10	83	277	362	473

En esta gráfica se observa un comportamiento más lineal con respecto a la parte interna, por lo tanto, se obtiene un valor medio de microdureza de 369.1 HV.

Algunas consideraciones sobre las mediciones sobre la dureza en el Testigo1, una vez tomadas las medidas podemos decir, que en el centro de la barra tiene una menor dureza con respecto a su superficie, esto es como consecuencia de:

- Al realizar el vaciado del metal fundido al molde de la pieza, tiende a enfriarse con menor tiempo en el centro del molde.

- Mientras el metal fundido que queda depositado en torno a las fronteras del molde presenta un enfriamiento más rápido, por lo cual presenta una mayor dureza en dicha zona.
- Es de esta manera que las mediciones de microdureza varían en un 40% del centro de la pieza testigo con respecto a su superficie.

#### d) Difracción de Rayos X

Se analizó el Testigo1, mediante difracción de rayos X correspondiente a la fundición nodular previo a la nitruración. El diagrama de difracción fue obtenido con las siguientes condiciones del barrido: rango de  $2\theta$  desde  $4^\circ$  a  $109^\circ$ , paso de barrido de  $0,039^\circ$  y en un tiempo de barrido por paso de 54 s, fig. 33.

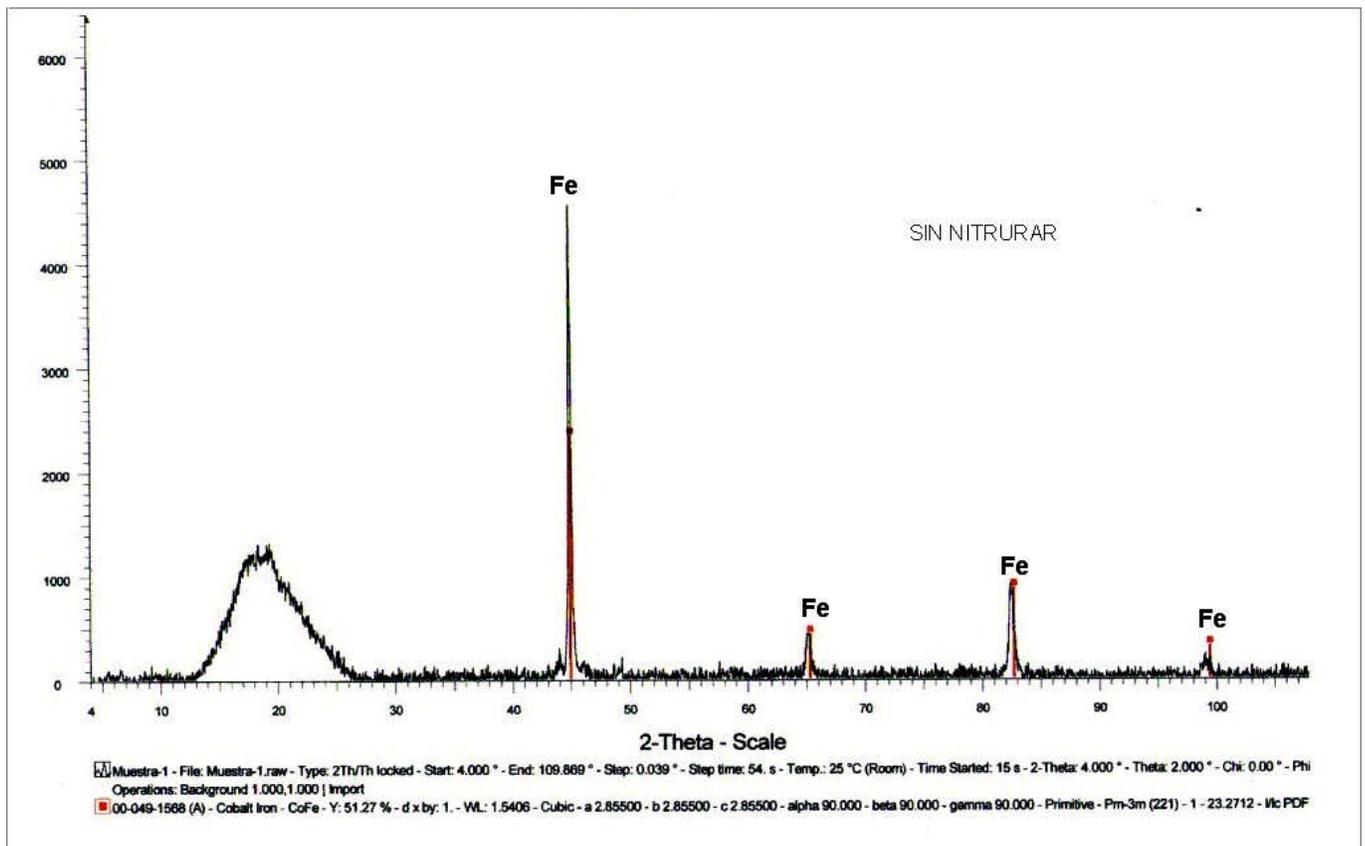


Fig. 33 Diagrama DRX del Testigo 1

El diagrama obtenido indica que predomina como fase mayoritaria (Fe) en la casi totalidad de la fundición. La fundición nodular que es ampliamente empleada como un material dentro de la ingeniería principalmente en el área automotriz existe el gran interés en mejorar sus propiedades de superficie mediante un tratamiento termoquímico asistido por plasma, principalmente a través de nitruración iónica. Esta investigación tiene el objetivo de evaluar la respuesta del hierro nodular frente a la nitruración iónica. Se discuten y analizan los resultados obtenidos en cada experimento, lo cual lo vuelve un reto interesante, al no contar con mucha bibliografía de este proceso aplicado al material en estudio.

## 5.2 Experimento 1

La primera tarea que se tuvo que realizar dentro del desarrollo de la experimentación, se dio a la tarea de diseñar de la mejor manera posible la concentración del plasma hacia el testigo del material a ser tratado. De modo que para esta prueba se utilizó una muestra de aluminio para comprobar el comportamiento de la descarga; por lo cual se tuvo un primer ensayo, con la siguiente configuración dentro de la cámara de tratamiento, fig. 34.



Fig. 34 Configuración del experimento 1

En esta configuración se añadió un anillo de acero inoxidable que se encuentra conectado con la tapa superior de la cámara y hace la función de ánodo durante el proceso, y así tener una menor distancia entre la muestra (cátodo), lo cual permite una mayor concentración de la descarga gaseosa sobre de ella. Los parámetros importantes para el desarrollo del experimento se muestran a continuación:

Tabla 4. Parámetros del proceso del experimento 1

<b>EXPERIMENTO 1</b>	
Presión de vacío	$1 \times 10^{-4}$ Torr
Gas de trabajo	Ar+H <sub>2</sub> , 90-10% flujo 0.28
Densidad de corriente	1 mA
Tiempo de trabajo	30 min
Temperatura de trabajo	500-600 °C
Voltaje aplicado	500-600 V

Como resultado de estos parámetros se obtuvieron las siguientes condiciones de descarga gaseosa, fig. 35. La intención en este primer ensayo fue concentrar el plasma de manera importante sobre la muestra.



Fig.35 Experimento 1

Las evidencias del primer experimento fueron:

- La formación del plasma de color violeta, debido a la naturaleza de la mezcla de gases utilizados.
- Los destellos blancos en los filamentos de la muestra en la parte superior e inferior, y el destello en el anillo de acero, que se deben a la presencia de arcos eléctricos entre el ánodo y el cátodo, es decir entre el anillo de acero inoxidable y la pieza de trabajo, se observa que la distribución del plasma es en gran parte de la cámara.

- Por lo tanto, este diseño con ayuda del anillo de acero no es lo más adecuado para poder realizar una concentración adecuada sobre nuestra muestra a tratar.

Como consecuencia de los resultados obtenidos en este primer experimento, se dio a la tarea de mejorar la configuración de descarga entre la muestra y el ánodo, por lo cual se optó por seguir usando el anillo pero con ciertas características que contribuyan a mejorar la descarga. Para esto se buscó un anillo de acero inoxidable de una pulgada de diámetro y 1 cm de alto, con estas dimensiones podemos cubrir a la muestra y fue ajustado en la tapa superior de la cámara, fig. 36.



Fig. 36 Anillo de acero inoxidable

### 5.3 Experimento 2

Para este experimento se diseñó una pieza extra que formara parte del cátodo y sirviera como base de la muestra, la cual se llamará portamuestra, fig. 37, la pieza fue elaborada de cobre con un diámetro exterior de 10 mm y uno interno de 8, con una altura de 10 mm, su finalidad es permitir tener una mejor colocación de la muestra y un mejor centrado en la cámara, además de evitar los arcos eléctricos, en la búsqueda de la mejor concentración del plasma en la muestra.



Fig. 37 Portamuestra

Los parámetros utilizados se muestran en la tabla 2, cabe mencionar que la muestra para el experimento es un hierro nodular, el cual llamaremos Testigo 2.

Tabla 5. Parámetros del proceso del experimento 2

<b>EXPERIMENTO 2</b>	
Presión de vacío	$1 \times 10^{-4}$ Torr
Gas de trabajo	Ar+H <sub>2</sub> flujo 1.5
Densidad de corriente	1 mA
Tiempo de trabajo	45 min
Temperatura de trabajo	500-600 °C
Voltaje aplicado	500-600 V

El montaje del Testigo 2, listo para el tratamiento y el resultado obtenido de los parámetros establecidos, se observan en la fig. 38 y 39 respectivamente.



Fig. 38 Configuración del experimento 2

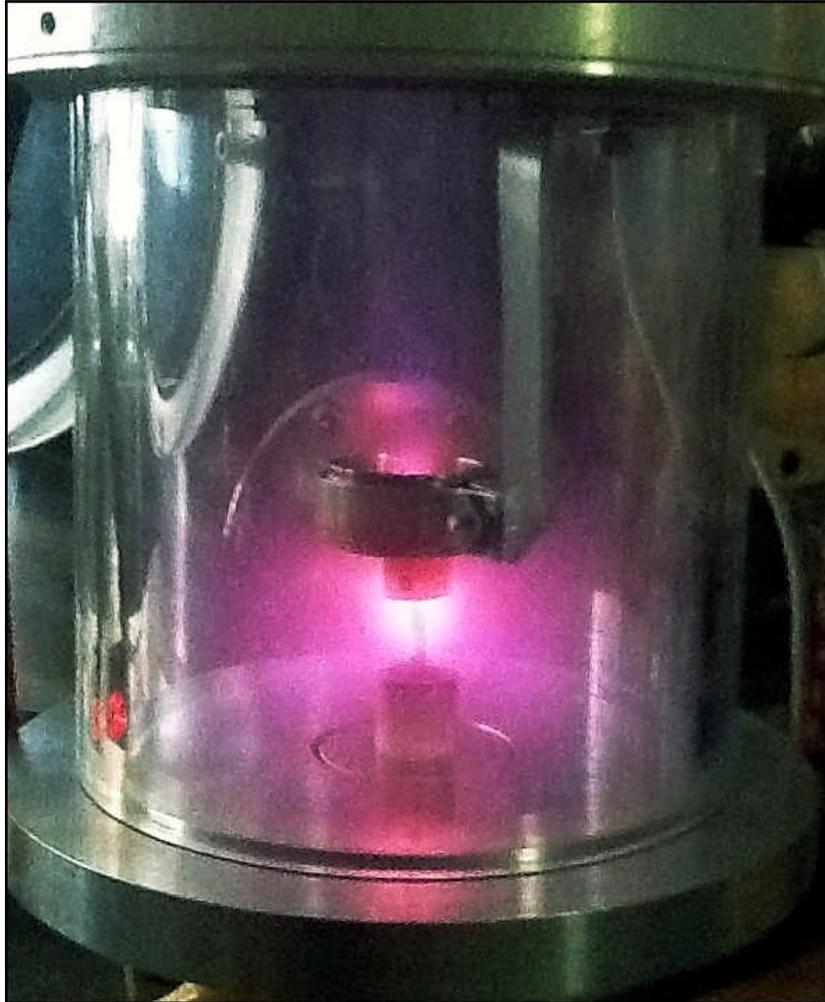


Fig. 39 Experimento 2

A continuación se describe lo ocurrido en el experimento 2:

- Nuevamente se forma el plasma pero su distribución es más reducida dentro de la cámara y más puntualizada hacia la muestra.
- Sin embargo se presenta un destello más luminoso en la parte inferior del anillo, es decir, hay una descarga más concentrada hacia el portamuestra, por lo tanto con esta configuración el cobre recibe una mayor ionización que la muestra.

- De manera que se siguen presentando problemas con la concentración del plasma hacia la muestra.

Al ser parte de la barra de fundición nodular la muestra, se estudió para observar cómo fue afectada por el plasma. El primer indicio de la modificación se obtuvo visualmente, como se observa en la siguiente figura 40.



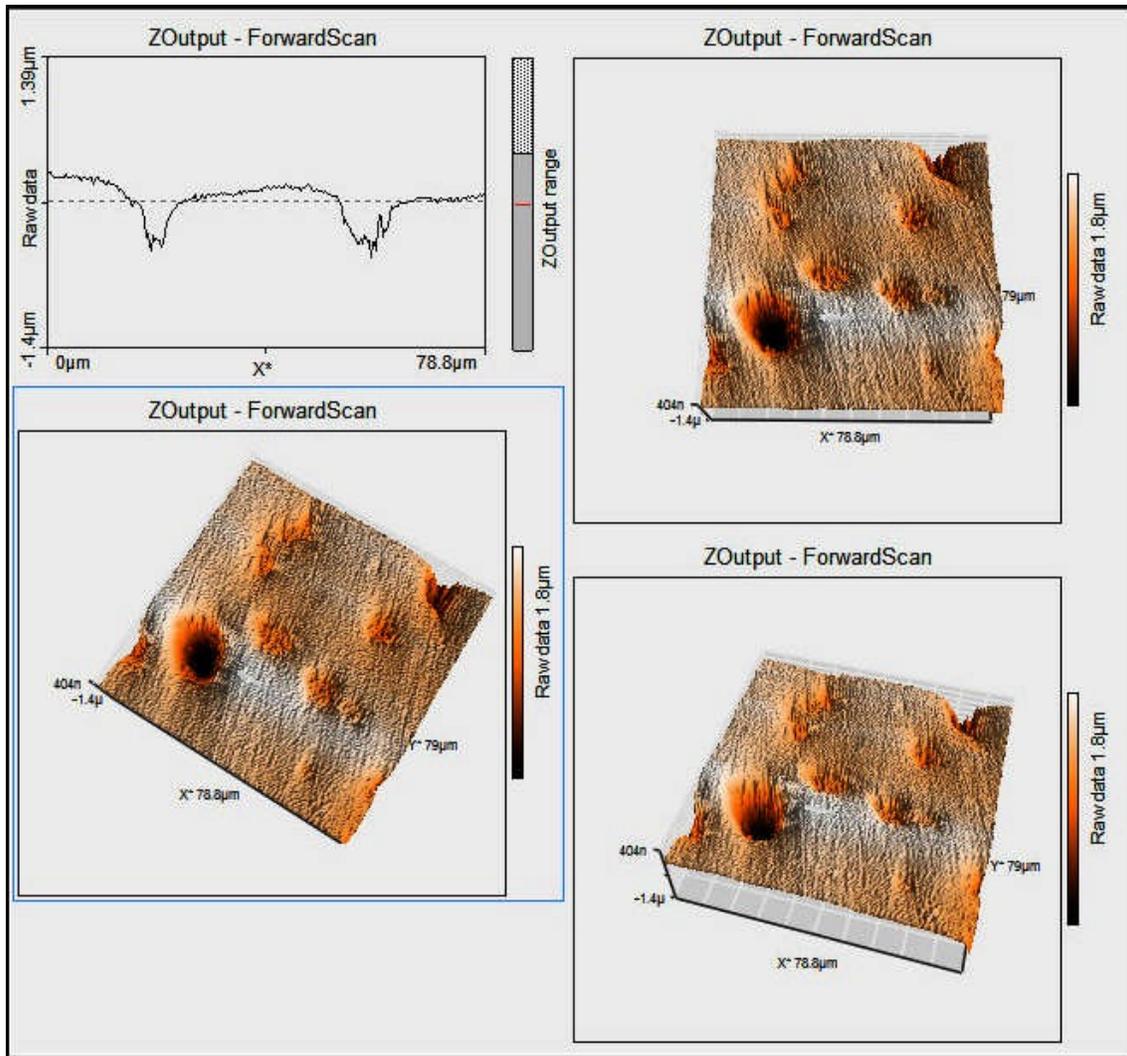
a) Antes de la prueba



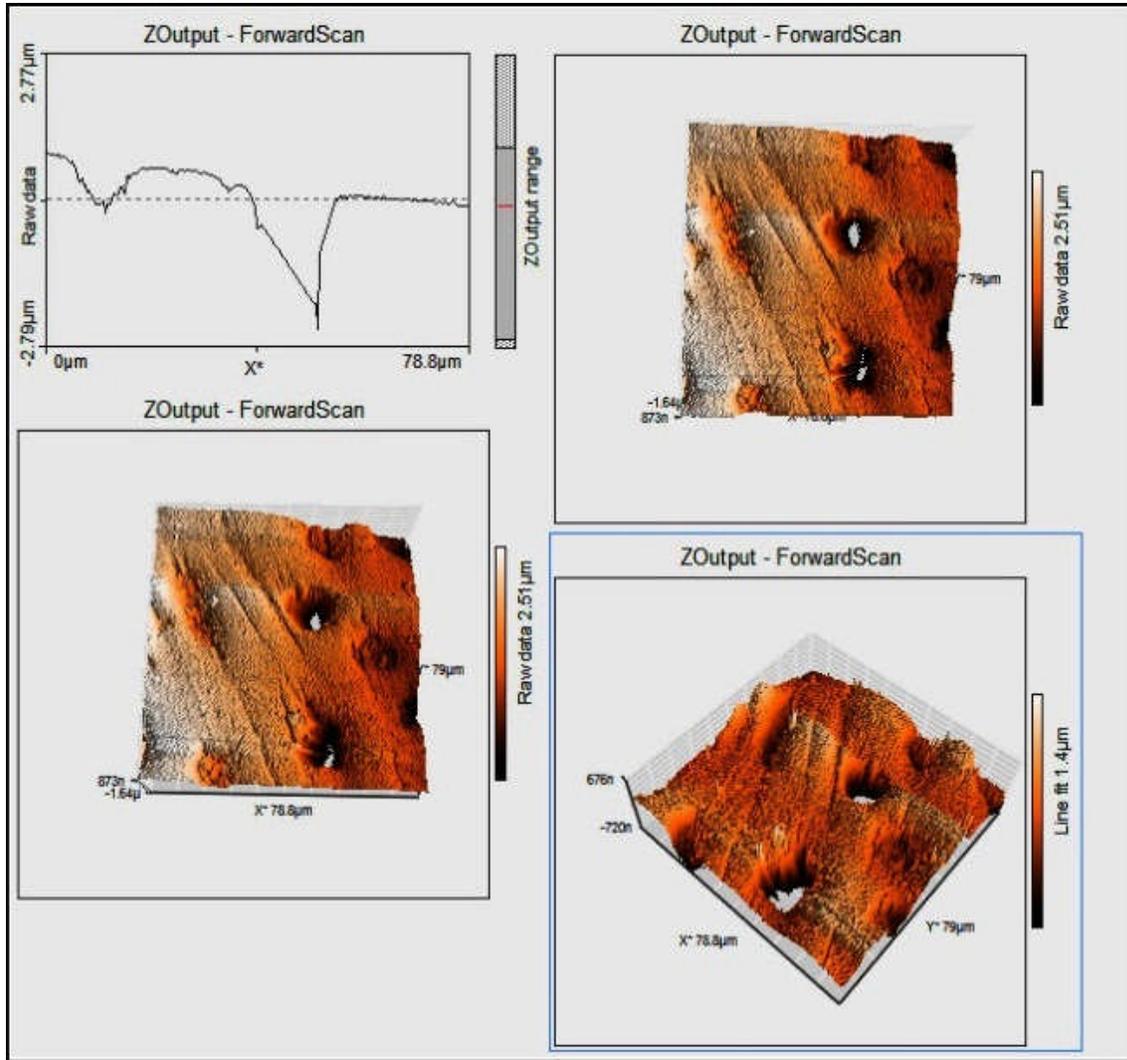
b) Después de la prueba

Fig. 40 Testigo 2

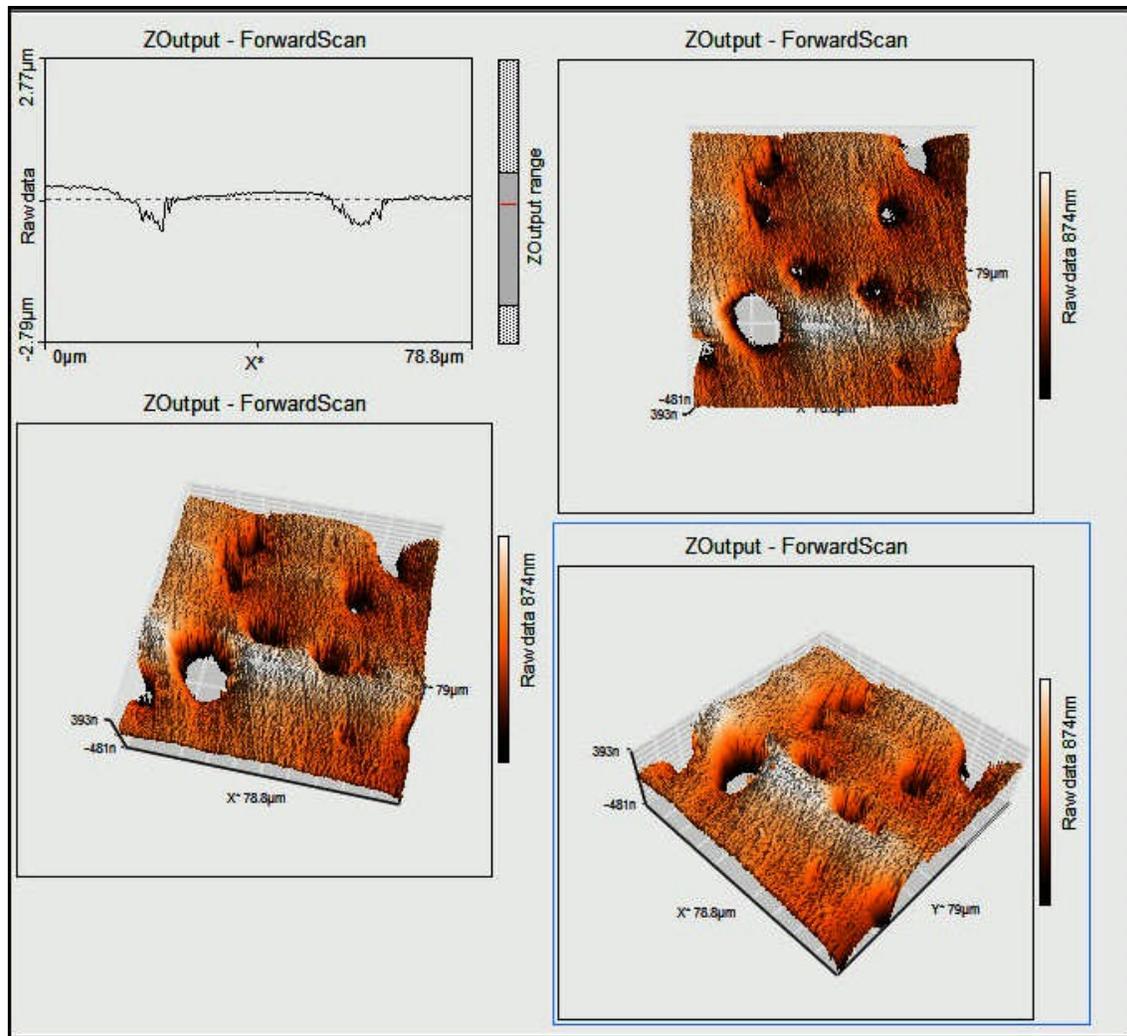
El Testigo 2 y el portamuestra, después del proceso, obtuvieron un brillo muy característico de limpieza, además en tapa inferior se ve un crecimiento de un anillo amarillo que puede tratarse de sedimentos de los materiales. La segunda prueba para ver lo ocurrido en la superficie del Testigo 2, fue observarlo mediante un microscopio óptico con una lente de 100X y lo que arrojó fue una “aparente” porosidad considerable sobre la superficie, lo que llevo a realizar un prueba en el Microscopio de Fuerza Atómica, para ver lo ocurrido en la superficie del testigo, fig. 41.



a) Región 1 a 79 µm



b) Región 2 a 79  $\mu\text{m}$



c) Región 3 a 79 μm

Fig. 41 Imágenes de la superficie en regiones diferentes del Testigo 2

Los resultados obtenidos muestran la existencia de huecos que correspondían a los nódulos de grafito dentro de la matriz ferrítica, y después del proceso fueron removidos de su lugar por la acción de los iones de argón que impactaron a la muestra y arrancaron material. Las imágenes fueron tomadas con un aumento de 80 μm, en forma tridimensional, lo que permite darse cuenta de la existencia de la pérdida del grafito.

Conviene resaltar que estos dos experimentos se han llevado a cabo con una mezcla de gases de (Ar.H<sub>2</sub>) dentro de la cámara de tratamiento con la única finalidad de establecer un plasma adecuado hacia la muestra, por lo cual se diseñó que para el próximo

experimento se retirara el portamuestras de la cámara y sustituir el gas argón por gas nitrógeno, y así de esta manera iniciar con el proceso de nitruración.

### 5.4 Experimento 3

Para este experimento se dejó el anillo de acero inoxidable y se establecieron los mismos parámetros que se han trabajado en los experimentos anteriores y la posición de la muestra, Testigo 3, fig. 42.

Tabla 6. Parámetros del proceso del experimento 3

EXPERIMENTO 3	
Presión de vacío	$1 \times 10^{-4}$ Torr
Gas de trabajo	N+H <sub>2</sub> flujo 1.5
Densidad de corriente	1 mA
Tiempo de trabajo	10 min
Temperatura de trabajo	500-600 °C
Voltaje aplicado	500-600 V

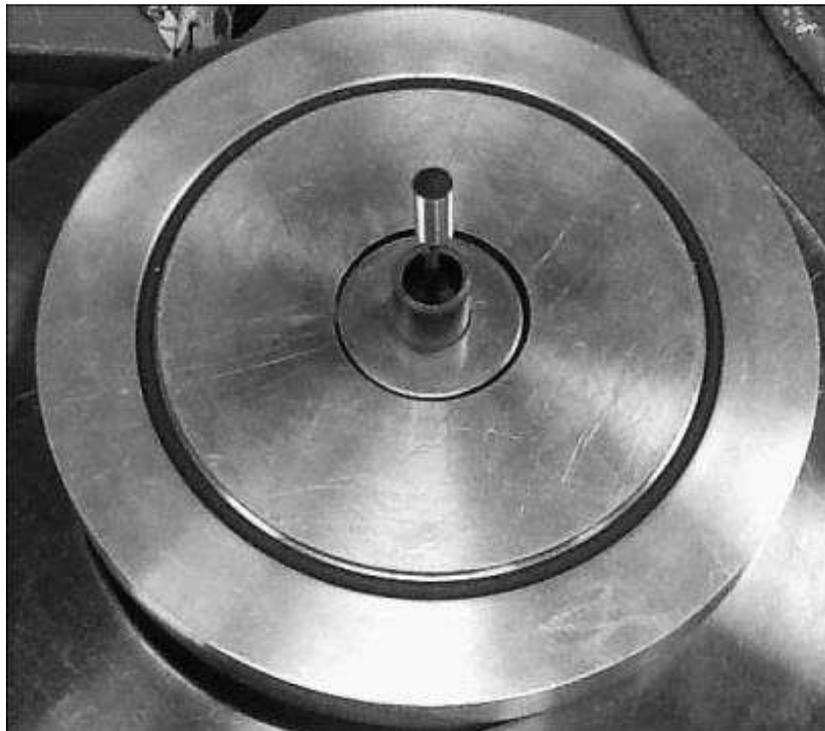


Fig. 42 Posición de la muestra

En la siguiente figura se muestra el resultado del experimento, con las condiciones descritas anteriormente.



Fig. 43 Experimento 3

### Resultados del experimento 3:

- El resultado obtenido como se muestra en la figura 43, es un plasma casi imperceptible por lo cual después 10 minutos se dio por finalizado el proceso.
- Se replanteó la discusión del porque no se generó el plasma adecuado con el cambio de gas.
- Se llegó a la conclusión que el problema era la presión del vacío en la cámara de tratamiento no es la adecuada para este tipo de gas, por lo cual se concluyó.

La transición de un gas neutro a un gas ionizado bajo un campo eléctrico, es un proceso complejo. La naturaleza del gas y otros factores como la forma de los electrodos y la magnitud del campo eléctrico, condicionan la ionización. Un gas, que tiene cierta densidad de partículas (presión), comenzará a ionizarse cuando el voltaje aplicado entre los electrodos, sea mayor o igual al voltaje de rompimiento.

F. Pashen describió este fenómeno, publicando unas curvas de la función,  $V$  (pd), que se conoce como Ley de Pashen. Dichas curvas describen el voltaje de rompimiento del medio gaseoso como función del parámetro variable (pd), el producto de la presión por la distancia entre los electrodos. La función del voltaje de rompimiento es una curva suave con un mínimo a un valor específico (pd), fig. 44. Para que el rompimiento ocurra, dos criterios deben ser satisfechos; inicialmente debe haber algún electrón o electrones libres que induzcan la ionización al interactuar con las partículas presentes entre un par de electrodos. Estos electrones producen un efecto cascada, es decir, estos electrones dan lugar a nuevos electrones producidos por ionización por impacto electrónico. Y el segundo criterio es cuando se sobrepasa el voltaje de rompimiento, se establece una corriente autosostenida. Esta corriente fluye a través del plasma y su magnitud está determinada únicamente por el circuito externo.

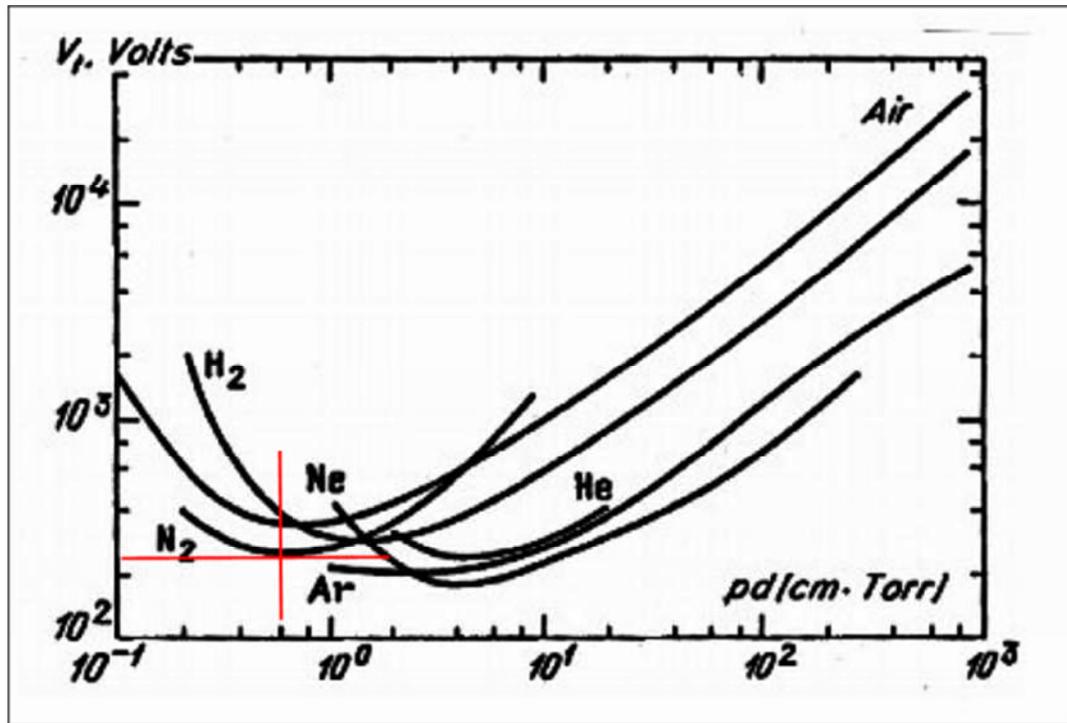


Fig. 44 Curva de Pashen para distintos gases

Por lo tanto, se calculó el voltaje de ruptura mínimo necesario para el nitrógeno con ayuda de la curva de Pashen, fig. 44.

1. Cruzando dos diagonales en un punto mínimo de la curva del  $N_2$ , obtenemos los valores de ( $V_r$ ) y ( $pd$ ), respectivamente.
2. Los resultados arrojados son los siguientes:
  - Voltaje de rompimiento;  $V_r = 2.5 \times 10^2$  volts
  - El producto de la presión por la distancia;  $(Pd) = 6 \times 10^{-1}$  cmTorr
  - La distancia entre los electrodos, en este caso de la muestra que es nuestro electrodo negativo y el anillo de acero inoxidable que es electrodo positivo, es de (0.7 cm).

De la ecuación de Pashen se tiene:

$$V_r = Pd \quad (1)$$

Se sustituye el valor del producto de la presión por la distancia tomándose en la ecuación 1.

$$Pd = 6 \times 10^{-1} \text{ cmTorr} \quad (2)$$

De la ecuación 2, se despeja P (presión) y se sustituye el valor de la distancia entre los electrodos:

$$P = \frac{6 \times 10^{-1} \text{ cmTorr}}{d} = \frac{6 \times 10^{-1} \text{ cmTorr}}{0.7 \text{ cm}}$$
$$P = 0.9 \approx 1 \text{ Torr}$$

Por lo tanto, la presión que se requiere en la cámara de tratamiento corresponde a 1 Torr.

#### 5.4 Experimento 4

En este experimento se establecieron los parámetros de trabajo en la tabla 3, con las variantes de la presión y tiempo, utilizando el Testigo 3, por lo que se obtuvo el resultado mostrado en la figura 45.

Tabla 7. Parámetros del proceso del experimento 4

EXPERIMENTO 4	
Presión de vacío	1.6X10 <sup>0</sup> Torr
Gas de trabajo	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> , 90-10% flujo 1.5
Densidad de corriente	1 mA
Tiempo de trabajo	1 hr - 30 min
Temperatura de trabajo	500-600 °C
Voltaje aplicado	500-600 V



Fig. 45 Experimento 4

Los resultados obtenidos en el experimento 4 fueron:

- Es evidente que la formación del plasma es mucho mejor que los ensayos anteriores, su distribución cubre en su totalidad a la muestra de manera uniforme y sin arcos eléctricos.

- Después de terminado el proceso se dejó enfriar la muestra dentro de la cámara por 24 hrs.
- Como en los ensayos anteriores el primer indicio de una posible modificación de la superficie de la muestra se obtuvo visualmente, como se observa, fig.46.



a) Antes de la prueba



b) Después de la prueba

Fig. 46 Testigo 3

- Podemos observar la formación de una corona en la parte superior del testigo, formado por la descarga puntual del plasma hacia el material.

Una segunda prueba realizada al Testigo 3, fue hacerle un EDS en la superficie, con ayuda del SEM del Laboratorio Central de Microscopia del IFUNAM, el cual arrojó el siguiente mapeo de elementos, figs. 47 y 48.

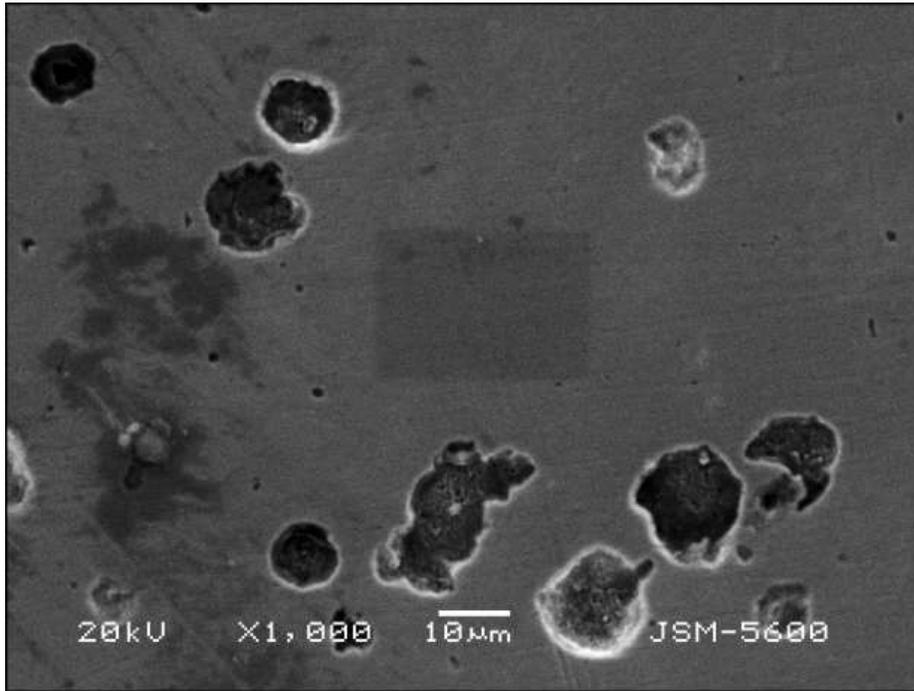
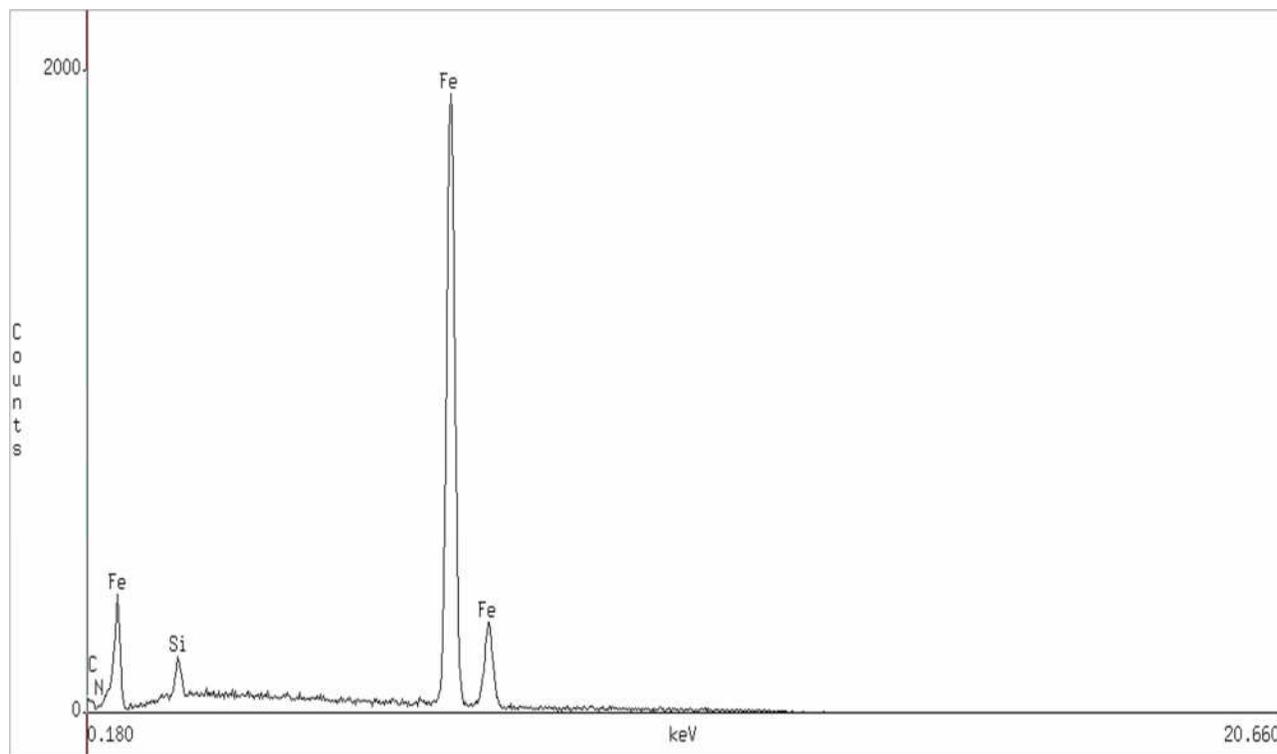


Fig. 47 Microestructura del Testigo 3



a) Espectro

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Fe-K	0.9672	1.005	94.67	97.25	+/- 0.88
C -K	0.0000	4.729	0.00	0.00	+/- 0.00
N -K	0.0000	3.044	0.00	0.00	+/- 0.00
Si-K	0.0111	2.475	5.33	2.75	+/- 0.18
Total			100.00	100.00	

b) Mapeo de elementos

Fig. 48 EDS del Testigo 3

- Los resultados obtenidos por esta prueba muestran a dos elementos predominantes de la muestra, (Fe-Si), y un pequeño indicio de la presencia de Nitrógeno, el cual no puede ser cuantizado, dada su presencia en muy pequeñas cantidades.

De manera que se decidió buscar otra técnica alternativa, la cual ayude a confirmar con una mayor seguridad de que se tiene Nitrógeno y por ello se decidió aplicarle Difracción por Rayos X, con las siguientes condiciones del barrido: rango de  $2\theta$  desde  $4^\circ$  a  $109^\circ$ , paso de barrido de  $0,039^\circ$  y en un tiempo de barrido por paso de 54 s, fig. 49.

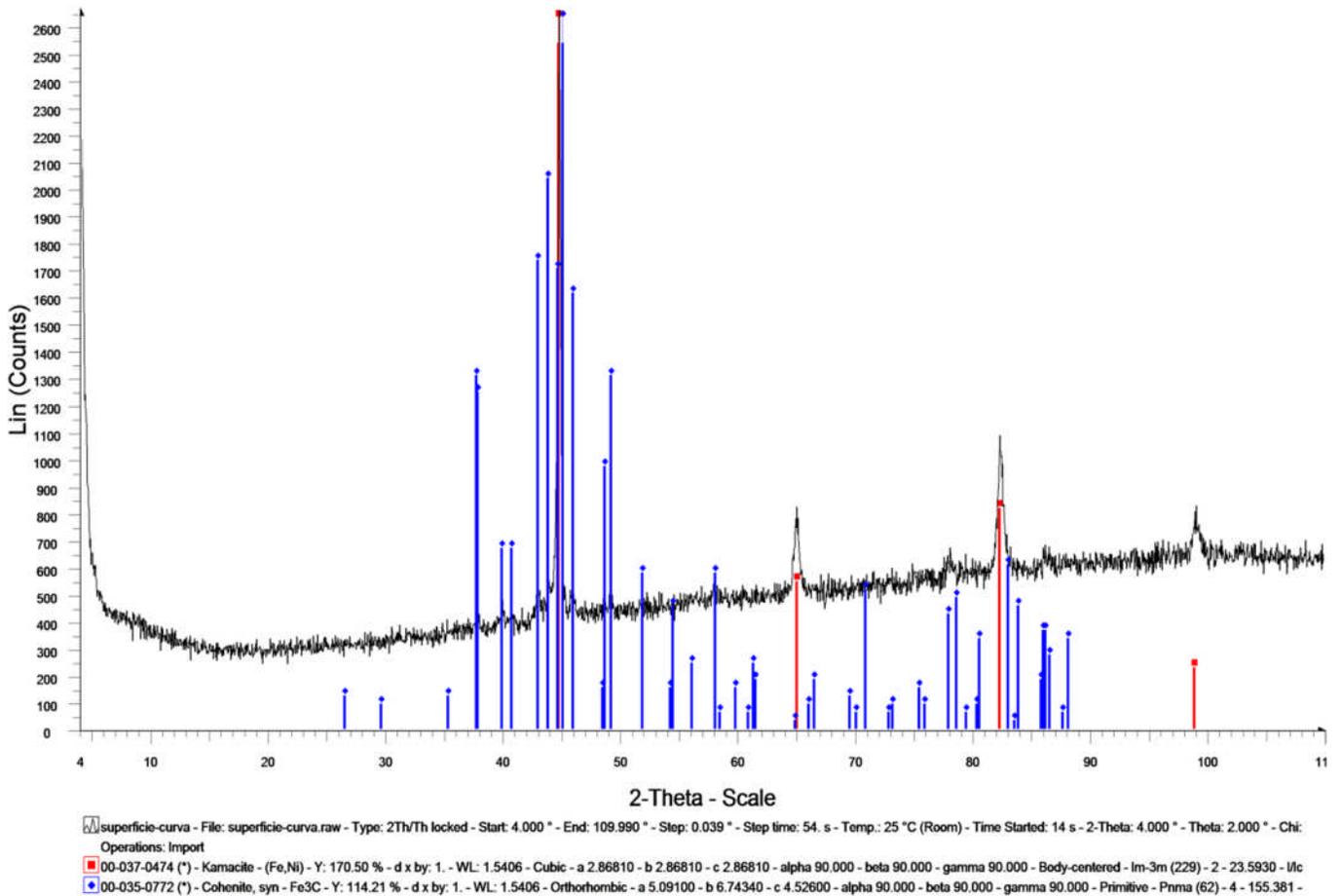
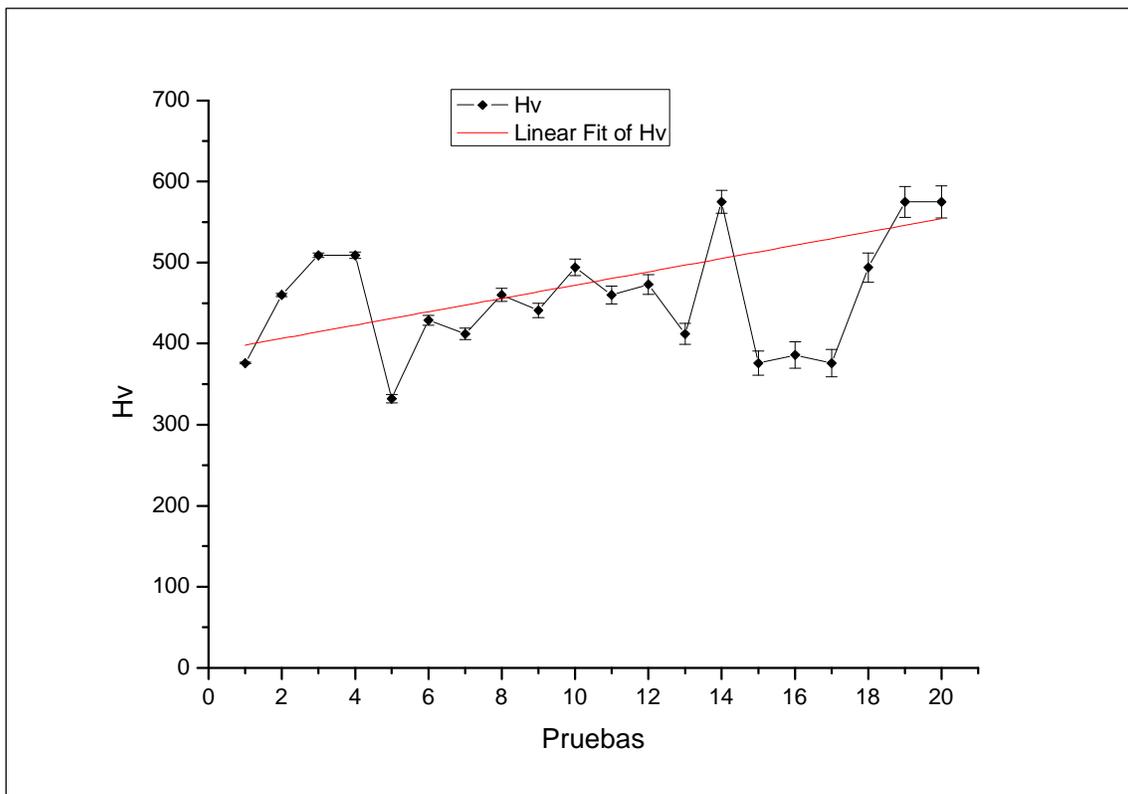


Fig. 49 Difractograma DRX para el Testigo 3

Los elementos arrojados por el barrido corresponden a (Fe,Ni) de color rojo y (Fe<sub>3</sub>C) en color azul de manera que sigue predominando la presencia (Fe) y por lo tanto es difícil cuantificar la presencia de nitruros característicos de la nitruración.

Se realizó también la medición de microdureza en la superficie del testigo con 20 mediciones, como se muestra en la siguiente tabla y grafica correspondiente.

	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Pruebas	20	10.5	5.91	210	1	10.5	20
Hv	20	<b>456.2</b>	70.94	9124	332	460	575



Grafica 3. Mediciones de microdureza en el Testigo 3-superficie

En esta grafica se observa un comportamiento ascendente con un valor medio de su microdureza en la superficie de 456.2 HV.

Algunas consideraciones finales sobre este experimento es la adecuada presencia del plasma hacia la muestra, mientras que el tiempo de 1.30 hr, se concluye que no es el

suficiente para encontrar nitrógeno en su superficie, por lo cual se realizó un experimento más con la misma características con la diferencia de exponer la muestra al doble de tiempo.

### 5.5 Experimento 5

Se pretende repetir las mismas condiciones de los parámetros del experimento 4, con la diferencia de exponer a un nuevo Testigo 4, con un tiempo mayor al registrado, fig. 50.

Tabla 8. Parámetros del proceso del experimento 5

EXPERIMENTO 5	
Presión de vacío	1.6X10 <sup>0</sup> Torr
Gas de trabajo	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> , 90-10% flujo 1.5
Densidad de corriente	1 mA
Tiempo de trabajo	3 hr
Temperatura de trabajo	500-600 °C
Voltaje aplicado	500-600 V



Fig. 50 Experimento 5

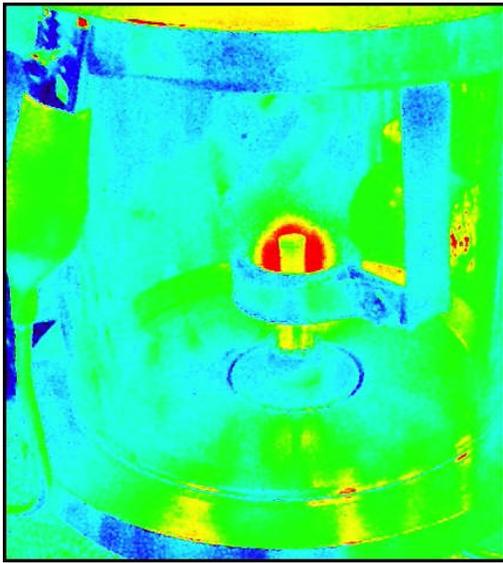
Los resultados obtenidos en el experimento 5 son:

- Se sigue observando el plasma con una adecuada distribución sobre la muestra uniformemente y sin arcos eléctricos.
- Después de terminado el proceso se dejó enfriar la muestra dentro de la cámara por 24 hrs.
- En la fig. 51, se muestra lo ocurrido durante las 3 hrs que la pieza fue expuesta al tratamiento.



Fig. 51 Después de 3 hrs, de exposición durante el experimento 5

Se observa que parte del cátodo, en este caso la varilla de cobre que nos sirve como sostén de las muestras, está fuera de su lugar y esto es debido a que dicha varilla se encuentra soldada con estaño y dicha soldadura alcanzó su temperatura de fusión y el flujo de gas que circula dentro de la cámara hicieron que esta saliera expulsada como se muestra en la figura, esto sucedió después de las 3 horas de tratamiento, por lo que tuvo que parar el experimento, fig. 51. A continuación se muestran algunas figuras del experimento 5, durante la nitruración del testigo, con algunos efectos de imagen; la primera es una imagen con un efecto térmico, mientras la segunda presenta un efecto de rayos x, fig. 52.



a) Efecto térmico



b) Efecto rayos X



c) Normal

Fig. 52 Efectos de imagen del Experimento 5

En la primera imagen se observa como el calor se concentra dentro del anillo de acero inoxidable, mientras que la segunda imagen da la idea de cómo se encuentra el plasma de un color negro desde la tapa inferior de la cámara hasta rodear la muestra dentro de anillo.

Posteriormente, se comenzó a caracterizar la superficie del Testigo 4, partiendo con la inspección visual de la muestra, fig. 53.

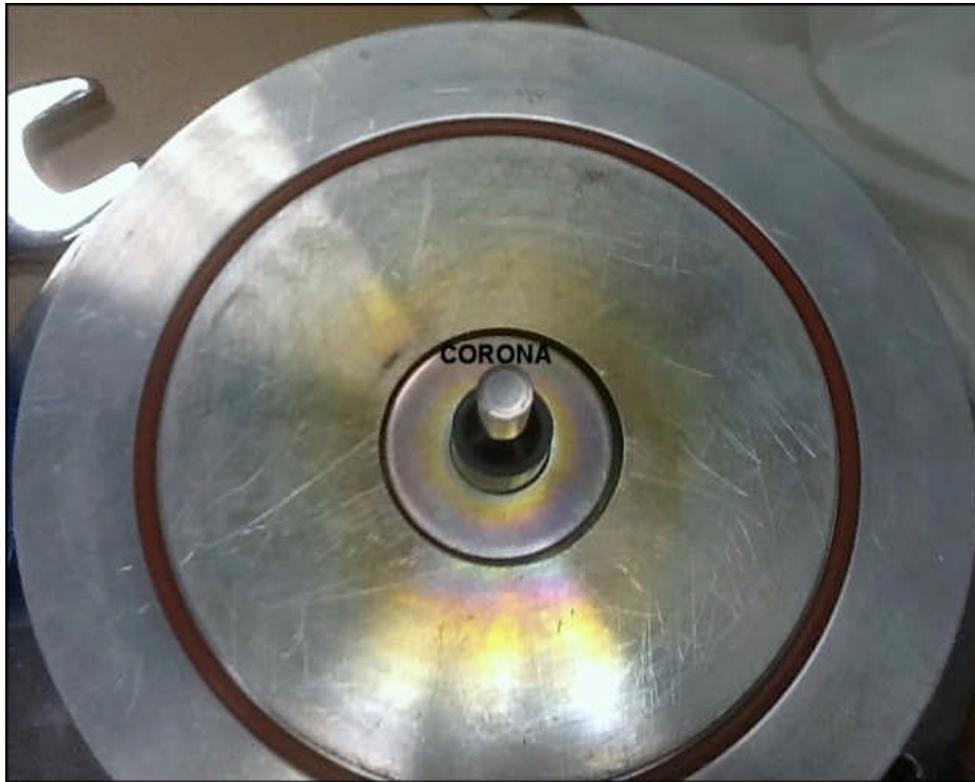
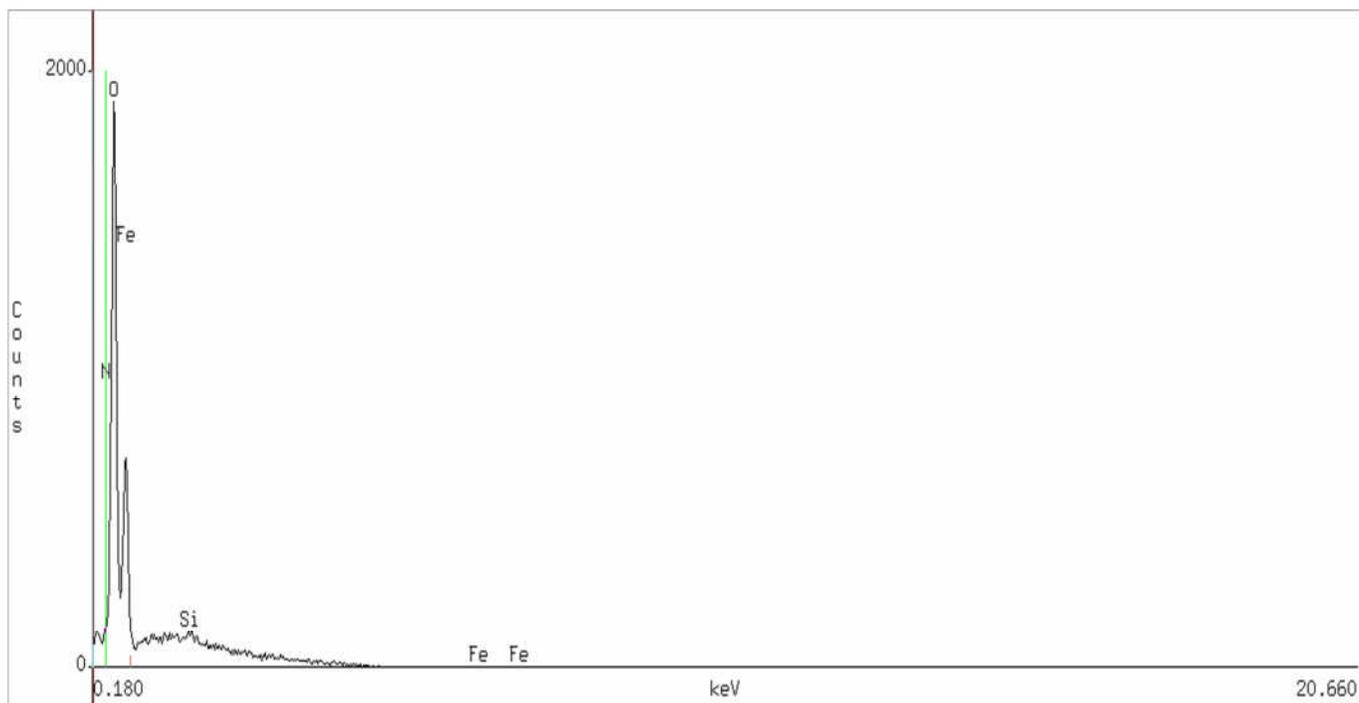


Fig. 53 Testigo 4 después del experimento

Se puede observar la formación de una corona en la parte superior del testigo pero de una manera menos pronunciada que el experimento anterior, formado por el plasma hacia el material.

La siguiente prueba realizada al Testigo 3, fue hacerle un EDS en la superficie, con la finalidad de verificar la presencia de nitrógeno, de manera que se realizaron tres mapeos a diferente energía, los resultados son los siguientes, figs. 54, 55 y 56.

A 10 keV;



a) Espectro

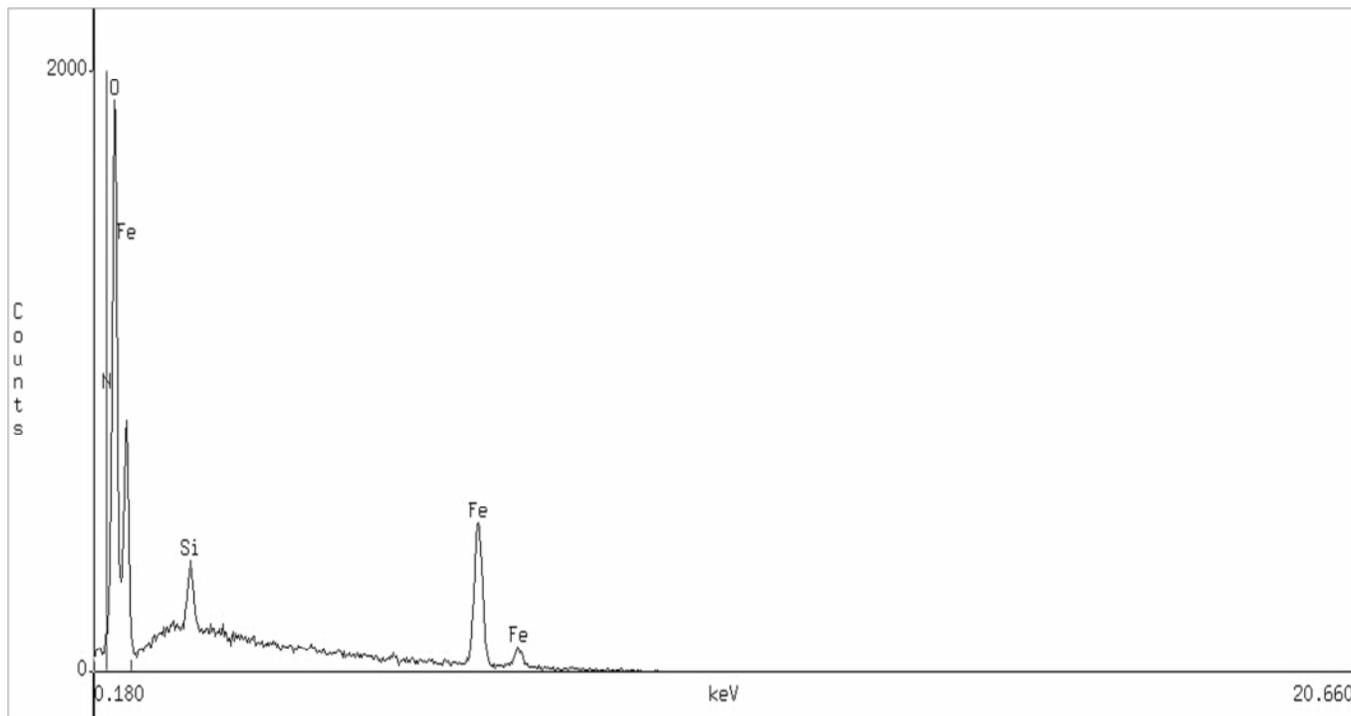
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0000	3.013	0.00	0.00	+/- 0.00	0.001
O -K	0.1098	1.319	36.62	14.48	+/- 0.21	---
Si-K	0.0149	1.338	2.86	1.99	+/- 0.11	1.877
Fe-K	0.7926	1.054	60.52	83.53	+/- 1.85	39.667
N -K	0.0000	1.786	0.00	0.00	+/- 0.00	0.000
<b>Total</b>			<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		<b>41.546</b>

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

b) Mapeo de elementos

Fig. 54. EDS del Testigo 4 a 10 keV

A 5 keV;



a) Espectro

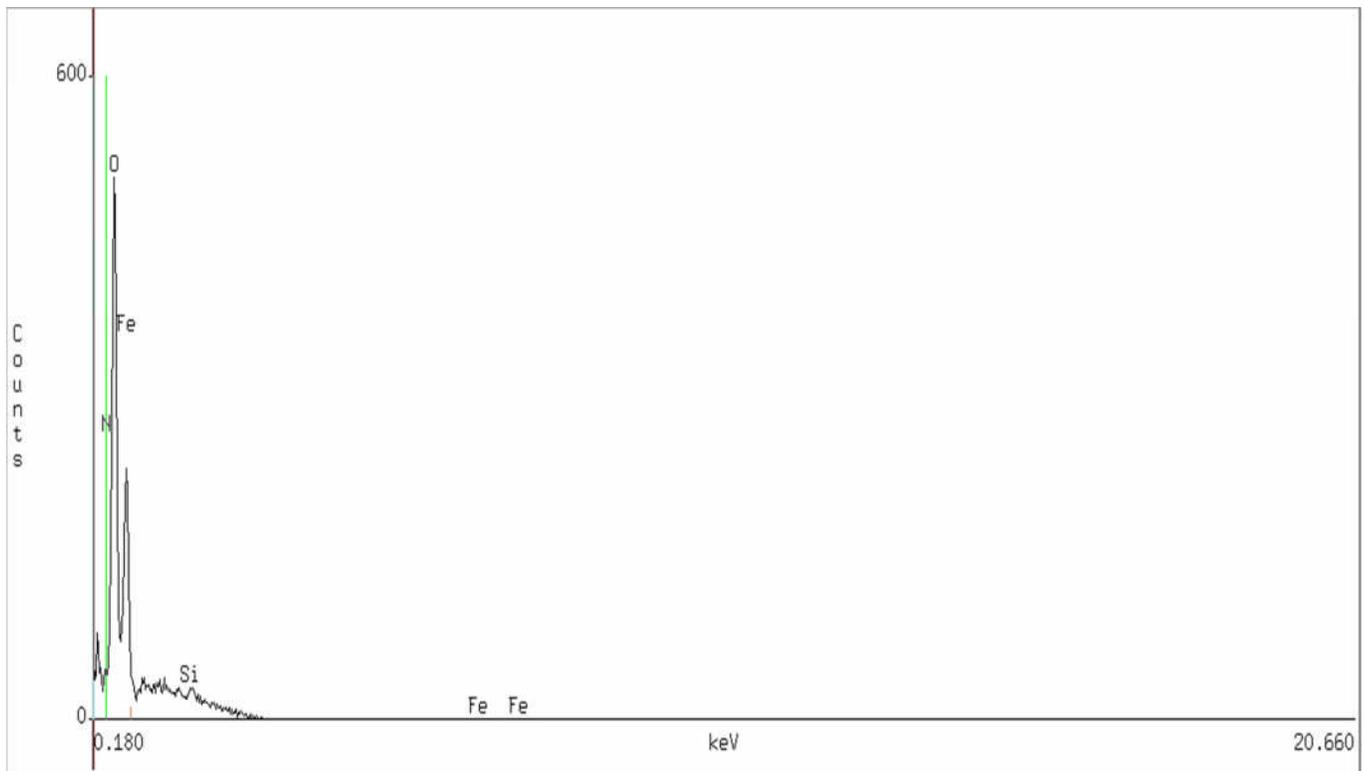
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0000	1.889	0.00	0.00	+/- 0.00	0.000
O -K	0.8712	1.109	98.07	96.66	+/- 1.38	---
Si-K	0.0276	1.211	1.93	3.34	+/- 0.62	0.473
Fe-K	---	---	0.00	0.00	F +/- 0.02	0.000
N -K	0.0000	1.265	0.00	0.00	+/- 0.00	0.000
Total			100.00	100.00		0.473

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms  
 Table Symbols: F -- Fixed Wt.% value

b) Mapeo de elementos

Fig. 55. EDS del Testigo 4 a 5 keV

A 3 kev;



a) Espectro

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0670	1.285	11.28	8.61	+/- 0.89	3,101
O -K	0.8083	1.098	87.26	88.78	+/- 2.79	---
Si-K	0.0220	1.186	1.46	2.61	+/- 2.84	0,402
Fe-K	---	---	0.00	0,00	F +/- 0.01	0,000
N -K	0.0000	1.191	0.00	0,00	+/- 0.00	0,000
Total			100.00	100.00		3,503

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms  
 Table Symbols: F -- Fixed Wt.% value

b) Mapeo de elementos

Fig. 56. EDS del Testigo 4 a 3kev

La finalidad de ir bajando la energía durante el mapeo fue con la intención de ir dejando a un lado el elemento más predominante en la aleación en este caso el (Fe) y concentrar la energía en la zona donde posiblemente se encuentra el nitrógeno. Los resultados obtenidos en los tres casos nos muestran que es posible detectarlo pero no cuantificarlo.

La siguiente prueba a la superficie del Testigo 4, fue buscar por Difracción por Rayos X, con las mismas condiciones anteriores a los experimentos realizados con la finalidad de encontrar evidencia de nitrógeno en la superficie, fig. 50.

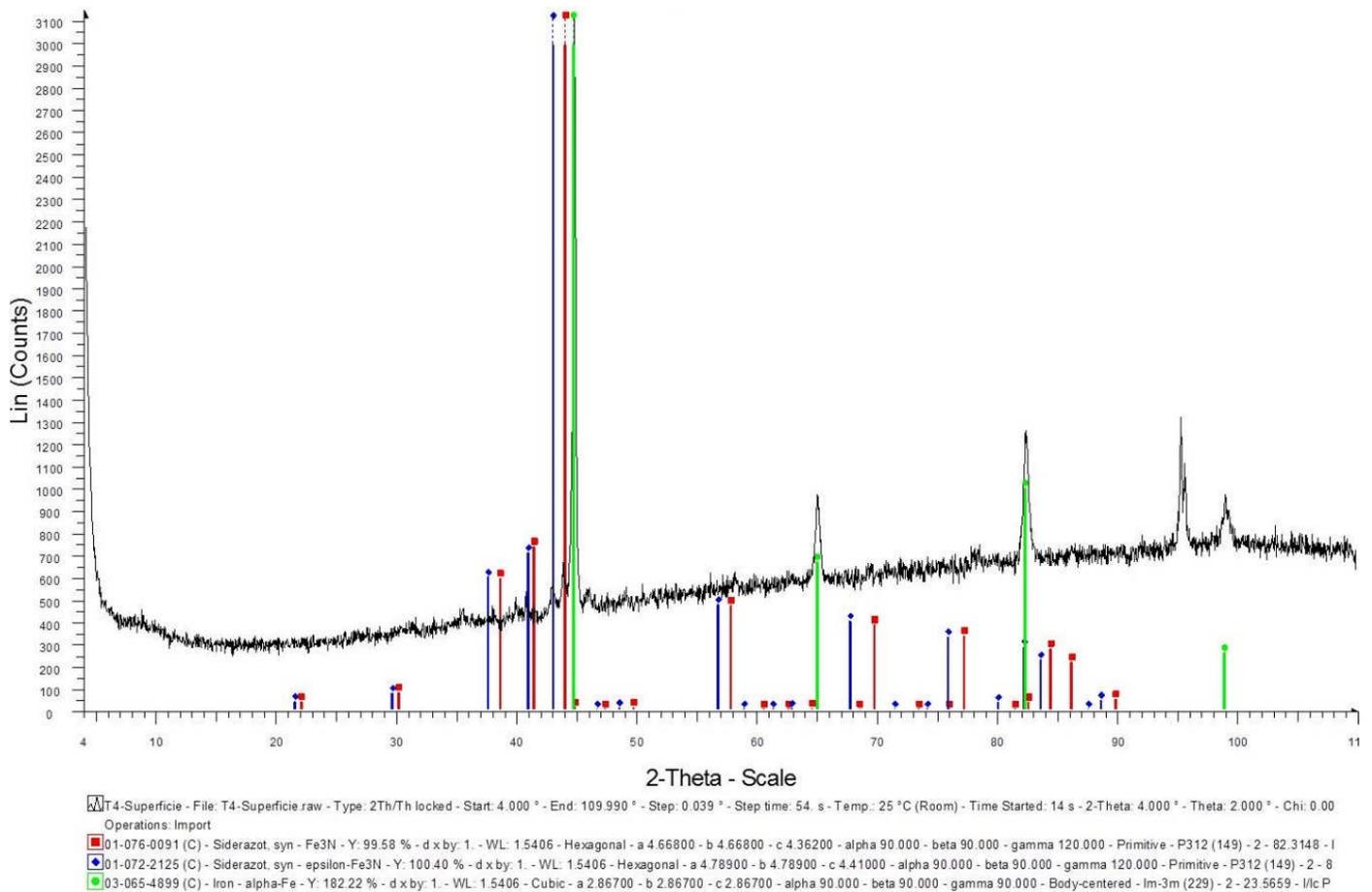
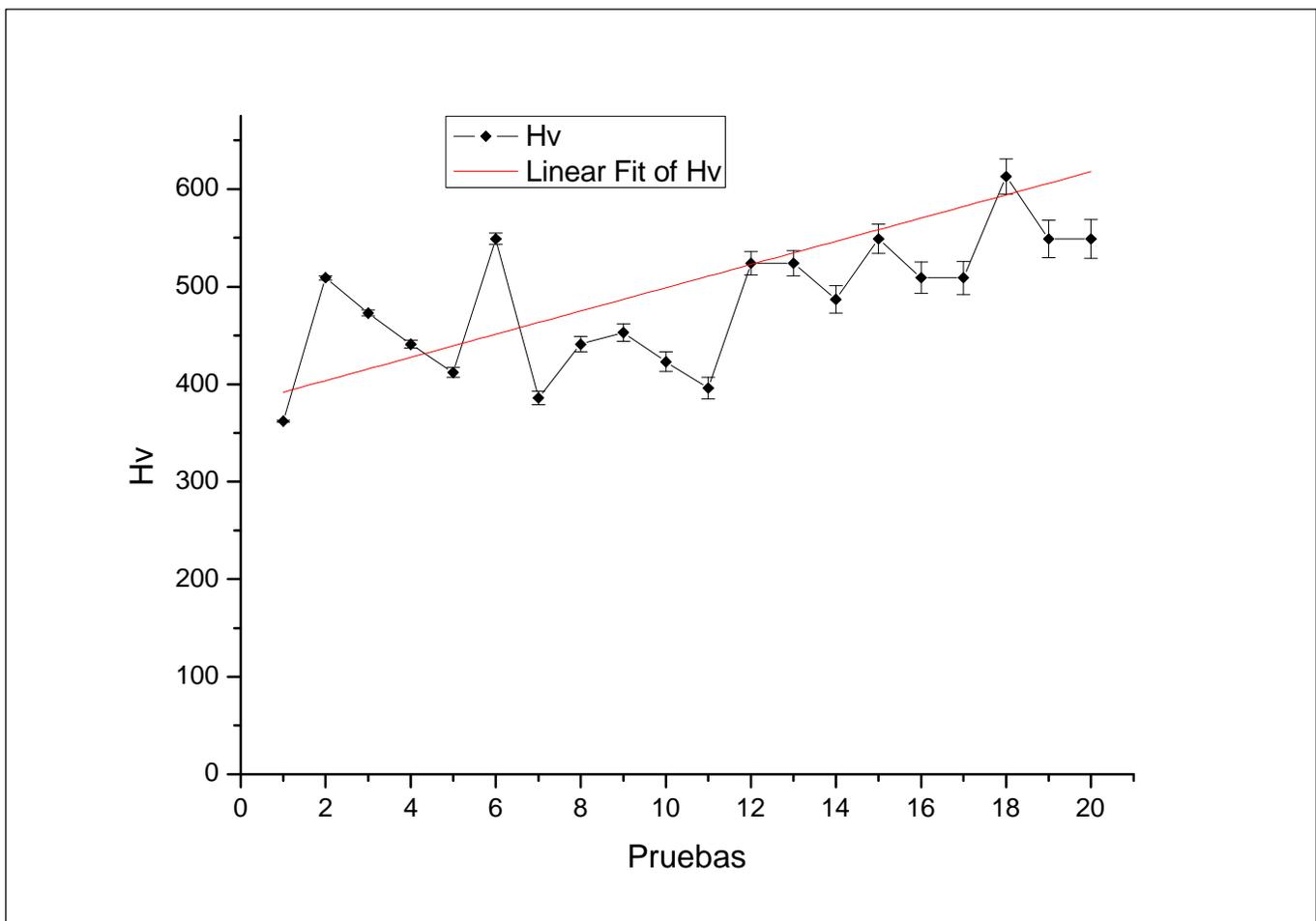


Fig 57 Difractograma DRX para el Testigo 4

Los resultados arrojados por el barrido corresponden a (Fe<sub>3</sub>N) de color rojo, (Fe<sub>3</sub>N) epsilon en color azul y (α-Fe) en color verde de manera que se han encontrado y evidenciado la presencia de Nitruros de hierro en la superficie de la muestra. Se realizó también la medición de microdureza en la superficie del testigo con 20 mediciones, como se muestra en la siguiente tabla y grafica correspondiente.

	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Pruebas	20	10.5	5.91	210	1	10.5	20
Hv	20	<b>482.2</b>	66.69	9658	362	498	613



Grafica 4. Mediciones de microdureza en el Testigo 4-superficie

En esta gráfica observamos un comportamiento ascendente con un valor medio de su microdureza en la superficie de 482.2 HV.

Algunas consideraciones finales sobre este experimento es la adecuada presencia del plasma hacia la muestra nuevamente, mientras que el tiempo de 3 hrs, es el suficiente para encontrar nitrógeno en su superficie, por lo cual se considera un experimento más adecuado para comenzar a diseñar capas nitruradas a un tiempo más prolongado.

## VI. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Dentro de los 5 experimentos realizados los dos primeros fueron pruebas de operación para obtener una descarga iónica adecuada hacia las muestras, sin embargo cabe recordar que la primera muestra fue de aluminio. Su descarga iónica no fue la más adecuada a seguir por lo que se realizaron cambios a su configuración, mientras el segundo ensayo realizado fue de interés en el sentido de que la muestra en exposición fue el primer testigo de la fundición nodular, que se denominó Testigo 2. El resultado obtenido después del tratamiento fue observar, con ayuda de un microscopio óptico, los huecos generados por el plasma, por lo que se obtuvieron imágenes de su superficie por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM) y se pudieron observar regiones donde el grafito que se encontraba dentro de la matriz ferrítica había sido removido por los iones que habían impactado la superficie, otorgándole una limpieza superficial al Testigo. Está claro que el proceso es básicamente un proceso de ataque, frecuentemente utilizado para la limpieza de superficies su descarga iónica fue un avance al concentrarse más a la muestra pero todavía encontraba dificultades. Ambos experimentos se hicieron a un vacío de  $10^{-4}$  torr con una diferencia de potencial de 800V y una mezcla de gases Ar + H<sub>2</sub> en un 90-10% respectivamente.

En el experimento 3, se realizó un cambio de gas sustituyendo el Ar por el N<sub>2</sub> dentro de la cámara de tratamiento y un nuevo Testigo 3 de la fundición nodular. Se siguieron los mismos parámetros de los ensayos anteriores y el resultado fue un plasma apenas perceptible hacia la muestra, fig. 43. De modo que a partir de ello, se tuvieron que ajustar los parámetros de operación, principalmente la presión de vacío realizada en la cámara de tratamiento, subiéndola a 1 Torr, con ayuda de la curvas de Pashen, se ajustó también el voltaje aplicado como el tiempo de exposición.

Para el experimento 4, ya se habían hecho las modificaciones necesarias para tener una mayor eficiencia en la descarga iónica y haber ajustado parámetros. El resultado fue lo esperado con un plasma puntual hacia el Testigo 3, por lo cual se había logrado el objetivo de tener un plasma idóneo que permitiera depositar iones en la superficie de la fundición, fig. 45.

La caracterización del Testigo 3, fue importante porque a partir de ello permitirá establecer nuevos parámetros para alcanzar mejores resultados. A este testigo se realizó un EDS para identificar y cuantificar la composición elemental de las áreas de la muestra en micrómetros con la finalidad de detectar nitrógeno en su superficie, el resultado arrojado fue la detección de las fases principales de la fundición, en este caso (Fe, C, Si), sin poder detectar nitrógeno presente en la superficie. La segunda prueba que se realizó al Testigo 3, fue por un análisis de difracción de rayos X, que permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material con la finalidad de encontrar nitrógeno combinado con los elementos de la aleación, el resultado fue la presencia de (Fe, Ni) y (Fe<sub>3</sub>C) en color rojo y azul respectivamente en el difractograma de la fig. 48. Por último se midió la microdureza de la superficie del Testigo con 20 mediciones de las cuales se obtiene un valor promedio de 456.2 HV que corresponde un 40% más de la microdureza inicial antes del tratamiento. Este aumento puede ser por la presencia de la cementita (Fe<sub>3</sub>C) al ser una fase dura y frágil de las aleaciones al carbono, lo que nos indica un primer indicio de la presencia de carburo de hierro en la superficie y quizás alguna contribución de los nitruros de hierro.

Por último en el experimento 5, una vez analizados los resultados del ensayo 4 y confirmar que no hubo evidencia de nitrógeno en la superficie, se determinó utilizar los mismos parámetros del tratamiento anterior con la variante de aumentar el tiempo a 5 horas para este nuevo ensayo. El resultado se puede observar en la fig. 46, con un plasma cubriendo a un nuevo Testigo 4, correctamente durante un tiempo de 3 hrs, porque después de ese tiempo se tuvo el inconveniente que el cobre que forma parte del cátodo en la cámara de tratamiento que sirve como sostén a las muestras se desoldara como se observa en la fig. 47, esto se debió que la soldadura de estaño que une al cobre a la tapa inferior de la cámara que conjuntamente forman parte del cátodo, alcanzará su punto de fusión durante el proceso (~ 230 °C) y pasará al estado líquido que combinado

con el flujo de gases que se debe mantener constante durante el proceso ocasionarán que el cobre saliera de su posición y por lo tanto se detuviera el tratamiento.

La caracterización del Testigo 4, se inició con un EDS a diferentes energías sobre la muestra de 10, 5 y 3 kev, con la finalidad de ir disminuyendo la presencia del (Fe) y permitiera visualizar al nitrógeno durante el mapeo de los elementos. Los análisis arrojan una remota posibilidad de presencia, el cual no pude ser cuantificado de ninguna de las tres energías aplicadas, por lo cual se pasó a la segunda técnica caracterización que correspondió a la difracción de rayos x, la que permitió observar en el difractograma resultante la presencia de algunos compuestos favorables a la nitruración del hierro en este caso los resultados arrojados por el barrido corresponden a  $(Fe_3N)$  de color rojo,  $(Fe_3N)-\epsilon$  en color azul y  $(\alpha-Fe)$  en color verde de manera que se han encontrado Nitruros de hierro en la superficie lo que permite confirmar estos compuestos, según el diagrama hierro-nitrógeno, lo que permite deducir que es el inció de la formación de la capa de compuestos de la nitruración. Por ultimo se tomó muestra de su microdureza en la superficie con 20 mediciones de las cuales nos da un valor promedio de 482.2 HV que corresponde un 60% más de la microdureza inicial antes del tratamiento. Debido al inicio de la formación de la capa rica en nitrógeno, en este caso la fase épsilon ( $\epsilon$ ) presenta una estructura hexagonal compacta, con átomos de nitrógeno ocupando los huecos octaédricos, además de formar este compuesto, el nitrógeno difunde desde la superficie de la muestra tratada y alcanza cierta profundidad, que depende del tiempo, de la temperatura y del potencial de nitrógeno utilizado en el proceso, el cual modifica las propiedades físicas, químicas y mecánicas del material.

## CONCLUSIONES

- ❖ Se adecuó y puso en funcionamiento una cámara de tratamiento para la nitruración iónica de una fundición nodular dentro del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, en el Departamento de Física Experimental en su Laboratorio de Alto Vacío, la cual cumple con los requerimientos técnicos para llevar a cabo dicho tratamiento termoquímico.
- ❖ Se ha logrado un plasma adecuado que permite la nitruración iónica de la fundición nodular, dentro de una cámara de tratamiento, por un tiempo aproximado de tres horas de proceso.
- ❖ La nitruración iónica de una fundición es un tema de interés tecnológico y presenta más dificultades que la nitruración en aceros aleados debido principalmente a la composición química de los elementos que lo constituyen, donde algunos de sus aleantes como el aluminio, cromo, molibdeno y vanadio se encuentran por encima del 1% son más fáciles de conseguir nitruración iónica al formar nitruros de estos elementos. La composición química de una fundición presenta un alto contenido en Fe, C y Si, alrededor de un 90%, 3% y 2% respectivamente y bajas cantidades de aleantes por debajo al 1% que permiten formar nitruros, por lo tanto, más difícil de detectar y cuantificar el nitrógeno depositado en la superficie del material.
- ❖ Se puede afirmar que para la nitruración iónica de una fundición nodular no es posible un pretratamiento como es el caso de una pulverización catódica o bien una limpieza superficial por efecto de un bombardeo iónico establecido en los parámetros del experimento 2, debido a la eliminación de la fase grafito libre dentro de la matriz después de dicho pretratamiento.

- ❖ El comienzo de la formación de una capa de compuestos constituida esencialmente por nitruros de hierro de tipo  $\epsilon$ , es una señal de la presencia de los iones metálicos que se desprenden del cátodo (Testigo) y que reaccionan con los iones del gas formando compuestos, además de implantarse en la superficie del material.
- ❖ El aumento de la microdureza superficial en la fundición nodular va incrementándose en función de la duración de cada tratamiento hasta conseguir un 30% más respecto a su microdureza inicial mostrado en el experimento 5. Los parámetros en cada experimento juegan un papel importante al tener influencia la temperatura, la presión de la cámara de tratamiento y el tiempo de exposición. La difusión de nitrógeno en el material y el inicio de la formación de una capa de nitruros de hierro ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ) en la superficie influye también en la microdureza superficial. Por consecuencia se esperaría una mejora en las propiedades tribológicas de la fundición nodular.
- ❖ Con respecto a un nuevo experimento con la fundición nodular se propone el aumento a, por lo menos, a 7 horas de tratamiento, tomando como base los parámetros de operación del experimento 5, con lo que se esperaría encontrar una capa de compuestos y la zona de difusión, característicos de la nitruración con mejores resultados.
- ❖ De manera general se considera, que estos resultados son el inicio para el diseño de un tratamiento termoquímico de nitruración iónica de una fundición nodular y así poder potencializar sus propiedades tribológicas y en ese sentido se requieren más estudios para explicar el comportamiento de las fundiciones nodulares frente a un plasma.

## REFERENCIAS

1. **Practical Nitriding and Ferretic Nitrocarburizing**, David Pye, Chapter 9, 10, p 71-110, ASM International, Materials Park 2003.
2. **The physical metallurgy of cast iron**, Minkoff, I, Chapter 1, Technion-Israel Institute of Technology, John Willey & Sons Ltd., 1983.
3. **The science and engineering of materials**, Askeland Donald R, Chapter 10, Sexta Edición, 2012.
4. **Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos**, Vázquez Vaamonde Alfonso, J. De Damborenea González Juan, Textos universitarios, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid 2000.
5. **Tecnología de superficies en materiales**, Puértolas Ráfales José A., Décima Edición, Madrid, 2010.
6. **Fundiciones**, Apraiz Barreiro José, Tercera Edición 1986, Madrid.
7. **Tratamientos térmicos de los aceros**, Apraiz Barreiro, José, Décima Edición, Madrid, 2002.
8. **Tratamientos térmicos de los metales**, Molera Solá Pere, Segunda Edición, Marcombo, Barcelona 1991.
9. **Nitruración iónica en aceros**, Fis. Trejo Luna Rebeca, Tesis que para obtener el grado de Maestro en Física de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, 1988.
10. **Desarrollo y caracterización de fundiciones nodulares austemperizadas recubiertas con zinc mediante proyección térmica**, Ing. Martínez Flores Mónica, Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de

Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigación en Materiales, 2007.

11. **Diseño y construcción de un equipo para realizar sputtering cd de bajo costo**, Campos Hernández, Tania, Tesis que para obtener el grado de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, 2008.
12. **Microstructure and mechanical properties of austempered ductile iron**, Alan Vasko. Annals of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering. Tomo X (2012), Fascicule 1 (ISSN 1584 – 2665).
13. **Archives of Foundry Engineering**, Organ of the Foundry Commission of the Polish Academy of Sciences. ISSN (1897-3310). Volume 9. Issue 1/2009. 157-162. 35/1.
14. **When and Why Ion Nitriding/ Nitrocarburizing Makes Good Sense**, E.Rolinski and G. Sharp, Advanced Heat Treat Corp., Monroe, Mich., Vacuum/ Surface Treating, 2005.
15. **Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods**, Ani Zhecheva, Wei Sha, Savko Malinov, Adrian Long, and School of Civil Engineering. The Queen's University of Belfast, UK, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 2192-2207.
16. **Corrosion and cell adhesion behavior of TiN-coated and ion-nitrided titanium for dental applications**, Her-Hsiung Huang, Chu-Hui Hsu, Szu-Jung Pan, Ju-Liang He, Chun-Cheng Chen, Tien-Ling Lee, Institute of Oral Materials Science, Taiwan, Applied Surface Science 244 (2005) 252-256.
17. **Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminum**, W. Möller, S. Parascandola, T. Telbizova, R. Günzel, E.

- Richter, Institute of ion Beam Physics and Material Research, Germany, Surface and Coatings Technology 136 (2001) 73-79.
18. **Low-temperature plasma-assisted nitriding**, T. Czerwiec, N. Renevier, H. Michel, Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, France, Surface and Coatings Technology 131 (2000) 267-277.
  19. **Pitting corrosion resistance of high nitrogen f.c.c. phase in plasma source ion nitride austenitic stainless steel**, X.M. Zhu, M.K. Lei, Department of Materials Science and Engineering, China, Surface and Coatings Technology 131 (2000) 400-403
  20. **La importancia de los tratamientos térmicos previos en la nitruración iónica de aceros**, R. Trejo Luna, E.P. Zironi y J. Rickards, Superficies y Vacío 1, 129-132, Instituto de Física, 1989.
  21. **Effect of the ion nitriding Surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4330 steel**, Sule Yildiz Sirin, Kahraman Sirin, Erdin Kaluc, Vocational School of Asim Kocabiyik, Turkey, Materials Characterization 59 (2008) 351-358.
  22. **In-line nitrogen PIII/ion nitriding processing of metallic materials**, M. Ueda, G.F. Gomes, E. Abramof, H. Reuther, National Institute for Space Research, Brazil, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 206 (2003) 749-753.
  23. **Nitruración iónica de una fundición gris grado 20**, G. Arenas, A. Castro, J. Valdés, Universidad Nacional de Colombia, Revista Colombiana de Física, Vol. 30, no,1, 1998.

24. **Influencia de los factores microestructurales en la resistencia al desgaste por deslizamiento de las fundiciones nodulares austemperadas**, C. J. Diez Cicero, C. R. Figueroa Hernández, U. Ordóñez Hernández, G. R. Fernández, López, F. Mondelo García. Ingeniería Mecánica, 3 (2008) 21 – 28. Cuba.
25. **Relaciones entre la microestructura y las propiedades mecánicas en fundiciones nodulares**, R. Castillo, V Bermont y V Martínez. Rev. Metal Madrid 35 (1999) 329\*334.
26. **Nitruración iónica de aceros inoxidable endurecidos por precipitación**, S. P. Brühl, L. S. Vaca, R. Charadía, J. Cimetta, A. Cabo. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; S1 (4): 1559-1565.
27. **Caracterización de capa nitrurada en aceros AISI 420 y SAE 1040 con distintos tratamientos térmicos**, W. Tuckart, J. Insausti, D. Lamas, G. Mas, L. Bengochea, L. Iurman, E. Lorda, CONGRESO CONAMET/SAM 2.
28. **Nitruración iónica de acero inoxidable mediante un plasma pulsado**, S.P. Bruhl, R. Charadia, G. Chichi, J. Cimetta, E, Marks. M. Duarte y C. Gondell, Grupo de Ingeniería de Superficies (GIS), Universidad Tecnológica Nacional, Concepción de Uruguay.
29. **Nitruración iónica de aceros inoxidable martensíticos**, Corengia, P., Edigi, D., Quinteiro, M., Ybarra, G., Moína, C., Cabo, A., Centro de Investigación y Desarrollo en Mecánica (CEMEC), 4º Jornadas de Desarrollo e Innovación, Noviembre 2002.
30. **Study on the fast nitriding process of active screen plasma nitriding**, L.Han, J.T.Dai, X.R., Huang, C.Zhao, International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, 20th Congress Beijing, China, 2012, Aviation Mechanical

Engineering Department, Navy Aeronautical Engineering Academy, China, Physics Procedia 50 (2013) 94 –102.

31. **Active screen plasma nitriding of 316 stainless steel for the application of bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells**, Kaijie Lin, Xiaoying Li, Yong Sun, Xia Luo, Hanshan Dong, School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, UK, Department of Engineering, Faculty of Technology, De Montfort University, UK, International Journal of Hydrogen Energy XXX (2014) 1-10.
32. **Investigating ion nitriding for the reduction of dissolution and soldering in die-casting shot sleeves**, Vivek Joshi, Amit Srivastava, Rajiv Shivpuri, Edward Rolinski, Surface and Coatings Technology 163–164 (2003) 668–673, The Ohio State University, Columbus, USA, Surface and Coatings Technology 163–164 (2003) 668–673.
33. **Effect of plasma nitriding on adhesion strength of CrTiAlN coatings on H13 steels by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating**, P.L. Ge, M.D. Bao, HJ. Zhang, K. You, X.P. Liu, Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, China, Institute of Materials Engineering, NingBo University of Technology, China, Surface & Coatings Technology 229 (2013) 146–150.
34. **Nitride precipitation and coarsening in Fe–2.23 at. % V alloys: XRD and (HR) TEM study of coherent and incoherent diffraction effects caused by misfitting nitride precipitates in a ferrite matrix**, N.E. Vives Díaz, S.S. Hosmani, R.E. Schacherl, E.J. Mittemeijer, Max Planck Institute for Metals

Research, Stuttgart, Institute for Physical Metallurgy, University of Stuttgart, Germany, Acta Materialia 56 (2008) 4137–4149.

35. **Surface treatment selections for automotive applications**, J. Vetter, G. Barbezat, J. Crummenauer, J. Avissar, Metaplas Ionon, Germany, Sulzer Metco AG, Wohlen, Switzerland, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 1962 – 1968.
36. **Plasma surface engineering in the automotive industry-trends and future perspectives**, Th. Lampe, S. Eisenberg, E. Rodriguez Cabeo, Volkswagen AG, Germany, Surface and Coatings Technology 174–175 (2003) 1–7.
37. **Thermal fatigue characteristics of plasma duplex treated nodular cast irons**, Bong-Yong Jeong, Jeong-Ho Chang, Myung-Ho Kim, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, South Korea, Surface & Coatings Technology 205 (2010) 896–901.
38. **Investigating ion nitriding for the reduction of dissolution and soldering in die-casting shot sleeves**, Vivek Joshi, Amit Srivastava, Rajiv Shivpuri, Edward Rolinski, The Ohio State University, Columbus USA, Surface and Coatings Technology 163–164 (2003) 668–673.
39. **Comparison of the mechanical properties of nitrogen ion implantation and micro-pulsed plasma nitriding techniques of Cr-Ni alloy**, Z. Tek, M.A. Gungor, E. Cal, M. Sonugelen, C. Artunc, A. Oztarhan, Physics Department, Faculty of Science, Turkey, Surface and Coatings Technology 158–159 (2002) 157–163.

40. **Behaviour of sintered 410 low carbon steels towards ion nitriding**, E. Stagno, M.R. Pinasco, G. Palombarini, M.G. Ienco, G.F. Bocchini, University of Genova, Italy, Journal of Alloys and Compounds 247 (1997) 172-179.
41. **Influence of the nitriding time in the wear behaviour of an AISI H13 steel during a crankshaft forging process**, G. Castro, A. Fernández-Vicente, J. Cid, Materials and Manufacturing Processes Area, Spain, Wear 263 (2007) 1375–1385.
42. **Surface morphology and tribological behavior of AISi10 alloys treated by plasma immersion ion implantation for automotive applications**, Ibrahim Etem Saklakoglu, Ege University, Faculty of Engineering, Mechanical Engineering Department, Turkey, Journal of Materials Processing Technology 209 (2009) 1796–1802.
43. **<http://www.ductile.org>**
44. **<http://www.astm.org>**
45. **<http://www.hefusa.net>**