



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DEL PROCESO DE NITROCARBURIZADO LÍQUIDO EN
FUNCIÓN DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA DE UN ACERO H13**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

VÁZQUEZ RAMÍREZ ALBERTO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2017



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: SERGIO GARCÍA GALÁN
VOCAL: Profesor: ARTURO ALEJANDRO SÁNCHEZ SANTIAGO
SECRETARIO: Profesor: JULIO ALBERTO JUÁREZ ISLAS
1er. SUPLENTE: Profesor: BALBINA OJEDA RAMÍREZ
2° SUPLENTE: Profesor: VÍCTOR ANTONIO ARANDA VILLADA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO L-B-007, DEPARTAMENTO DE MATERIALES METÁLICOS Y CERÁMICOS,
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

JULIO ALBERTO JUÁREZ ISLAS

SUPERVISORA TÉCNICA:

ANA LAURA RAMÍREZ LEDESMA

SUSTENTANTE:

ALBERTO VÁZQUEZ RAMÍREZ

Índice

Listado de Figuras

Listado de Tablas

| | |
|--|-----------|
| Capítulo I. Marco teórico | 1 |
| 1.1 Aspectos generales del acero | 1 |
| 1.1.1 Clasificación del acero. | |
| 1.1.2 Aceros de herramienta. | |
| 1.1.3 Diagrama de fases Fe-Fe ₃ C: fases y microconstituyentes. | |
| 1.1.4 Efecto de los elementos de aleación sobre el diagrama de fases. | |
| 1.1.5 Diagramas de transformación: bainita y martensita. | |
| 1.2 Tratamientos térmicos del acero | 14 |
| 1.2.1 Normalizado. | |
| 1.2.2 Recocido de liberación de esfuerzos. | |
| 1.2.3 Recocido de esferoidización. | |
| 1.2.4 Temple. | |
| 1.2.5 Revenido. | |
| 1.2.6 Tratamientos isotérmicos. | |
| 1.2.7 Tratamientos fríos. | |
| 1.3 Tratamientos termoquímicos del acero | 20 |
| 1.3.1 Carburización. | |
| 1.3.2 Nitruración. | |
| 1.3.3 Carbonitruración. | |
| 1.3.4 Nitrocarburización. | |
| 1.3.5 Proceso Tenifer®. | |
| Capítulo II. Objetivos e hipótesis | 31 |
| Capítulo III. Metodología | 32 |

| | |
|--|-----------|
| Capítulo IV. Resultados y Discusión de resultados | 35 |
| 4.1 Difracción de Rayos-X | |
| 4.2 Caracterización microestructural y espesores | |
| 4.3 Resistencia a la penetración | |
| Capítulo V. Conclusiones | 47 |
| Referencias | |

Listado de Figuras

Figura 1. Clasificación de los aceros por el contenido de carbono.

Figura 2. Diagrama de fases al equilibrio Fe-Fe₃C.

Figura 3. Efecto del cromo sobre las temperaturas críticas de transformación.

Figura 4. Efecto del manganeso sobre las temperaturas críticas de transformación.

Figura 5. Diagrama de transformación isotérmica o TTT.

Figura 6. Diagrama de transformación continua o CCT.

Figura 7. Regiones aproximadas donde se realizan los tratamientos térmicos para varios aceros al carbono y de herramienta.

Figura 8. Tratamiento isotérmico de austempering.

Figura 9. Tratamiento isotérmico de martempering.

Figura 10. Principales tratamientos termoquímicos clasificados de acuerdo al proceso de difusión que siguen.

Figura 11. Profundidad de la capa carburizada respecto al tiempo y temperatura de carburización.

Figura 12. Diagrama de fases al equilibrio Fe-N.

Figura 13. Representación de la constitución de la capa nitrocarburizada.

Figura 14. Proceso Tenifer®.

Figura 15. Ciclo de tratamiento para la nitrocarburoización líquida del acero H13.

Figura 16. Patrones de difracción de las muestras correspondientes a 565°C tratadas durante diferentes tiempos.

Figura 17. Patrones de difracción de las muestras correspondientes a 580°C tratadas durante diferentes tiempos.

Figura 18. Imágenes de MEB correspondientes a 565°C después de diferentes tiempos de tratamiento.

Figura 19. Imágenes de MEB correspondientes a 580°C después de diferentes tiempos de tratamiento.

Figura 20. Espesores de la capa compuesta respecto al tiempo de tratamiento.

Figura 21. Imágenes de MEB correspondientes a 565°C después de diferentes tiempos de tratamiento.

Figura 22. Imágenes de MEB correspondientes a 580°C después de diferentes tiempos de tratamiento.

Figura 23. Espesores de la zona de difusión respecto al tiempo de tratamiento.

Figura 24. Durezas obtenidas en las diferentes zonas respecto al tiempo de tratamiento a 565°C.

Figura 25. Durezas obtenidas en las diferentes zonas respecto al tiempo de tratamiento a 580°C.

Listado de Tablas

Tabla 1. Composición química de algunos aceros con designación AISI-SAE.

Tabla 2. Clases de aceros de herramienta con identificación AISI.

Tabla 3. Carburos de aleación característicos de los aceros de herramienta.

Tabla 4. Composición química del acero H13.

Capítulo I. Marco teórico

1.1 Aspectos generales del acero

De acuerdo con cifras de la Asociación Mundial del Acero, la industria del acero es la segunda industria más importante en el mundo. En el 2015 la producción total mundial de productos terminados¹ de acero, tales como barras, perfiles, tubos y bobinas de alambre fue de 1500 millones de toneladas, de las cuales 44.8% fueron aportadas por China, cifra que lo posiciona como el principal productor de acero a nivel mundial. Por su parte México contribuyó con 24.2 millones de toneladas [1], ocupando el lugar trece en el panorama mundial.

El acero representa a una familia de aleaciones constituidas de hierro y carbono con pequeñas cantidades de otros elementos que se incorporan para modificar las propiedades de la aleación, el porcentaje de carbono varía en un rango de 0.005% hasta 2.14%C. Elementos como Cr, Ni, Mn, Si, W, Mo, V, Co, Ti, Al, Cu, Nb, Zr, B, N y Be son las especies que comúnmente se emplean como elementos de aleación [3].

Actualmente el acero es considerado uno de los materiales ingenieriles de mayor relevancia, no sólo por sus propiedades mecánicas, como resistencias a la deformación, a la fluencia y a la fatiga, sino también por su excelente durabilidad y amplia versatilidad, ya que es empleado en el desarrollo de aplicaciones por un gran número de sectores, como los de energía, construcción, automotriz y transporte, embalaje y maquinaria, principalmente.

1.1.1 Clasificación del acero.

Al tratarse de una familia de aleaciones, la selección de un acero para una función específica con las propiedades necesarias resulta complicada. Por esta razón se desarrollaron clasificaciones que toman en cuenta aspectos del acero como el

¹ No se considera el acero empleado en la manufactura de automóviles, maquinaria y línea blanca [2].

contenido de carbono, la composición química, el método de manufactura, el tipo de acabado, la forma del producto, el proceso de desoxidación, la microestructura, los niveles de resistencia, el tratamiento térmico o la calidad [4]. Las clasificaciones más empleadas son las que consideran al contenido de carbono, (Figura 1) y la composición química (Tabla 1), la cual mediante un sistema numérico indica el contenido aproximado de los elementos importantes en la aleación de acuerdo a las especificaciones establecidas por el Instituto Americano del Hierro y el Acero (AISI, por sus siglas en inglés) y la Sociedad de Ingenieros Automotrices (SAE).

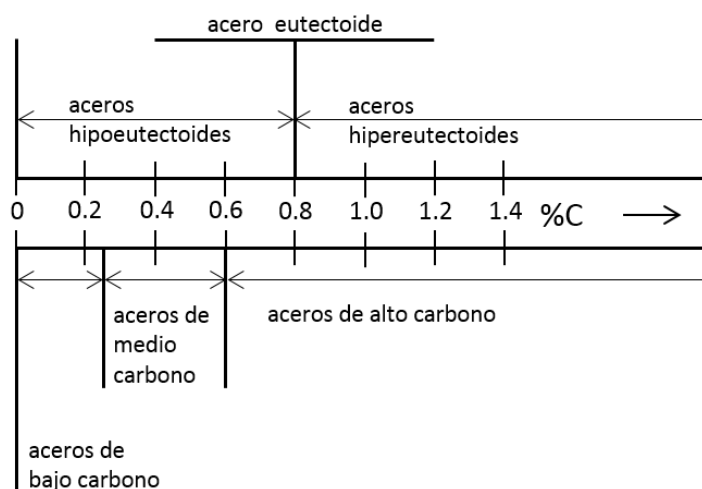


Figura 1. Clasificación de los aceros de acuerdo con el contenido de carbono.

Tabla 1. Composición química de algunos aceros con designación AISI-SAE [5].

| Designación AISI-SAE | %C | %Mn | %Si | %Ni | %Cr | Otros |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| 1020 | 0.18-0.23 | 0.30-0.60 | | | | |
| 1040 | 0.37-0.44 | 0.60-0.90 | | | | |
| 1080 | 0.75-0.88 | 0.60-0.90 | | | | |
| 1140 | 0.37-0.44 | 0.70-1.00 | | | | |
| 4140 | 0.38-0.43 | 0.75-1.00 | 0.15-0.30 | | 0.80-1.10 | 0.15-0.25%Mo |
| 4340 | 0.38-0.43 | 0.60-0.80 | 0.15-0.30 | 1.65-2.00 | 0.79-0.90 | 0.20-0.30%Mo |
| 4620 | 0.17-0.22 | 0.45-0.65 | 0.15-0.30 | 1.65-2.00 | | 0.20-0.30%Mo |
| 52100 | 0.98-1.10 | 0.25-0.45 | 0.15-0.30 | | 1.30-1.60 | |
| 8620 | 0.18-0.23 | 0.70-0.90 | 0.15-0.30 | 0.40-0.70 | 0.40-0.60 | 0.15-0.25%Y |
| 9260 | 0.56-0.64 | 0.75-1.00 | 1.80-2.20 | | | |

En este sentido, una clasificación más general es la que agrupa a los aceros en aceros al carbono, aceros aleados, aceros inoxidables, aceros de herramienta y aceros especiales [6].

1.1.2 Aceros de herramienta.

Los aceros de herramienta son una serie de aceros con contenido de carbono entre 0.1 a más de 1.6%C [7], aleados con Cr, Mo y V principalmente. Como consecuencia de los tratamientos térmicos aplicados y de los elementos de aleación, muestran propiedades excepcionales (por ejemplo, elevadas resistencias al desgaste, a la fatiga y al impacto). Son empleados en la producción de herramientas para procesos de manufactura como moldeo de plásticos, fundición a presión, extrusión y forja de materiales metálicos ferrosos y no ferrosos.

Los distintos tipos de aceros de herramienta se agrupan en nueve clases, cada clase se define por una característica tal como el elemento de aleación, la aplicación o el tratamiento térmico al que hayan sido sometidos [8]. En la Tabla 2 se enlista cada una de las clases de aceros de herramienta junto con la letra que los identifica.

Tabla 2. Clases de aceros de herramienta con identificación AISI [8].

| Clase | Identificación |
|---|-----------------------|
| Aceros de herramienta endurecidos en agua. | W |
| Aceros de herramienta resistentes al choque. | S |
| Aceros de herramienta endurecidos en aceite para trabajado en frío. | O |
| Aceros de herramienta de media aleación, endurecido al aire para trabajado en frío. | A |
| Aceros de herramienta de alto contenido de carbono y alto cromo para trabajado en frío. | D |
| Aceros de herramienta para moldes. | P |
| Aceros de herramienta con cromo, tungsteno y molibdeno para trabajado en caliente. | H |
| Aceros de herramienta de alta velocidad con tungsteno. | T |
| Aceros de herramienta de alta velocidad con molibdeno. | M |

- Clase W. Su contenido de carbono y de elementos de aleación es bajo, por lo que presentan baja templabilidad y para endurecerse deben templarse en agua. Los aceros de la clase W, a diferencia de las otras clases, presenta poca profundidad de endurecimiento, alta resistencia al impacto, baja resistencia al ablandamiento provocado por el calor, una regular resistencia al desgaste, y una excelente maquinabilidad [8].

- Clase S. Se caracterizan por una elevada resistencia al impacto, la cual se alcanza por tener un contenido de carbono medio (0.5% aproximadamente). Sus principales elementos de aleación son C, Mn, Si, Cr, W y Mo, los cuales promueven una mayor dispersión de carburos [8].
- Clase O. Poseen alto contenido de carbono (0.90 a 1.45 %C) y un contenido de elementos de aleación medio, lo cual permite tener la templabilidad adecuada para endurecer profundamente en aceite. Exhiben una alta resistencia al desgaste en condiciones de trabajado en frío, debido a la presencia de martensita revenida y una dispersión muy fina de carburos, principalmente de hierro [8].
- Clase A. En cuanto a propiedades son similares a la clase O. La alta templabilidad se debe al efecto de sus elementos de aleación, principalmente C, Mo, Cr y Mn, permitiendo obtener martensita en enfriamientos al aire [8].
- Clase D. Exhiben muy alta resistencia al desgaste debido a la presencia de redes de carburos, principalmente de Fe y Cr, además de martensita revenida. Se emplean en dados para trabajado en frío [8].
- Clase P. Se utilizan en moldes y dados de procesos que conllevan altas presiones como los de fundición a presión o en el moldeo de plásticos. Su contenido de carbono es bajo (de 0.1 a 0.3% aproximadamente), debido a esto los moldes y dados deben carburizarse para aumentar la resistencia al desgaste superficial [8].
- Clase H. Los aceros con cromo, específicamente, tienen un contenido de carbono medio (de 0.3 a 0.4% aproximadamente) y un contenido alto de Cr y otros elementos formadores de carburos, los cuales les confiere excelentes resistencias al impacto en condiciones de alta temperatura, al ablandamiento durante la exposición a altas temperaturas y a la fatiga térmica. El alto contenido de elementos de aleación permite endurecer al aire [8].
- Clase T. Tienen un alto contenido de carbono (0.75 a 1.50 %C) y de elementos formadores de carburos, especialmente W en porcentajes de 18% o más, debido a esto exhiben una excelente resistencia al desgaste. Comúnmente se emplean en herramientas de corte de alta velocidad [8].

- Clase M. Son similares a la clase T, en cuanto a desempeño y aplicación, sin embargo parte del W es remplazado por Mo, además exhiben mayor resistencia al impacto [8].

1.1.3 Diagrama de fases Fe-Fe₃C: fases y microconstituyentes.

Para el estudio de los aceros, una herramienta útil es el diagrama de fases al equilibrio Fe-Fe₃C (Figura 2), que es una representación gráfica del sistema hierro-cementita, el cual brinda información sobre las fases y microconstituyentes existentes, transformaciones y zonas de coexistencia entre dos fases, en función del contenido de carbono y la temperatura. Las fases relevantes en los aceros son las que se encuentran en estado sólido: austenita, ferrita y cementita.

La austenita o hierro gamma (γ -Fe) es una de las tres formas alotrópicas del hierro². Es estable en el rango de temperatura de 912 a 1394°C, posee una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC). A una temperatura de 1148°C es capaz de solubilizar una gran cantidad de carbono (hasta 2.11%), el cual se sitúa en los intersticios octaédricos de la estructura FCC. Aunque es más dura que la ferrita, la austenita se comporta de forma dúctil, con porcentajes de elongación entre 40 y 50% [3].

La ferrita o hierro alfa (α -Fe) tiene una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Presenta una solubilidad máxima de carbono de 0.0218% a una temperatura de 727°C. Por su bajo contenido de carbono muestra baja dureza (65 a 130 en la escala Brinell), además posee un carácter fuertemente ferromagnético. El carburo de hierro o cementita (Fe₃C o θ) es un compuesto intermetálico que exhibe alta dureza (aproximadamente 800 en la escala Brinell) pero baja tenacidad. Posee una estructura ortorrómbica y una composición de 6.67% de carbono y 93.33 % de hierro [8].

² Los tres estados alotrópicos del hierro son α -Fe, γ -Fe y δ -Fe.

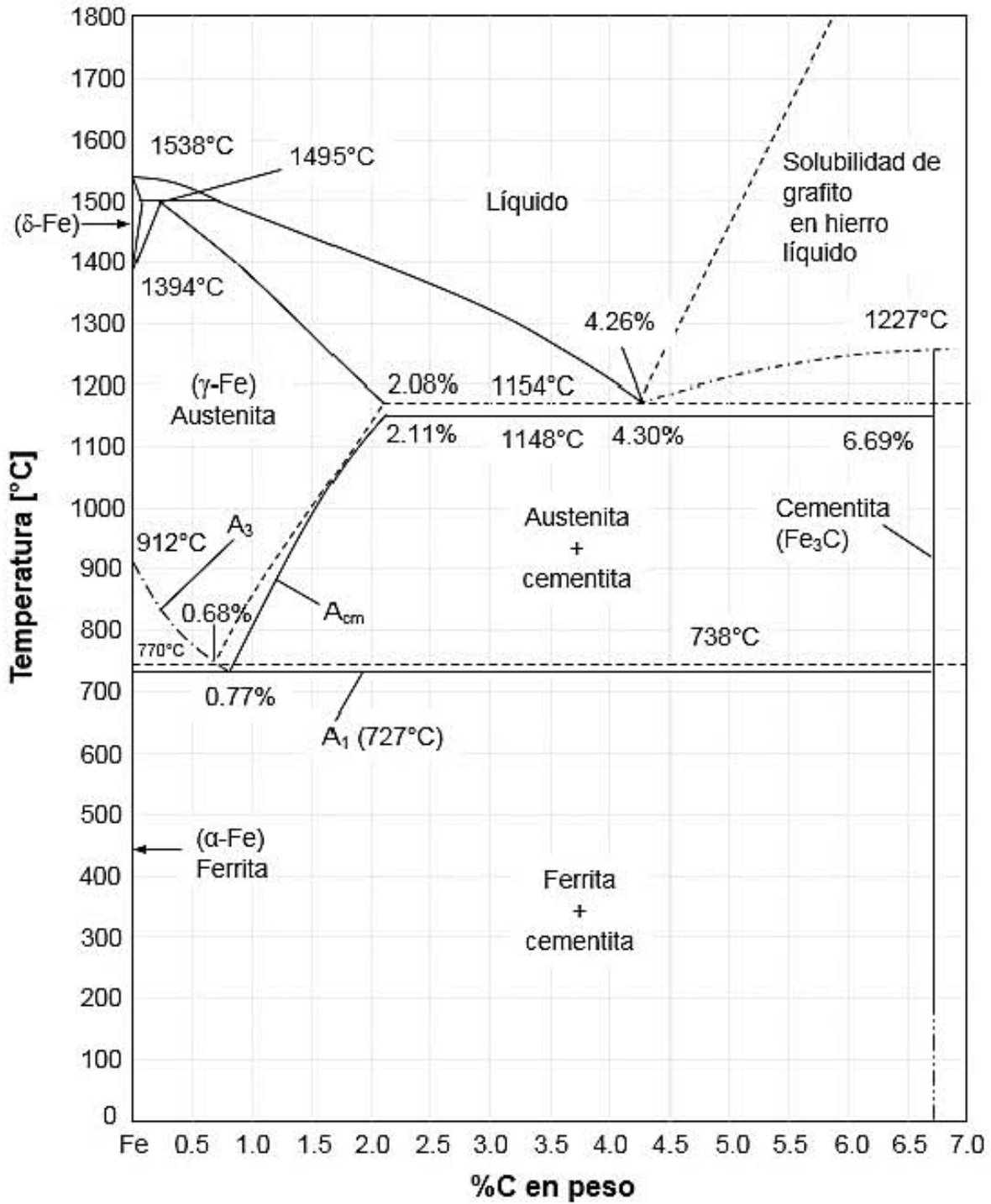
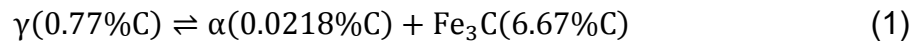


Figura 2. Diagrama de fases al equilibrio Fe-Fe₃C [9].

Durante el enfriamiento de un acero en fase austenítica bajo condiciones de equilibrio, láminas alternadas de ferrita y cementita nuclean y crecen en el límite de

grano. A medida que la temperatura continua descendiendo la cantidad de austenita en la microestructura disminuye, a 727°C la austenita remanente con un contenido de carbono de 0.77%, se transforma de acuerdo con la transformación eutectoide, descrita por la Ecuación (1), en un nuevo microconstituyente denominado perlita ($[\alpha+Fe_3C]$), el cual es una mezcla de ferrita y cementita.



Debido a que el crecimiento de la perlita está controlado por difusión, los enfriamientos con altas rapidezces limitan la difusión de los átomos de carbono, lo que reduce el espaciamiento interlaminar e inhibe su formación [3].

Las líneas que delimitan las fases o mezcla de fases en el diagrama de fases representan las temperaturas críticas donde las transformaciones de fase suceden en los aceros. Estas líneas se simbolizan con una A seguida de una c, si la trayectoria es de calentamiento, r si es de enfriamiento y e corresponde al equilibrio, además con un subíndice se indica el número de la transformación, por ejemplo Ac_2 , Ar_4 y Ae_{cm} . En los tratamientos térmicos de los aceros son importantes tres temperaturas críticas:

- A_1 es la temperatura crítica inferior, también corresponde a la línea de transformación eutectoide.
- A_3 es la temperatura crítica superior, traza la interfase entre el campo de la austenita y la zona bifásica austenita-ferrita ($\gamma/\gamma+\alpha$).
- A_{cm} traza la interfase entre el campo de la austenita y la zona bifásica austenita-cementita ($\gamma/\gamma+Fe_3C$).

La posición de las temperaturas A_1 , A_3 y A_{cm} , son susceptibles a los elementos de aleación y a las rapidezces de enfriamiento y calentamiento.

1.1.4 Efecto de los elementos de aleación sobre el diagrama de fases.

La incorporación de elementos de aleación tiene como objetivo, conjuntamente con los tratamientos térmicos, modificar las propiedades físicas, químicas y mecánicas del acero, alterando el diagrama de equilibrio y promoviendo la formación de carburos, entre otros efectos [3].

Los elementos de aleación tienen un importante efecto en la posición de las temperaturas críticas de transformación. Dependiendo de este pueden clasificarse en dos grupos:

- Los elementos estabilizadores de la ferrita provocan que la temperatura A_1 y A_3 se eleven [3], contrayendo el campo de la austenita y extendiendo el rango de temperatura donde la ferrita es estable, como se observa en la Figura 3 donde un mayor contenido de cromo contrae el campo de la austenita. Ejemplos de elementos estabilizadores de la ferrita son Cr, Mo y V.

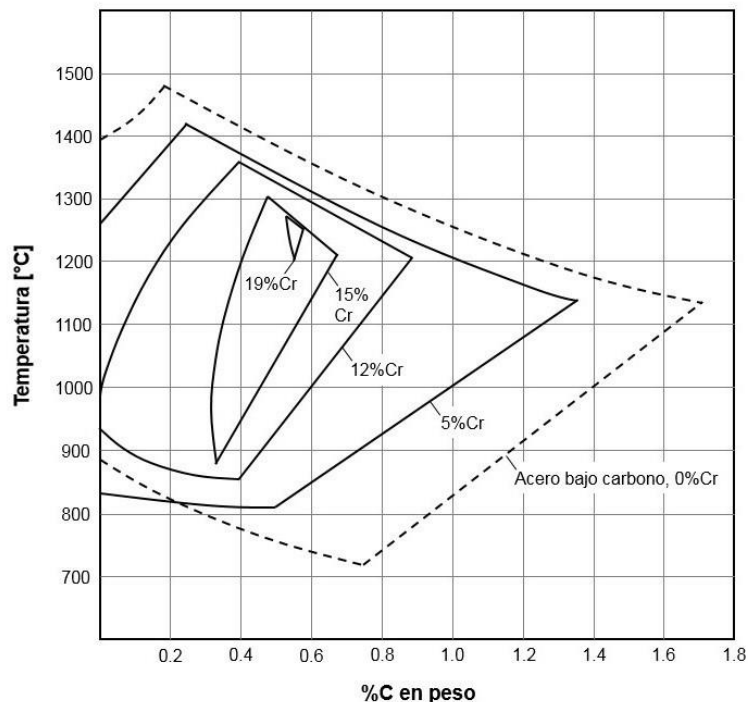


Figura 3. Efecto del cromo sobre las temperaturas críticas de transformación [3].

- Los elementos estabilizadores de la austenita, deprimen las temperaturas A_1 y A_3 [3] expandiendo el campo de la austenita y estabilizándola a

temperaturas bajas, como se ve en la Figura 4, donde un mayor contenido de manganeso provoca el descenso de las líneas A_3 y A_{cm} . El C es el principal elemento estabilizador de la austenita, otros ejemplos son N y Cu.

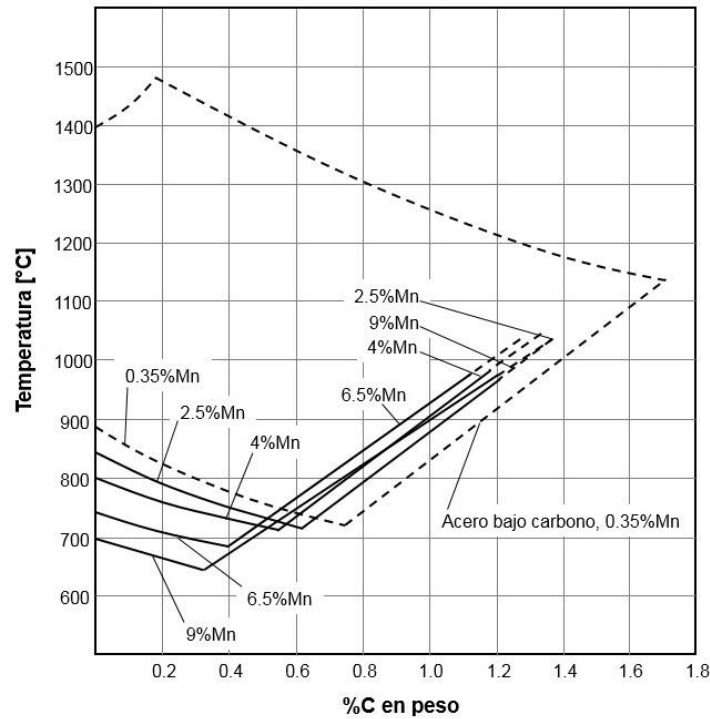


Figura 4. Efecto del manganeso sobre las temperaturas críticas de transformación [3].

Existen ecuaciones empíricas que muestran el efecto de los elementos de aleación sobre las temperaturas críticas, tal es el caso de las ecuaciones de Trzaska y Dobrzański [10].

$$Ac_1[^\circ C] = 739.3 - (22.8 \cdot \%C) - (6.8 \cdot \%Mn) + (18.2 \cdot \%Si) + (11.7 \cdot \%Cr) - (15 \cdot \%Ni) - (6.4 \cdot \%Mo) - (5 \cdot \%V) - (28 \cdot \%Cu) \quad (2)$$

$$Ac_3[^\circ C] = 937.3 - (224.5 \cdot \%C^{0.5}) - (17 \cdot \%Mn) + (34 \cdot \%Si) - (14 \cdot \%Ni) + (21.6 \cdot \%Mo) + (41.8 \cdot \%V) - (20 \cdot \%Cu) \quad (3)$$

Por otra parte, los elementos de aleación favorecen grandes fracciones de carburos de aleación, los cuales se forman durante la solidificación, el trabajado en

caliente, la etapa de austenización, el temple o durante el revenido de la martensita [8], además son responsables de las elevadas resistencias a la deformación y al desgaste que caracterizan a los aceros de herramienta. En la Tabla 3 se enlistan los carburos de aleación característicos que se encuentran en los aceros de herramienta, la letra M denota elementos (metales) formadores de carburos.

Tabla 3. Carburos de aleación característicos de los aceros de herramienta [3].

| Tipo de carburo | Estructura cristalina |
|--------------------------------|------------------------------|
| M ₃ C | Ortorrómica |
| M ₇ C ₃ | Hexagonal compacta |
| M ₂₃ C ₆ | Cúbica centrada en la cara |
| M ₆ C | Cúbica centrada en la cara |
| M ₂ C | Hexagonal compacta |
| MC | Cúbica centrada en la cara |

Los elementos formadores de carburos se dividen en elementos que no forman carburos y elementos fuertemente formadores de carburos. Los elementos que no forman carburos, como Ni, Si, Co, Al, Cu y N, forman solución sólida con el hierro, con excepción del Cu y el N [3].

Los elementos correspondientes a los grupos 3 al 7 de la tabla periódica son fuertes formadores de carburos. La capacidad de formación depende del contenido de carbono y de la presencia de otros elementos de este tipo [3]. A medida que el contenido de carbono y elementos de aleación fuertemente formadores de carburos sean mayores, la dureza y la fracción de carburos formados serán mayores.

1.1.5 Diagramas de transformación: bainita y martensita.

La cinética de la descomposición de la austenita durante el enfriamiento de los aceros está descrita en los diagramas de transformación, de los cuales existen cuatro tipos [11], sin embargo para los tratamientos térmicos son fundamentales dos de estos diagramas.

- En los diagramas de transformación isotérmica (T-I) o diagramas tiempo-temperatura-transformación (TTT), el acero se enfría desde la temperatura de austenización hasta la temperatura de transformación donde permanece isotérmicamente hasta completar dicha transformación. (Figura 5).

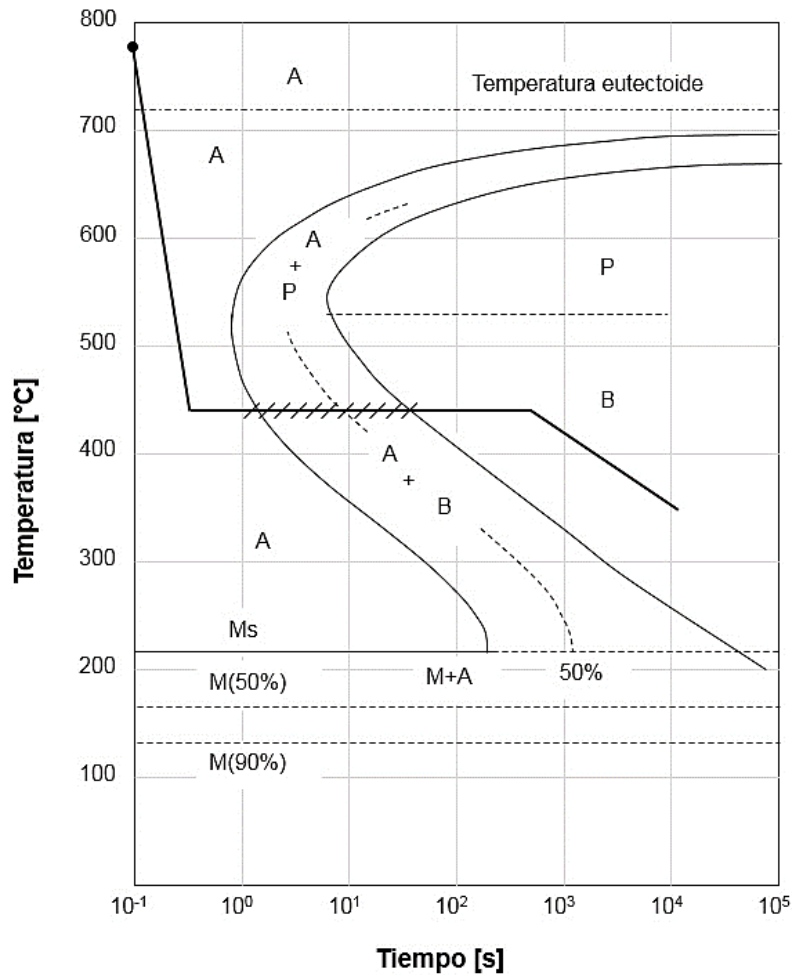


Figura 5. Diagramas de transformación isotérmica o TTT.

- En los diagramas de transformación continua (T-C) o diagramas de transformación por enfriamiento continuo (CCT), no hay transformación isotérmica si no que la transformación se realiza de manera continua durante el enfriamiento desde la temperatura de austenización hasta la temperatura ambiente (Figura 6).

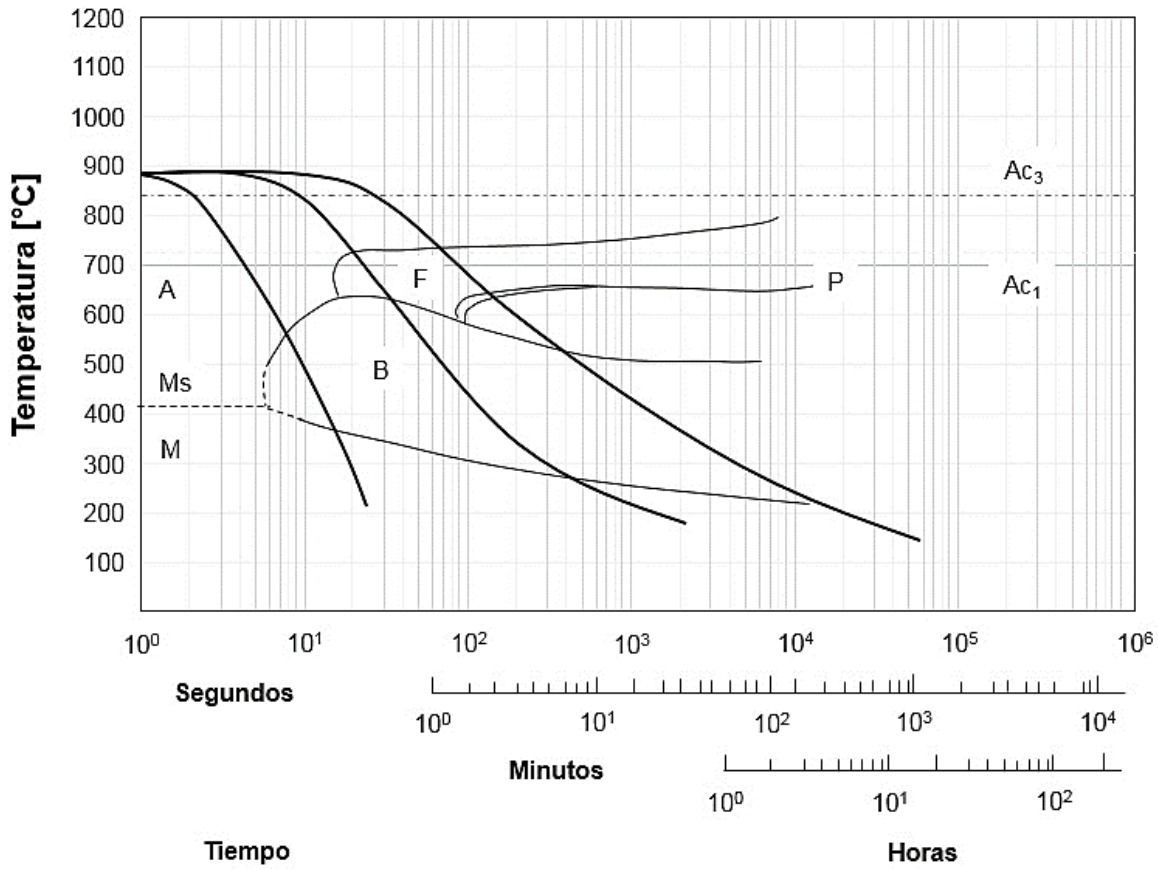


Figura 6. Diagramas de transformación continua o CCT.

En ambos diagramas quedan indicadas las líneas de inicio y fin de la transformación así como las fases y microconstituyentes que pueden obtenerse dependiendo de la rapidez de enfriamiento, por ejemplo ferrita proeutectoide (F), si el acero es hipoeutectoide, perlita (P), bainita (B) y martensita (M).

La transformación bainítica ocurre de forma isotérmica mediante un mecanismo combinado difusivo-adifusional, el cual involucra el reordenamiento de la estructura cristalina en la transformación eutectoide, además de la redistribución del carbono y la precipitación de carburos [3]. El resultado es el microconstituyente denominado bainita, compuesto de carburos no laminares y placas de ferrita. Posee dos morfologías, depende de la temperatura de transformación. La bainita superior se forma en el rango entre 350 y 550°C, consiste en listones de ferrita con cementita precipitada entre ellos, por otro lado, en la bainita inferior los listones cambian por

placas y los carburos precipitan dentro de ellas con una dispersión fina; la temperatura a la cual ocurre la transición superior-inferior depende del contenido de carbono [12].

La bainita presenta durezas entre 30 y 49 en la escala C de Rockwell dependiendo del contenido de carbono en el acero.

La fuerza motriz para que ocurra la transformación martensítica es el enfriamiento súbito del acero, $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ aproximadamente. Esta rapidez de enfriamiento provoca que los átomos de carbono de la austenita queden atrapados en la estructura FCC, provocando que los parámetros de red a y c se modifiquen, distorsionando la red y produciendo una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (BCT), la tetragonalidad de la martensita es función directa del contenido de carbono en la austenita [8].

El punto donde inicia la transformación martensítica es la temperatura M_s , a medida que la temperatura continua disminuyendo, la fracción de martensita se incrementa hasta completar la transformación a una temperatura M_f . Un aspecto importante radica en que es complicado alcanzar la temperatura M_f por lo que siempre se encontrará una cantidad de austenita no transformada en la microestructura la cual se denomina austenita retenida [3]. La cantidad de austenita retenida depende de la posición de M_s y M_f , las cuales están en función del contenido de carbono y los elementos de aleación del acero, como se indica en la Ecuación (4).

$$M_s[{}^{\circ}\text{C}] = 512 - (453 \cdot \%C) - (16.9 \cdot \%Ni) + (15\% \cdot \%Cr) - (9.5 \cdot \%Mo) \\ + (217 \cdot \%C^2) - (71.5 \cdot \{\%C \cdot \%Mn\}) - (67.6 \cdot \{\%C \cdot \%Cr\}) \quad (4)$$

La martensita es una solución sólida sobresaturada de carbono que exhibe alta dureza, entre 50 y 68 en la escala C de Rockwell aproximadamente. Posee dos morfologías, la de listón se forma cuando el contenido de carbono es bajo, los listones son finas placas en cuyo interior se encuentran nudos de dislocaciones. La morfología de placa se encuentra cuando el contenido de carbono es mayor, sin embargo está asociada a una gran cantidad de austenita retenida [3].

1.2 Tratamientos térmicos del acero

Son una serie de operaciones controladas de calentamiento y enfriamiento que se aplican a los aceros y otras aleaciones con el principal objetivo de provocar cambios en la microestructura para que conjuntamente con los elementos de aleación se modifiquen las propiedades mecánicas. En los aceros de herramienta, los tratamientos térmicos se aplican para conseguir una microestructura homogénea que conste de una matriz endurecida y templada con una fina dispersión de carburos de aleación [13].

1.2.1 Normalizado.

El normalizado se aplica comúnmente en los aceros que fueron sujetos a operaciones de laminación, forja o colada, permite obtener una microestructura homogénea que consiste en granos de ferrita y colonias de perlita. El tratamiento inicia con la austenización del acero por arriba de las temperaturas A_3 y A_{cm} , dentro de la región señalada en la Figura 7, para después enfriar al aire.

Aunque el endurecimiento al aire de los aceros de herramienta con alta templabilidad es una condición deseable, la formación de martensita combinada con la alta temperatura de austenización puede provocar fractura en la pieza de trabajo [8], por esta razón que la normalización de aceros de herramienta no es una práctica común.

Las variables más importantes en el normalizado son la rapidez de calentamiento, la temperatura de austenización, el tiempo de permanencia y la rapidez de enfriamiento [3].

1.2.2 Recocido de liberación de esfuerzos.

Es el tratamiento que comúnmente se aplica a los componentes de acero después de haberse maquinado. Mediante un mecanismo de recuperación se eliminan los defectos provocados por la deformación y los esfuerzos residuales causados durante el maquinado sin causar cambios en la dureza. Este mecanismo comienza

cuando se alcanza la temperatura del tratamiento y se frena poco antes de que de la recristalización del grano deformado de inicio [8].

Se realiza a una temperatura donde la ferrita y los carburos son estables, esto es debajo de la temperatura crítica inferior, entre 500 y 700°C como se observa en la Figura 7. El tiempo y la temperatura tienen fuerte influencia sobre el tratamiento, sin embargo la temperatura tiene un efecto mayor en la cinética de liberación de esfuerzos [8].

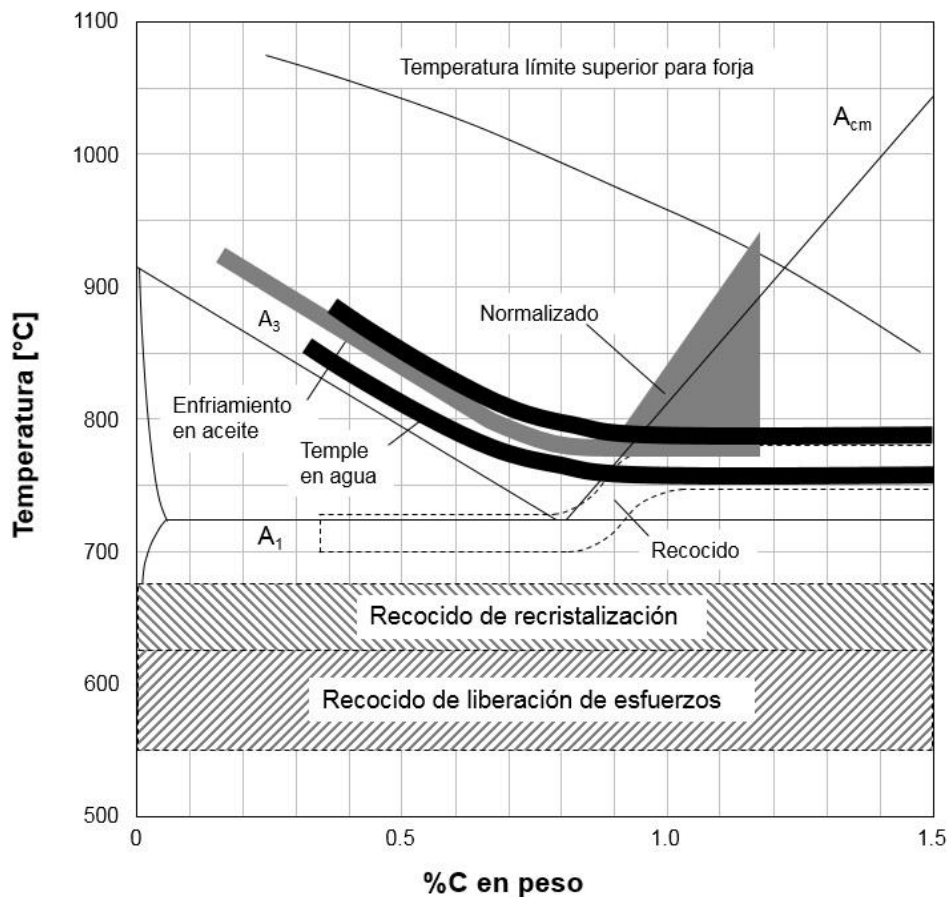


Figura 7. Regiones aproximadas donde se realizan los tratamientos térmicos para varios aceros al carbono y de herramienta [8].

1.2.3 Recocido de esferoidización.

El recocido de esferoidización consiste en calentar el acero a una temperatura cercana a la temperatura crítica inferior por un tiempo prolongado, de 20 a 40 horas, seguido de un enfriamiento lento generalmente dentro del horno de tratamiento. La

microestructura que resulta consiste en carburos esféricos dispersos en una matriz de ferrita, la cual puede emplearse en procesos de maquinado posteriores debido a su baja dureza.

El recocido consta de cuatro etapas [8]. Las primeras dos se desarrollan durante el calentamiento del acero, en donde la globulización de los carburos toma lugar; el propósito de la esferoidización es minimizar la energía interfacial entre las partículas y la matriz. La tercera etapa se efectúa cuando la temperatura se encuentra en una región intercrítica, la difusión de carbono y de elementos de aleación provocan que los carburos esféricos aumenten de tamaño, la disolución y engrosamiento de los carburos continúa a medida que el tiempo y la temperatura incrementan [8]. La etapa final es la transformación de austenita en ferrita y carburos esféricos.

1.2.4 Temple.

Es el tratamiento por medio del cual el acero es endurecido, para ello se realiza un enfriamiento súbito desde la temperatura de austenización.

Inicialmente el acero se austeniza hasta una temperatura dentro de las bandas indicadas en la Figura 7, donde permanecerá una hora por pulgada de sección transversal de la pieza de trabajo. La austenización tiene un efecto fundamental en el temple ya que determina el tamaño de grano de la austenita, fija la fracción de carburos de aleación no disueltos, controla la composición de la austenita que a su vez rige la templabilidad, la temperatura M_s , y el contenido de austenita retenida [8]. En algunos casos, el tratamiento de temple inicia con el precalentamiento de la pieza, esto ayuda a establecer una temperatura uniforme a través de la pieza antes de austenizar completamente, minimizando el riesgo de distorsión causada por los esfuerzos térmicos.

El enfriamiento se realiza en un medio que permita la extracción rápida de la energía térmica, los medios de enfriamiento que se emplean comúnmente son salmuera, aceites minerales, soluciones poliméricas, sales fundidas y agua. La selección de uno u otro depende de la templabilidad del acero, de la rapidez de enfriamiento así como de la forma y sección de la pieza [11]. Debido a la naturaleza de la

transformación martensítica, la microestructura de un acero templado presenta esfuerzos de carácter térmico, lo cual representa un riesgo en el desempeño de un componente.

1.2.5 Revenido.

Es el tratamiento que establece las propiedades mecánicas finales de un acero, a través de una serie de etapas se consigue una microestructura de mayor estabilidad que la obtenida después del temple, liberando los esfuerzos e incrementado la tenacidad del acero. El proceso inicia calentando por debajo de la temperatura crítica A_1 , en los aceros de herramienta de alta aleación, por ejemplo los de las clases H, T y M, requiere revenidos entre 500 y 600°C por alrededor de una hora [13]. Durante el calentamiento, los átomos de carbono difunden hacia las dislocaciones y regiones de alta energía donde forman aglomerados (clusters) que crecen conforme la temperatura incrementa.

El revenido consta de cuatro etapas:

- Etapa 1. Pequeñas partículas del carburo de transición ϵ precipitan en la martensita a partir de los aglomerados de carbono [3]. En cuanto a comportamiento, la dureza disminuye muy poco mientras que la tenacidad incrementa [8].
- Etapa 2. El crecimiento de los carburos que se formaron provoca que la dureza disminuya, este fenómeno se denomina fragilización de la martensita revenida y está asociado a la precipitación de impurezas en el límite de grano [4].
- Etapa 3. Se efectúa la precipitación de cementita. A medida que el carbono se combina con el hierro, la sobresaturación de carbono en la martensita se pierde y con ello también la tetragonalidad de la estructura BCT cambiando a cúbica [8].
- Etapa 4. En esta etapa final, los carburos de aleación precipitan en forma de pequeños discos o agujas sobre la matriz de martensita revenida, debido a la limitada difusividad de los elementos de aleación, como W, V, Mo y Cr, los

carburos se mantienen como partículas finas, por lo que la dureza aumenta provocando un endurecimiento secundario.

Para prevenir una fractura en el componente, el revenido debe realizarse lo más inmediatamente posible después del temple.

1.2.6 Tratamientos isotérmicos.

Son tratamientos cuyo objetivo es endurecer el acero mediante la formación de bainita y martensita. A diferencia del temple, la transformación se realiza isotérmicamente reduciendo el gradiente térmico, como consecuencia se minimizan los esfuerzos térmicos y la distorsión, se incrementa la tenacidad y la ductilidad.

Los tratamientos isotérmicos más importantes son:

- Austempering. Consiste en enfriar el acero dentro de un baño de sales fundidas, desde la temperatura de austenización hasta una temperatura que se encuentre dentro de la región de formación de bainita, por arriba de M_s . El baño de sales opera a una temperatura constante dentro del rango de 260 y 400°C [11]. El tiempo de permanencia dentro del baño será el tiempo necesario para que se complete la transformación, la Figura 8 representa esquemáticamente el tratamiento de austempering.
- Martempering. Es una variante del temple convencional, consiste en enfriar en un baño de sales fundidas o en aceite hasta una temperatura por arriba de M_s . A diferencia del austempering, en el martempering es necesario mantener el acero durante cierto tiempo a la temperatura seleccionada con el fin de homogenizar la temperatura en todo el componente hasta antes de iniciar la transformación. La temperatura del baño depende, si es un baño de sales fundidas, la operación se realiza en el rango entre 165 y 540 °C, en cambio si el baño es de aceite, el rango de operación es de 95 a 230°C [11]. Posteriormente se enfría a una rapidez media, generalmente en aire, la Figura 9 representa esquemáticamente el tratamiento de martempering.

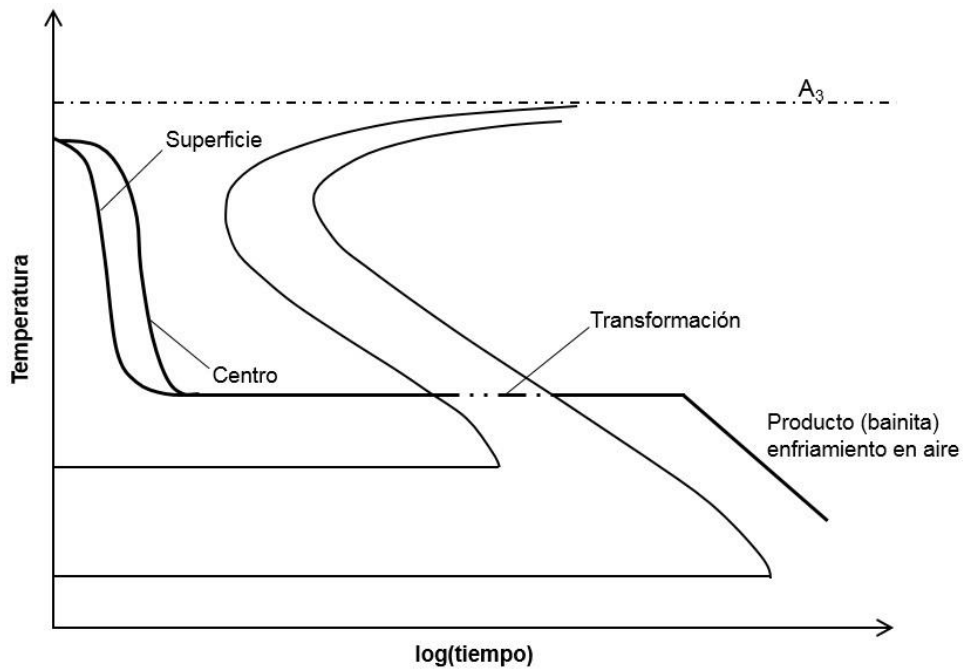


Figura 8. Tratamiento isotérmico de austempering [11].

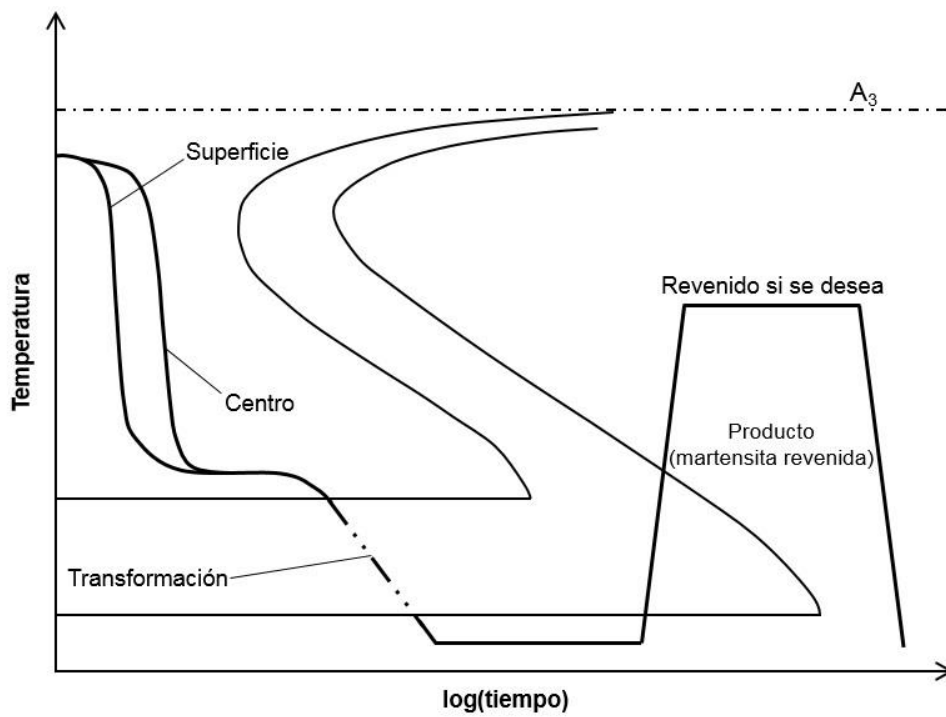


Figura 9. Tratamiento isotérmico de martempering [11].

1.2.7 Tratamientos fríos.

Previamente se menciona que en los aceros a temperatura ambiente existen fracciones de austenita no transformada o retenida debido a que con los medios de enfriamiento comunes es imposible alcanzar la temperatura M_f , que se encuentra en algunos casos, por debajo de 0°C . Mediante los tratamientos fríos es posible transformar esta austenita retenida en martensita, aumentando el porcentaje de martensita y por consecuencia las propiedades mecánicas, principalmente las resistencias a la deformación, al impacto y a la fatiga. Son tres los tratamientos fríos:

- Subcero. Se enfría el acero hasta -84°C comúnmente en CO_2 sólido o nitrógeno líquido por alrededor de 1 hora por pulgada de sección. A esta temperatura se precipitan nanocarburos en los límites de grano, mejorando así las propiedades [14].
- Criogénico. El enfriamiento en nitrógeno se realiza lentamente, con una rapidez de $2.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ aproximadamente, hasta -193°C y se mantiene por 24 horas, para después calentarse en aire hasta la temperatura ambiente [11]. Una ventaja es que a la temperatura de tratamiento los carburos se globulizan, mejorando la tenacidad, y se elimina la segregación [14].
- Supercriogénico. Emplea helio en ebullición para alcanzar temperaturas de -268°C , sin embargo la investigación del tratamiento y las aplicaciones del mismo continúan [14].

1.3 Tratamientos termoquímicos del acero

Las condiciones excesivas de desgaste, temperatura, fatiga y esfuerzos mecánicos a las que son sujetos ciertos componentes de acero en numerosas aplicaciones industriales son la causa principal del deterioro del material, provocando daños importantes en el componente y reduciendo su desempeño, lo que representa considerables pérdidas económicas para las industrias. Por esta razón se desarrollaron procesos que permiten mitigar el daño y así prolongar la vida de servicio del componente.

Un grupo de estos procesos son los tratamientos termoquímicos o tratamientos térmicos superficiales por difusión, en los cuales se hacen difundir átomos a través de la superficie del componente a tratar, con el principal objetivo de mejorar las propiedades tribológicas, como la resistencia al desgaste, y las resistencias a la fatiga y a la corrosión [16]. Debido a que el proceso de difusión depende fuertemente de la temperatura, estos tratamientos se realizan a temperaturas elevadas, y se clasifican, de acuerdo al mecanismo de difusión que sigan los átomos, en intersticiales y sustitucionales (Figura 10).

Procesos intersticiales

- Carburización
- Nitruración
- Carbonitruración
- Nitrocarburización
- Boruración

Procesos sustitucionales

- Aluminización
- Cromización
- Siliconización

Figura 10. Principales tratamientos termoquímicos clasificados de acuerdo al proceso de difusión que siguen [15].

1.3.1 Carburización.

Tratamiento por medio del cual se genera una capa de martensita en la superficie del componente mediante la difusión de carbono en un sustrato de acero de bajo carbono a una temperatura por encima de A_3 , en donde se asegura que el acero se encuentra en fase austenítica y la solubilidad de carbono en hierro aumenta. El tiempo de permanencia en esta temperatura será el suficiente para permitir que el carbono difunda hasta la profundidad especificada, posteriormente, el acero se temple seguido del tratamiento de revenido a baja temperatura para eliminar los esfuerzos del temple.

El contenido máximo de carbono en un acero carburizado es de 1% de carbono [15], si se excede este límite se presenta la formación de carburos, martensita frágil y austenita retenida.

De acuerdo con la fuente de carbono empleada, el tratamiento puede ser [15]:

- Carburización sólida o por empaquetamiento.
- Carburización gaseosa.
- Carburización líquida.
- Carburización a baja presión.
- Carburización por plasma.

Independiente de la fuente de carbono, el carbono que difunde proviene de la descomposición de CO (Ecuación (5)), reacción principal que ocurre en la superficie del material. El CO₂ producido reacciona con el carbono del medio para regenerar el CO.



Aunque cada tratamiento difiere respecto a los demás, de forma general son tres los factores importantes en la carburización: la fuente de carbono, la temperatura y el tiempo, ya que de estos tres depende el espesor de capa, como se representa en la Figura 11.

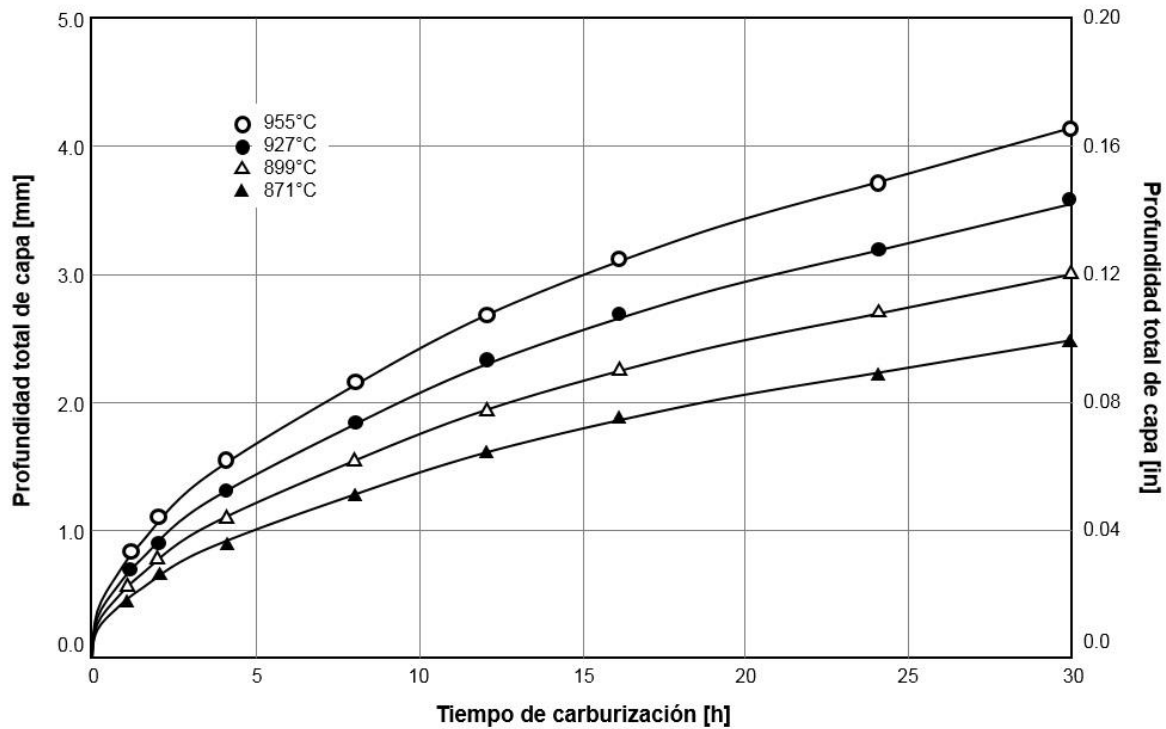


Figura 11. Profundidad de la capa carburizada respecto al tiempo y temperatura de carburización [11].

1.3.2 Nitruración.

Es el tratamiento que incorpora nitrógeno en la fase α del acero para formar una capa nitrurada. A diferencia del carburizado, el nitrurado se realiza a temperaturas bajas, entre 480 y 620°C dependiendo del método de nitruración [15].

La formación de la capa nitrurada está fuertemente relacionada con la composición química del sustrato y la fuente de nitrógeno [3], su profundidad depende del tiempo y la temperatura de tratamiento.

De acuerdo con la fuente de nitrógeno, el tratamiento presenta tres métodos:

- Nitruración gaseosa.
- Nitruración líquida.
- Nitruración por plasma.

En cada tratamiento la fuente provee el nitrógeno a través de una reacción química, en el caso de la nitruración gaseosa se aprovecha la reacción de disociación del amoníaco (Ecuación (6)), principal componente de la atmósfera nitrurante.



El diagrama de fases Fe-N (Figura 12) establece las bases de operación para la nitruración de aceros con bajo contenido de carbono. En él se encuentran las fases relevantes que determinan las propiedades de la capa nitrurada.

- Hierro alfa (α -Fe). La solubilidad de nitrógeno que presenta es de 0.001% a temperatura ambiente hasta 0.115%N a 590°C [3].
- Nitruro ε (Fe_{2-3}N). Fase fuertemente influenciada por el carbono presente en el acero, posee una estructura cristalina HCP y existe en el rango entre 8 y 11% de nitrógeno [3].
- Nitruro γ' (Fe_4N). Compuesto químico que solubiliza entre 5.7 y 6.1% de nitrógeno, posee una estructura cristalina FCC [3].
- Nitruro ξ (Fe_2N). Se forma a temperaturas por debajo de 500°C, es estable cuando el contenido de nitrógeno excede 11%. Tiene una estructura cristalina ortorrómbica [3]

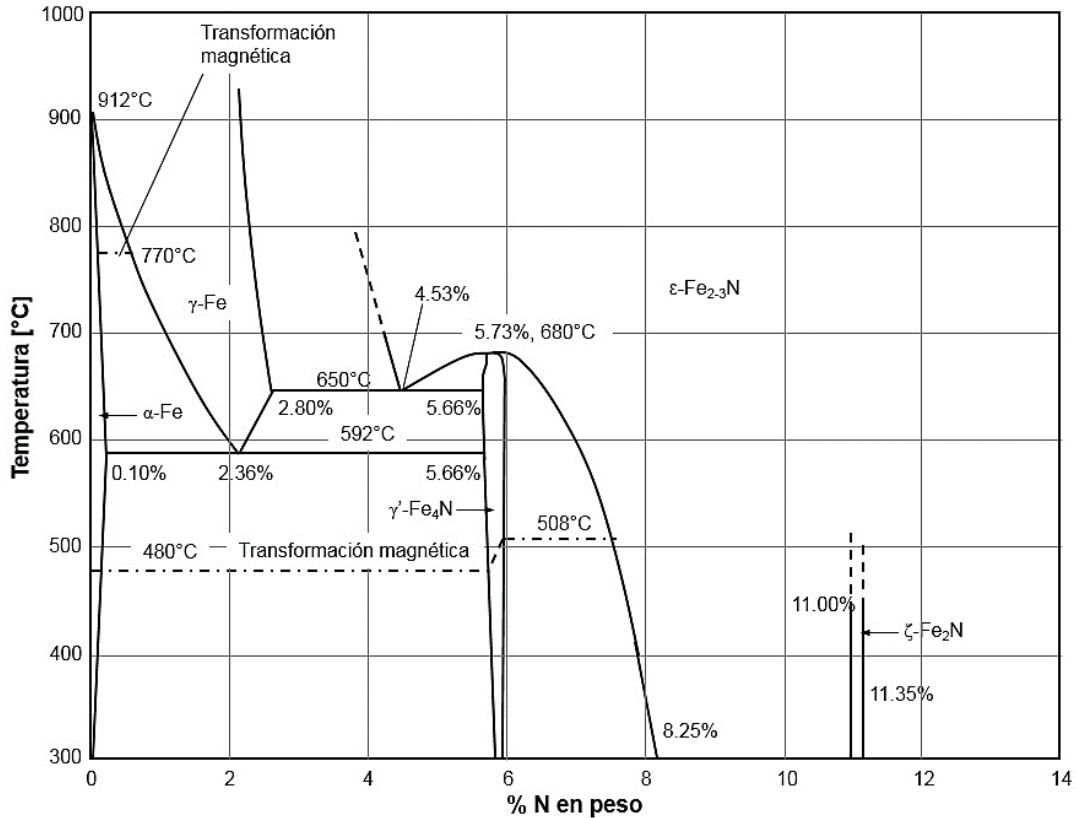


Figura 12. Diagrama de fases al equilibrio Fe-N [16].

La capa nitrurada está constituida por dos subcapas, capa compuesta y zona de difusión. La capa compuesta es la subcapa más próxima a la superficie, exhibe un comportamiento frágil por lo que puede fracturarse durante el servicio; el término “compuesta” refiere a la presencia de dos fases en la capa [3], nitruro ϵ y nitruro γ' . Una capa compuesta en la que predomina el nitruro ϵ produce una superficie con buena resistencia al desgaste, por el contrario, carece de resistencia al impacto, la cual es aportada por el nitruro γ' .

Es común observar porosidad en la parte superior de la capa compuesta, este fenómeno se presenta por la recombinación de los átomos de nitrógeno para formar nitrógeno molecular [3].

La zona de difusión se localiza debajo de la capa compuesta, en ella el nitrógeno forma una solución sólida en el α -Fe. Esta subcapa mejora la resistencia a la fatiga

cíclica debido a la estabilidad química de los nitruros y a la generación de esfuerzos residuales de compresión.

La profundidad de la capa nitrurada total es determinada por la rapidez de difusión del nitrógeno en el acero [3].

1.3.3 Carbonitruración.

La carbonitruración es una modificación de la carburización gaseosa, donde carbono y nitrógeno difunden simultáneamente en la austenita como consecuencia de la introducción de amoníaco en la atmósfera de tratamiento. La pieza de trabajo se templea en aceite para formar una capa de martensita, de menor profundidad que la producida en el carburizado [15]. No obstante que el nitrógeno es un elemento estabilizador de la austenita, altos contenidos de nitrógeno provocan la presencia de austenita retenida e incluso porosidad [11].

La carbonitruración se realiza a una temperatura inferior, aproximadamente a 870°C por un tiempo más corto que el de la carburación, como resultado se obtiene una profundidad de 0.75 mm.

1.3.4 Nitrocarburización.

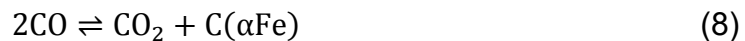
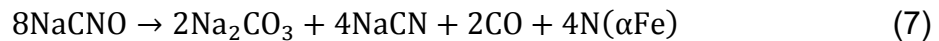
La nitrocarburización es el tratamiento que se aplica principalmente en componentes empleados en las industrias de moldes y herramientas y de extracción de gas y petróleo. Consiste en difundir simultáneamente carbono y nitrógeno en la fase α de un componente de acero a una temperatura de tratamiento que no exceda la temperatura transformación eutectoide del sistema Fe-N (590°C) [15]. Como resultado se obtiene una capa nitrocarburizada que exhibe una alta resistencia al desgaste.

Los métodos de nitrocarburización más comunes son [3]:

- Gaseoso.
- Líquido o por sales fundidas.
- Por plasma.

La nitrocarburiación gaseosa se efectúa a 570°C por un periodo de 3 a 4 horas en una atmósfera compuesta de amoníaco y un compuesto de carbono, por ejemplo propano o CO [17]. El nitrógeno y el carbono se obtienen de la Ecuación (6) y de la descomposición de la fuente de carbono, respectivamente.

La nitrocarburiación por sales se desarrolla dentro de un baño cianuro-cianato, compuesto de NaCN, NaCNO y Na₂CO₃ a una temperatura estándar de 580°C [18]. Durante el tratamiento suceden la Ecuación (7), que emplea como catalizador el mismo acero, y la Ecuación (8). El nitrógeno y carbono resultado de estas reacciones difunden en el sustrato para formar la capa nitrocarburiada. La Ecuación (9) es la responsable de activar el proceso de nitrocarburiación por medio de aire [3].



La capa nitrocarburiada formada consiste en dos subcapas (Figura 13). La capa compuesta es la capa más superficial, está constituida principalmente por el carbonitruro ϵ -(Fe₂₋₃(C,N)) y por el carbonitruro γ' -(Fe₄(C,N)). Comparado con el nitruro ϵ , el carbonitruro ϵ presenta una tenacidad mayor, además exhibe una elevada resistencia al desgaste en condiciones lubricadas y sin lubricar, debido a su estructura HCP y su microporosidad [15]. A diferencia de la capa compuesta que se forma por los métodos gaseoso y por plasma, la formada en el proceso Tenifer® tiene un alto contenido de nitrógeno [18].

La zona de difusión es la subcapa que se encuentra debajo de la capa compuesta, consiste en una solución sólida de nitrógeno en α -Fe donde nitrógeno y carbono ocupan los intersticios de la red del hierro. Es la responsable de mejorar la resistencia a la fatiga.

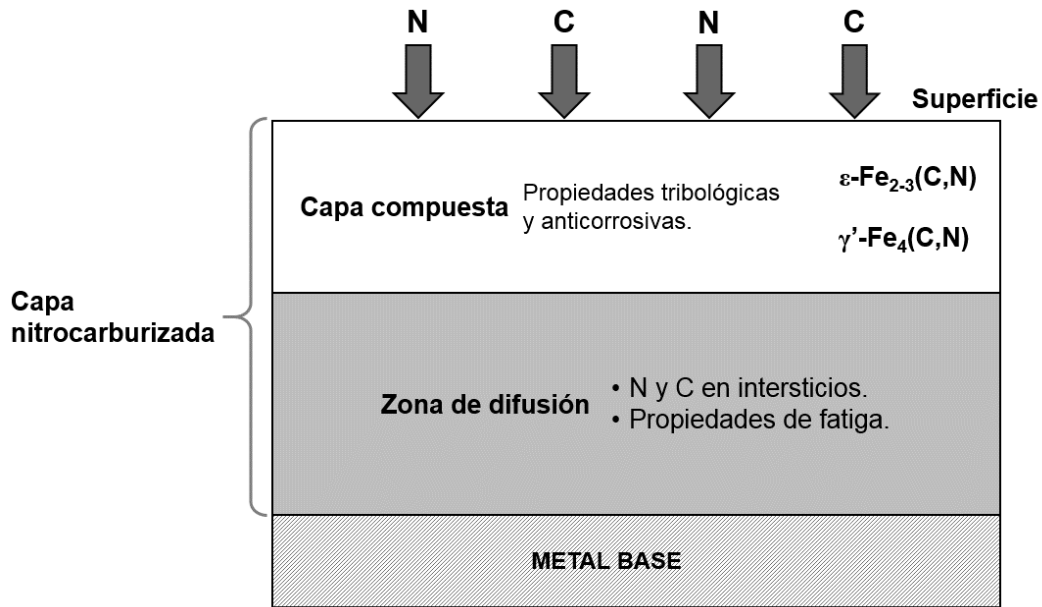


Figura 13. Representación de la constitución de la capa nitrocarburiada.

Puede concluirse que nitrocarburiado y carbonitrurado son el mismo tratamiento debido a que ambos incorporan carbono y nitrógeno en el acero, no obstante su aplicación se realiza a temperaturas y en fases diferentes.

1.3.5 Proceso Tenifer®.

El proceso más importante de nitrocarburiación líquida es el proceso Tenifer®, también conocido como Melonite® o Tufftride®, se trata de un proceso sencillo, económicamente rentable, con bajo impacto ambiental, apropiado para aceros de herramienta para trabajado en caliente y de alta velocidad [19].

El proceso Tenifer® (Figura 14a) consta de dos etapas, la primera consiste en precalentar la pieza a 350°C en aire para evitar la presencia de esfuerzos térmicos y distorsión. La segunda etapa es la nitrocarburiación, donde los átomos de carbono y nitrógeno aportados por las Ecuaciones 7, 8 y 9 se absorben y difunden en el acero, esta etapa se realiza en un baño de sales fundidas denominado TF1 durante cierto tiempo de tratamiento, usualmente de 1 a 2 horas [18] y a una

temperatura estándar de 580°C, una vez concluido el tratamiento, la pieza se enfría en aceite hasta temperatura ambiente.

Posterior a la nitrocarburoización, si la aplicación lo requiere, se aplica a la pieza un tratamiento de oxidación el cual se desarrolla por determinado tiempo en un baño de sales fundidas denominado AB1 que opera en un rango de temperatura de 350 a 400°C [18] para después enfriar hasta temperatura ambiente, este proceso recibe el nombre de proceso Tenifer®-Q (Figura 14b). Durante la oxidación se produce una capa de óxido de hierro en la superficie de la pieza, con lo cual la resistencia a la corrosión se ve favorecida [18].

Para mejorar el acabado superficial de las piezas sometidas al proceso Tenifer®-Q, se pulen empleando diversos métodos dependiendo del tamaño y geometría de la pieza (por ejemplo granallado o pulido mecánico), sin embargo el incremento en la resistencia a la corrosión se pierde por la disminución o remoción de la capa de óxidos, es por esta razón que se realiza un segundo tratamiento de oxidación o post-oxidación, con el fin de incrementar nuevamente la propiedad, este proceso recibe el nombre de proceso Tenifer®-QPQ (Figura 14c).

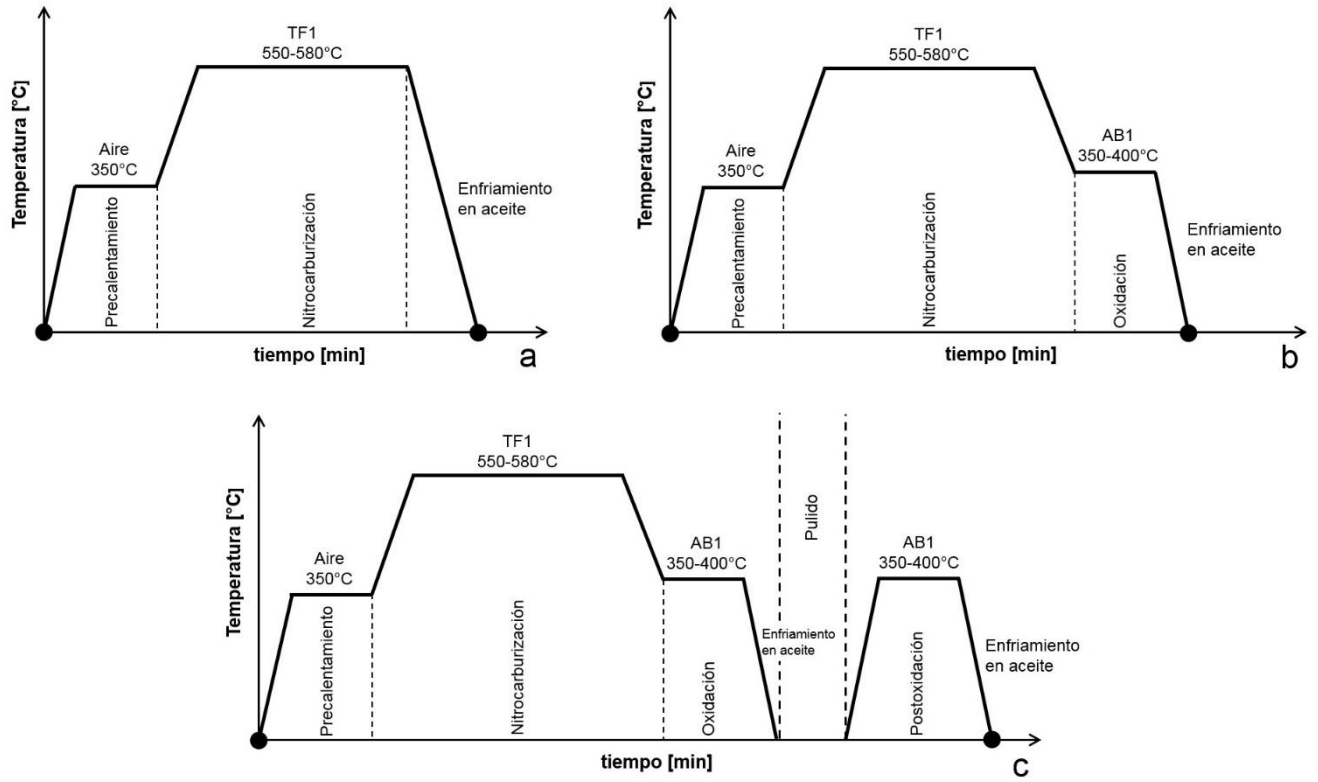


Figura 14. Proceso de nitrocarburización líquida: a Tenifer®, b. Tenifer®-Q, c. Tenifer®-QPQ [18].

Capítulo II. Objetivos e hipótesis

2.1 Objetivos

El objetivo general de este trabajo es determinar las condiciones de operación bajo las cuales se pueda generar una capa compuesta con un espesor determinado.

El objetivo particular es precisar el efecto que tienen la temperatura y el tiempo de tratamiento en la composición de fases y morfología de la capa compuesta.

2.2 Hipótesis

- Los espesores de la capa compuesta y zona de difusión serán mayores al incrementar la temperatura y el tiempo de tratamiento.
- La dureza de la capa compuesta estará determinada por la composición de fases que presente, monofase ϵ o mezcla de fases $\epsilon+\gamma'$.
- La presencia de la fase γ' en la capa compuesta tiene como consecuencia la formación de poros en la capa.

Capítulo III. Metodología

El material con el que se trabajó fue un acero de herramienta AISI H13 para trabajado en caliente, el cual cuenta con una composición química como la que se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición química del acero H13.

| Identificación de elementos [% en peso] | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|
| C | Si | Mn | V | Cr | Mo | Fe |
| 0.40 | 0.97 | 0.41 | 0.98 | 5.60 | 1.38 | Bal. |

El tratamiento de nitrocarburoización líquida fue realizado en la empresa de tratamientos térmicos “Especialidades Térmicas” (ETSA).

El componente de acero se austenizó a 1015°C durante 180 minutos para después templarse en un horno de alto vacío con nitrógeno, seguido de dos revenidos a 540°C y 560°C por un periodo de 180 minutos cada uno, posteriormente se enfrió a temperatura ambiente.

Para la nitrocarburoización, el componente se precalentó a 350°C en aire durante 30 minutos y se introdujo en el baño de tratamiento, el cual operó a dos diferentes temperaturas de trabajo, 565°C y 580°C. Los tiempos de residencia dentro del baño fueron 45, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos, después se templó en agua.

En la Figura 15 se describe el ciclo de tratamiento que se realizó para nitrocarburoizar el componente de acero H13.

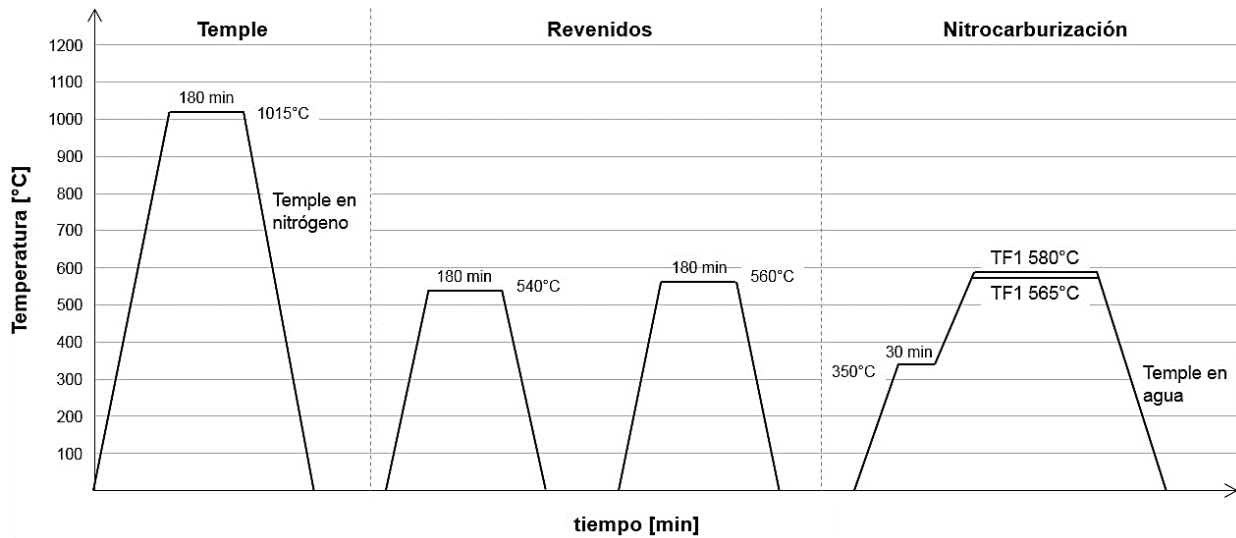


Figura 15. Ciclo de tratamiento para la nitrocarburo líquida del acero H13.

Para la caracterización metalográfica se cortaron especímenes de geometría rectangular ($0.9 \times 1.2 \times 1.5$ cm), los cuales fueron montados en baquelita. Estos se desbastaron con papel de lija de los números 80, 240, 400, 600 y 1200, después se limpiaron y desengrasaron en un baño ultrasónico con alcohol para eliminar los residuos del desbaste. Posteriormente se pulieron en un paño fino con alúmina ($1.0 \mu\text{m}$) con el fin de eliminar el material deformado de la capa superficial, nuevamente se limpiaron para eliminar los residuos de alúmina. Como reactivo de ataque que se empleó Nital al 5%, el cual tuvo un tiempo de exposición de 10 segundos con la muestra.

La caracterización microestructural de las muestras nitrocarburo se realizó en un microscopio electrónico de barrido Leica 440 operado a 20 kV y 3A.

La determinación de las fases presentes en la capa superficial se efectuó en un difractor Siemens 5000, el cual operó a una rapidez de barrido de $1 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$ empleando radiación $\text{Co } K_{\alpha}$.

El análisis de los patrones de difracción generados se realizó por medio del software para identificación de fases Match!

El ensayo de dureza por microidentación se realizó en el Laboratorio Metalúrgico de ETSA empleando un durómetro para microidentación Shimadzu, la carga aplicada durante el ensayo fue de 0.1 mN por un tiempo de 15s.

Capítulo IV. Resultados y discusión

4.1 Difracción de Rayos-X

Las Figuras 16 y 17 presentan los patrones de difracción de las muestras nitrocarburizadas durante diferentes tiempos de tratamiento a las temperaturas de 565°C y 580°C respectivamente.

Se determinó que las capas compuestas formadas en cada condición de temperatura estaban constituidas por las fases ϵ y γ' . En la secuencia de patrones de difracción de la Figura 16 se observa que la principal fase presente en la capa compuesta a la temperatura de 565°C es la ϵ debido a la presencia de picos de baja intensidad que identifican a la fase γ' . Por el contrario, en la secuencia de patrones de la Figura 17 los picos que identifican a la fase γ' son de mayor intensidad lo cual indica una mayor presencia de dicha fase a la temperatura de 580°C. Una mayor presencia de la fase γ' en la capa compuesta es ocasionada por el enriquecimiento de átomos de nitrógeno en la red del α -Fe que es provocado por el incremento de la temperatura y por consecuencia del coeficiente de difusión de nitrógeno en α -Fe ($D_N^{\alpha-Fe}$) [20]. El crecimiento de la fase γ' sobre la fase ϵ está relacionado con la formación de poros en la capa compuesta [21].

De los carbonitruros más importantes que se identificaron en las capas compuestas, debido a la influencia que tiene sobre la resistencia a la deformación [22] fue el Cr(C,N), el cual se encontró en las muestras de ambas temperaturas a cualquier tiempo de tratamiento.

En todas las muestras se identificaron diversos óxidos de hierro (FeO, Fe₂O₃ y Fe₃O₄). De acuerdo con Gui-jiang, et al [23], esto es causado por una reacción de oxidación del hierro con parte del oxígeno absorbido en la superficie durante el tratamiento, sin embargo, estos óxidos se encuentran en la capa debido a que las piezas fueron sometidas a un proceso de oxidación posterior a la nitrocarburización (Tenifer®-Q o Tenifer®-QPQ), lo que coincide con el acabado negro mate que presentaban las muestras previo a la preparación metalográfica.

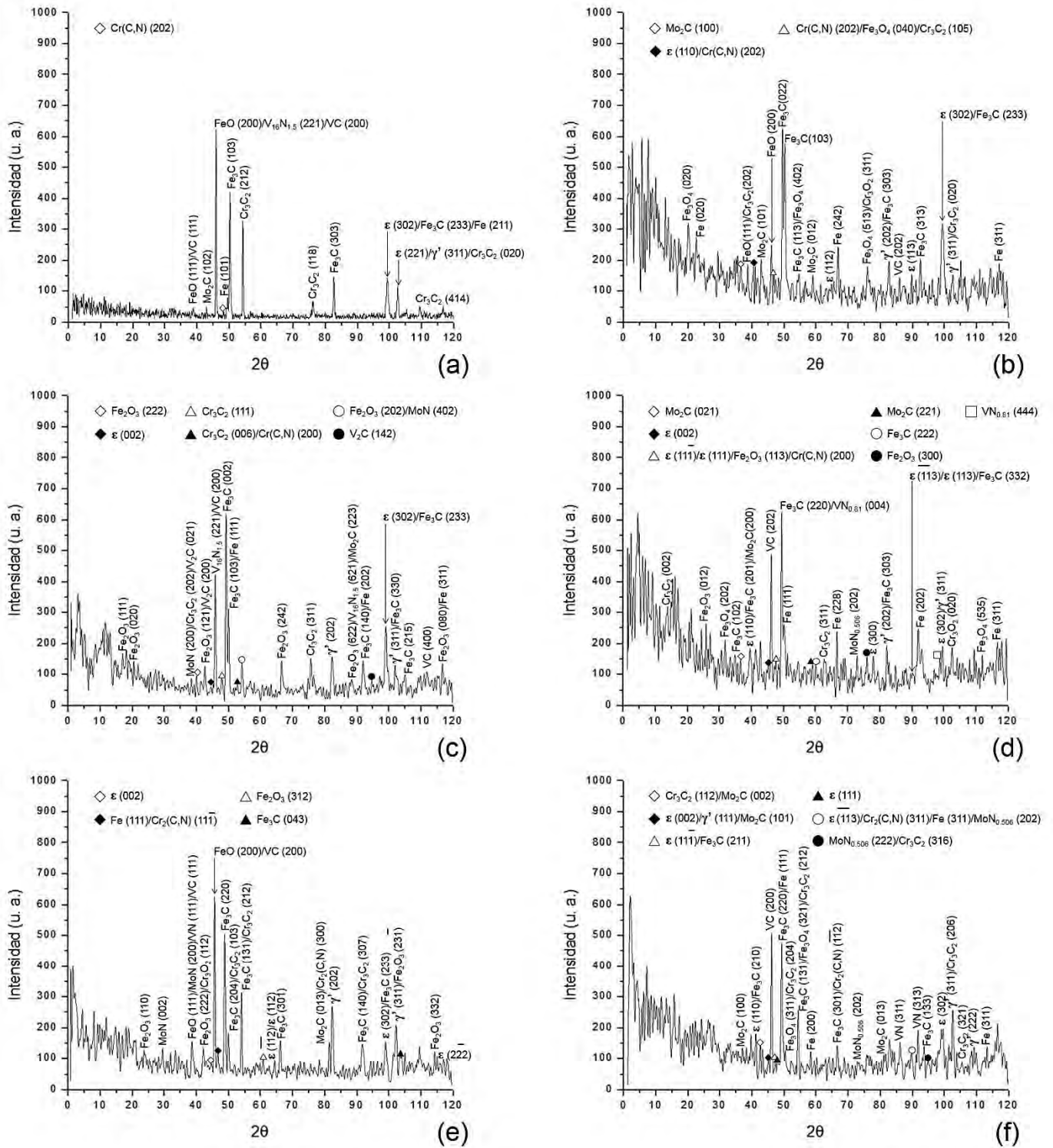


Figura 16. Patrones de difracción de las muestras correspondientes a 565°C tratadas durante: a. 45, b. 60, c. 90, d. 120, e. 150, f. 180 minutos.

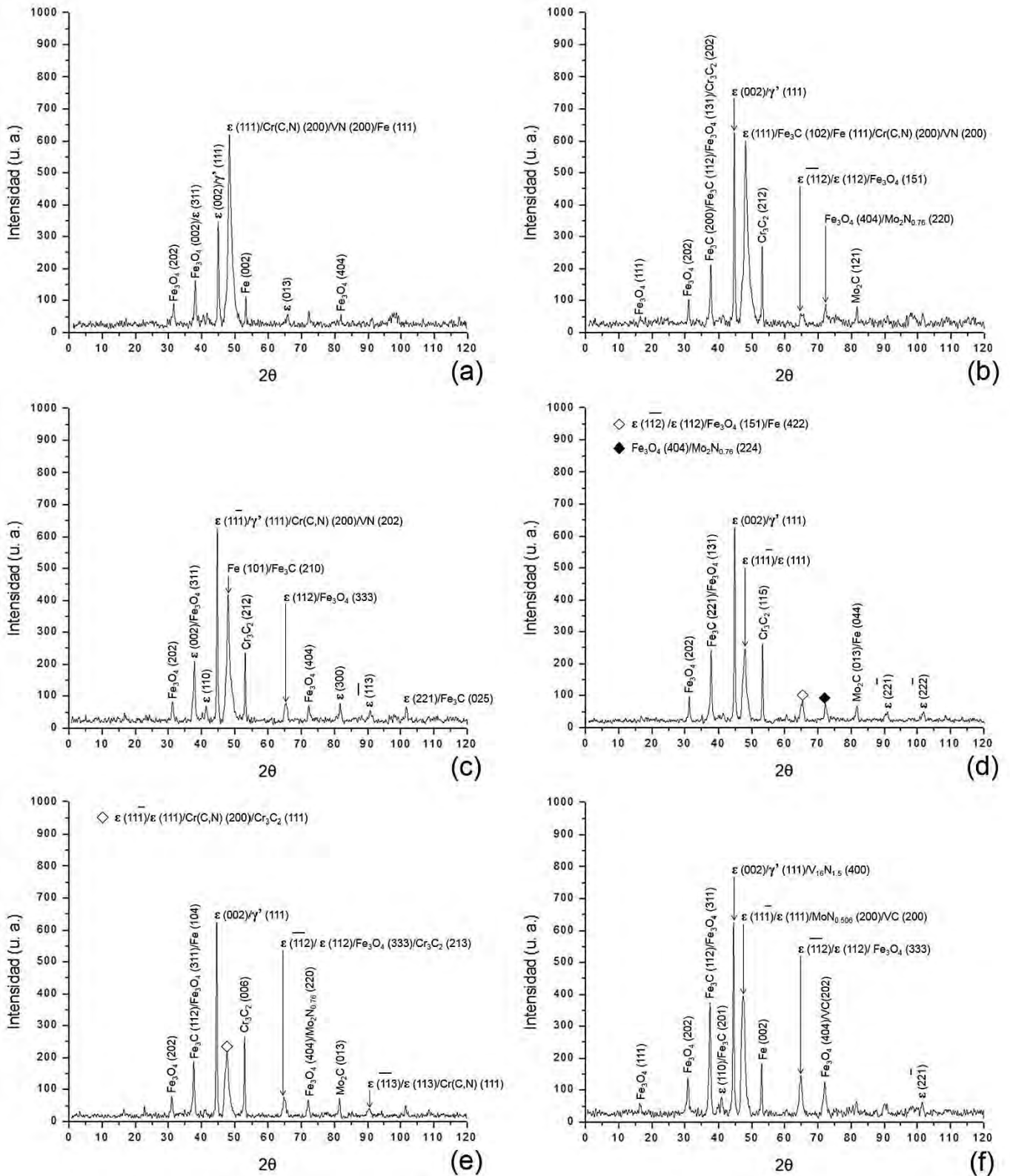


Figura 17. Patrones de difracción de las muestras correspondientes a 580°C tratadas durante: a. 45, b. 60, c. 90, d. 120, e. 150, f. 180 minutos.

4.2 Caracterización microestructural

Mediante el análisis microestructural de las muestras se confirmó la formación de una capa nitrocarbuzada durante el tratamiento, la cual constaba de tres regiones: en la parte superficial se localiza la capa compuesta, debajo de ella se encuentra la zona de difusión y el metal base, en la parte inferior.

Las Figuras 18 y 19 muestran las imágenes microestructurales de las capas compuestas formadas a 565°C y 580°C respectivamente, en ambas secuencias se aprecia la evolución de la capa compuesta como función del tiempo de tratamiento. En la secuencia que corresponde a la temperatura de 565°C se observan capas compuestas compactas y homogéneas en cada tiempo, es perceptible el incremento que tiene el espesor a medida que el tiempo de tratamiento aumenta. En las Figuras 18d, 18e y 18f que corresponden a los tiempos de tratamiento más prolongados, es posible identificar pequeños poros en la parte superior de la capa compuesta.

Por otro lado, en las muestras tratadas a la temperatura de 580°C es evidente el aumento del espesor de la capa a lo largo del tiempo. A partir de la muestra tratada a 60 minutos (Figura 19b) y hasta la correspondiente a 180 minutos de tratamiento (Figura 19f) se observan poros a lo largo de la capa compuesta que, al igual que el espesor de la capa, aumentan de tamaño conforme el tiempo de tratamiento incrementa.

Los poros, en ambas temperaturas, se asocian al crecimiento de la fase γ' en la fase ϵ , ya que al transformarse el carbonitruro $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{C},\text{N})$ en carbonitruro $\gamma'\text{-Fe}_4(\text{C},\text{N})$, átomos de nitrógeno son expedidos de la estructura, los cuales difunden hacia los límites de grano de la martensita revenida donde se acumulan y forman nitrógeno molecular [21].

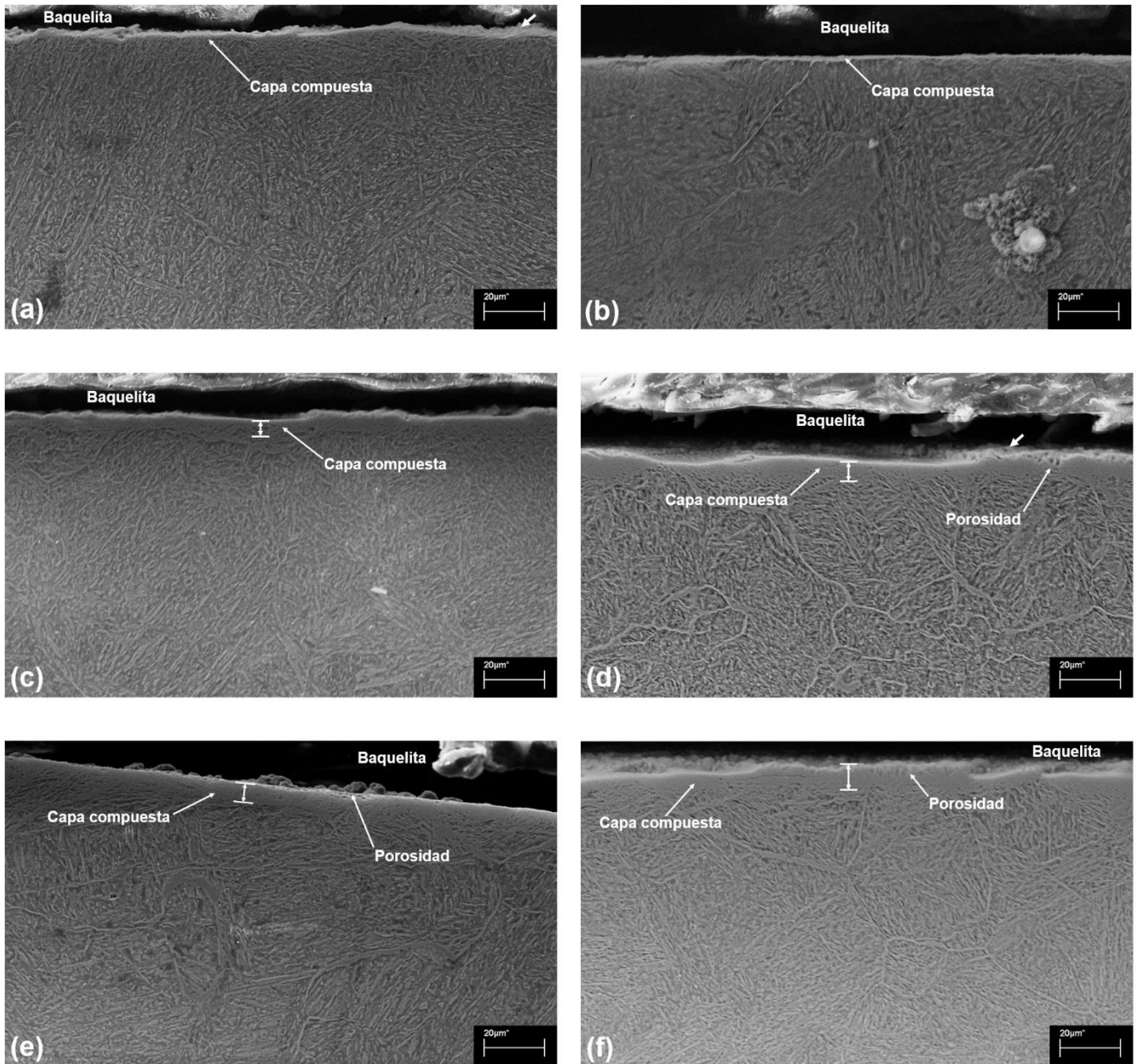


Figura 18. Imágenes de MEB correspondientes a 565°C después de: a. 45, b. 60, c. 90, d. 120, f. 180 minutos de tratamiento.

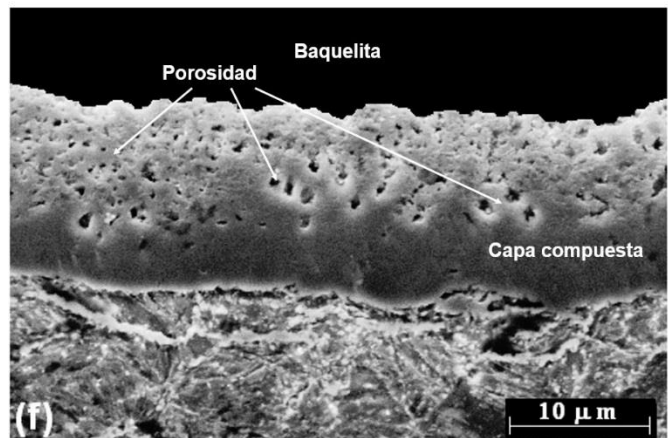
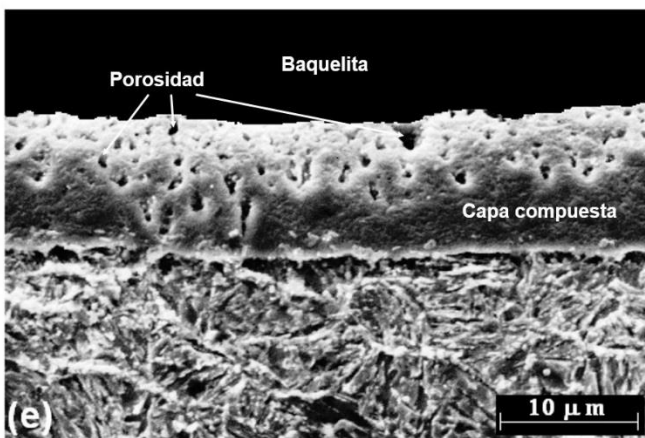
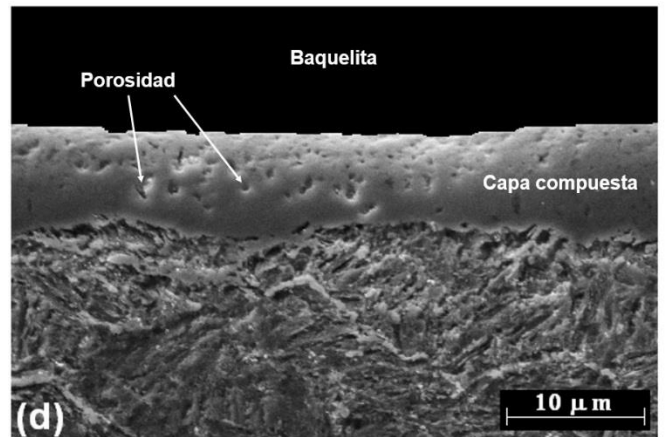
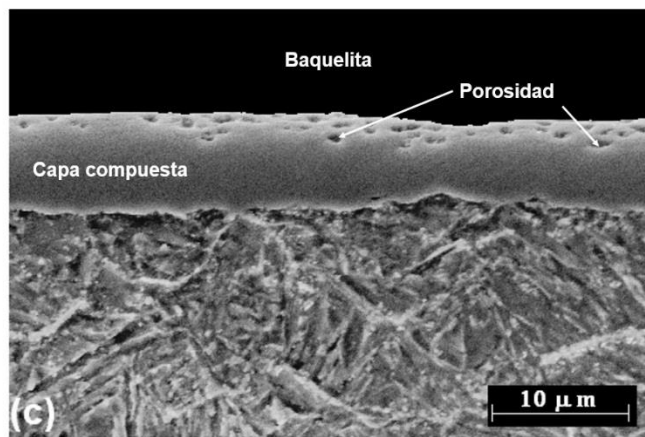
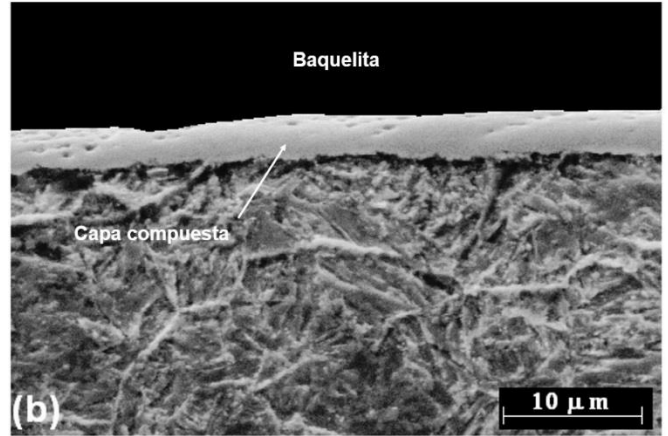
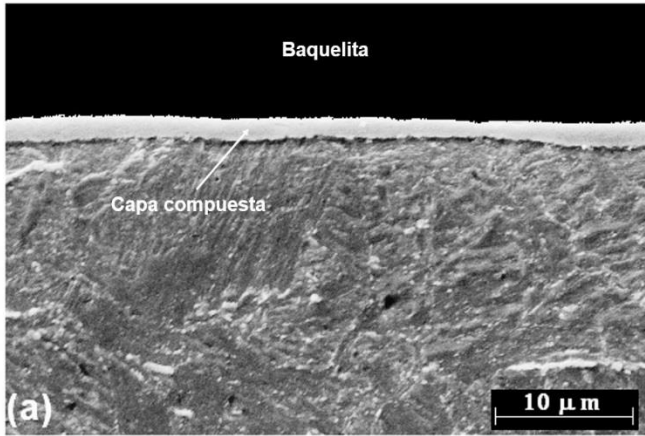


Figura 19. Imágenes de MEB correspondientes a 580°C después de: a. 45, b. 60, c. 90, d. 120, f. 180 minutos de tratamiento.

Karakan et al [21] menciona que el espesor de la capa compuesta incrementa conforme el tiempo de proceso incrementa, esto se confirmó a partir de la medición de los espesores generados en la nitrocarburización líquida. En la Figura 20 se observa que a la temperatura de 565°C el espesor de la capa incrementa de 1.30 μm a 45 minutos hasta 11.40 μm a 180 minutos. El mismo comportamiento se observó a la temperatura de 580°C donde el espesor de la capa compuesta incrementa de 2.00 μm a 45 minutos hasta 11.90 μm a 180 minutos.

Se aprecia que a 120 minutos el espesor formado a 580°C es menor al que se formó a 565°C, este comportamiento se presentó por una caída de temperatura en el baño de tratamiento, las causas de esta variación de proceso no fueron señaladas por parte del personal de la Planta.

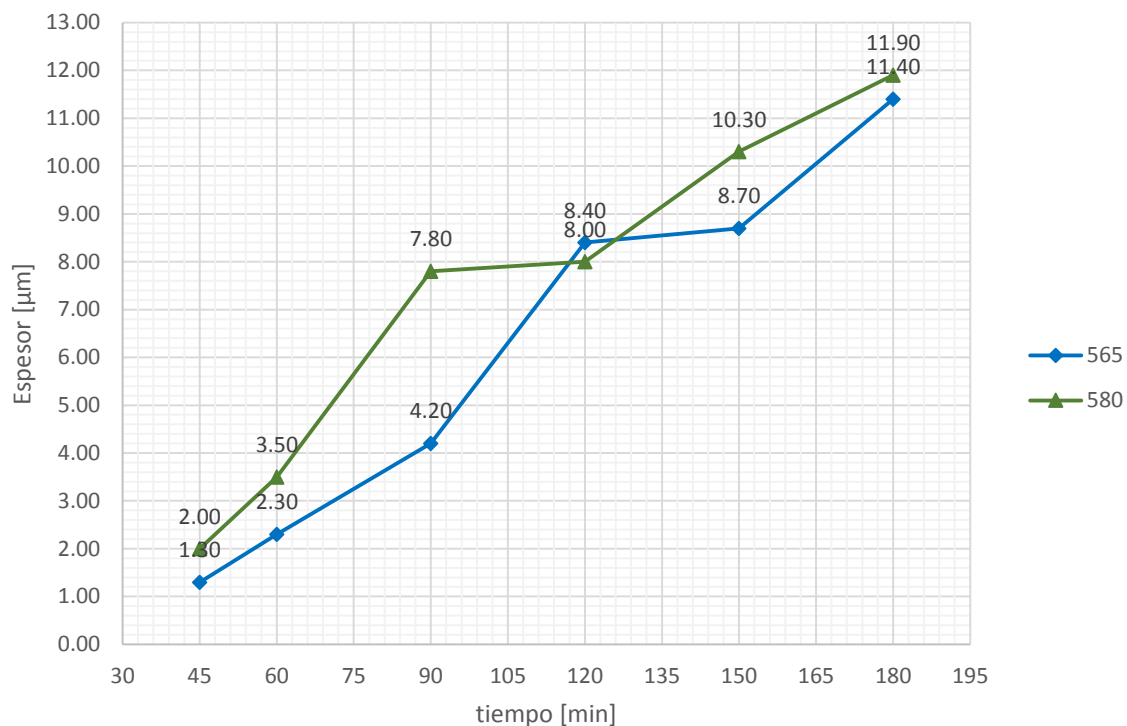


Figura 20. Espesores de la capa compuesta respecto al tiempo de tratamiento.

Las Figuras 21 y 22 muestran las microestructuras de las zonas de difusión obtenidas a las temperaturas de 565°C y 580° respectivamente. Las imágenes muestran una matriz de martensita revenida en la cual el carbono y el nitrógeno

están disueltos intersticialmente formando una solución sólida con el α -Fe, se observa que en el límite de grano de la martensita revenida precipitan redes de carbonitruros (señalados por las flechas blancas) que fueron identificaron como Cr(C,N) mediante microanálisis.

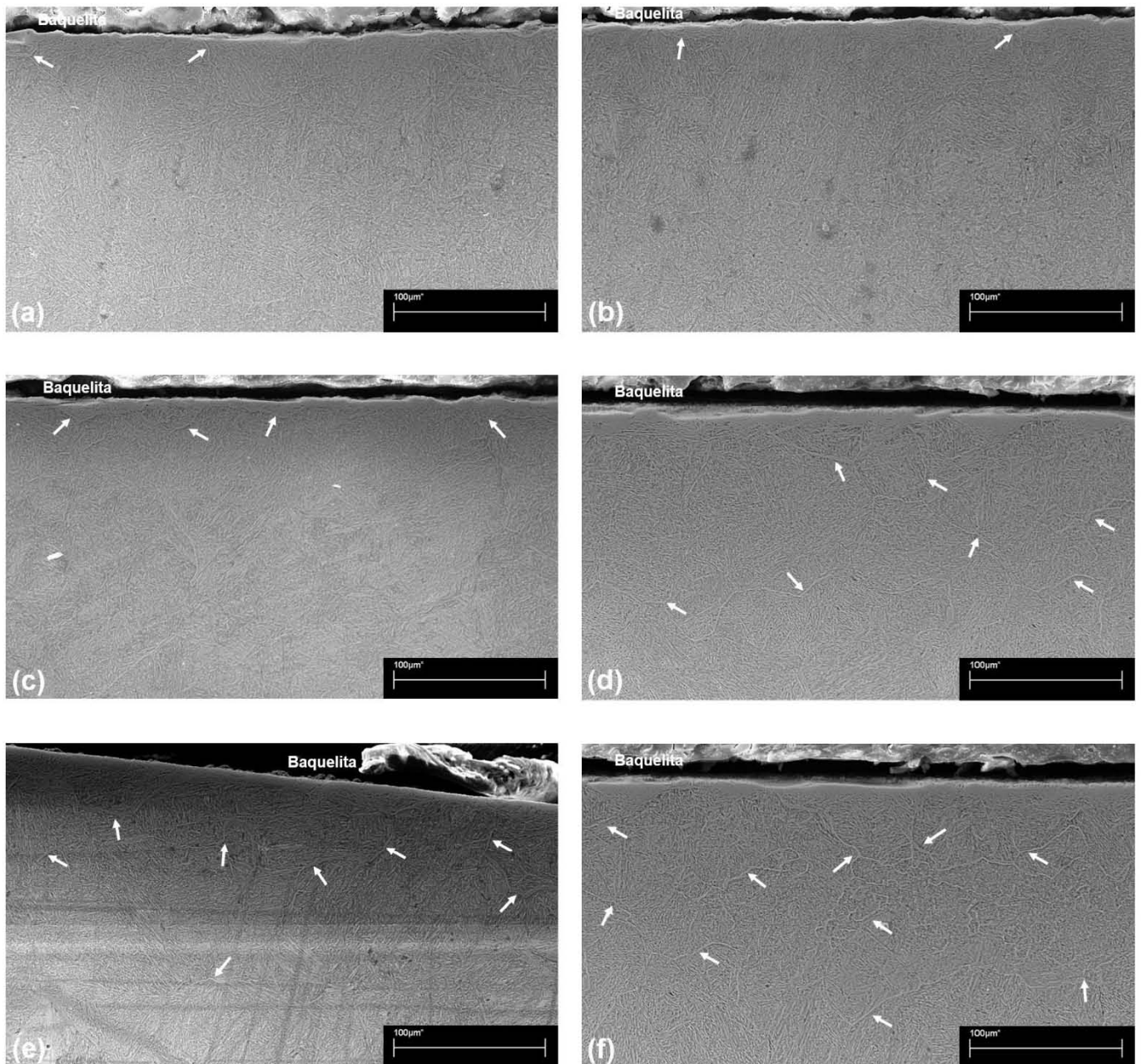


Figura 21. Imágenes de MEB correspondientes a 565°C después de: a. 45, b. 60, c. 90, d. 120, f. 180 minutos de tratamiento.

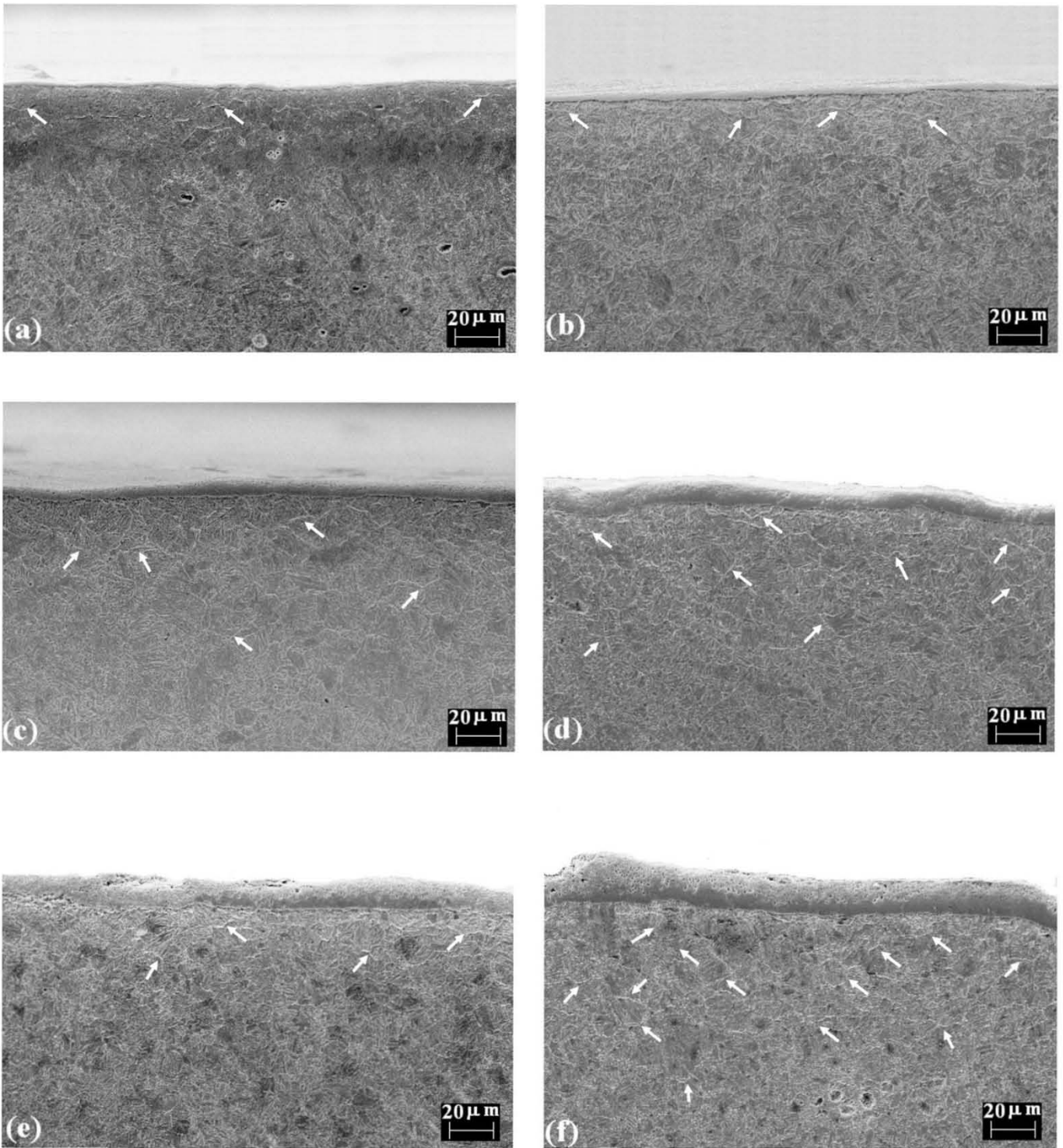


Figura 22. Imágenes de MEB correspondientes a 580°C después de: a. 45, b. 60, c. 90, d. 120, f. 180 minutos de tratamiento.

Se observa que la cantidad de estos precipitados es baja durante tiempos de tratamiento cortos, debido a que los átomos de carbono y nitrógeno logran desplazarse una gran distancia, sin embargo la cantidad de carbonitruros incrementa cuando el tiempo de tratamiento es mayor.

No sólo el espesor de la capa compuesta depende del tiempo de tratamiento, el espesor de la zona de difusión incrementa también a medida que el tiempo de tratamiento se prolonga, como se observa en la Figura 23 donde a la temperatura de 565°C, el espesor incrementa de 43.18 μm a 45 minutos hasta 109.22 μm a 180 minutos, por otro lado, a la temperatura de 580°C, el espesor incrementó de 42.50 μm a 45 minutos de tratamiento hasta 125.00 μm a 180 minutos.

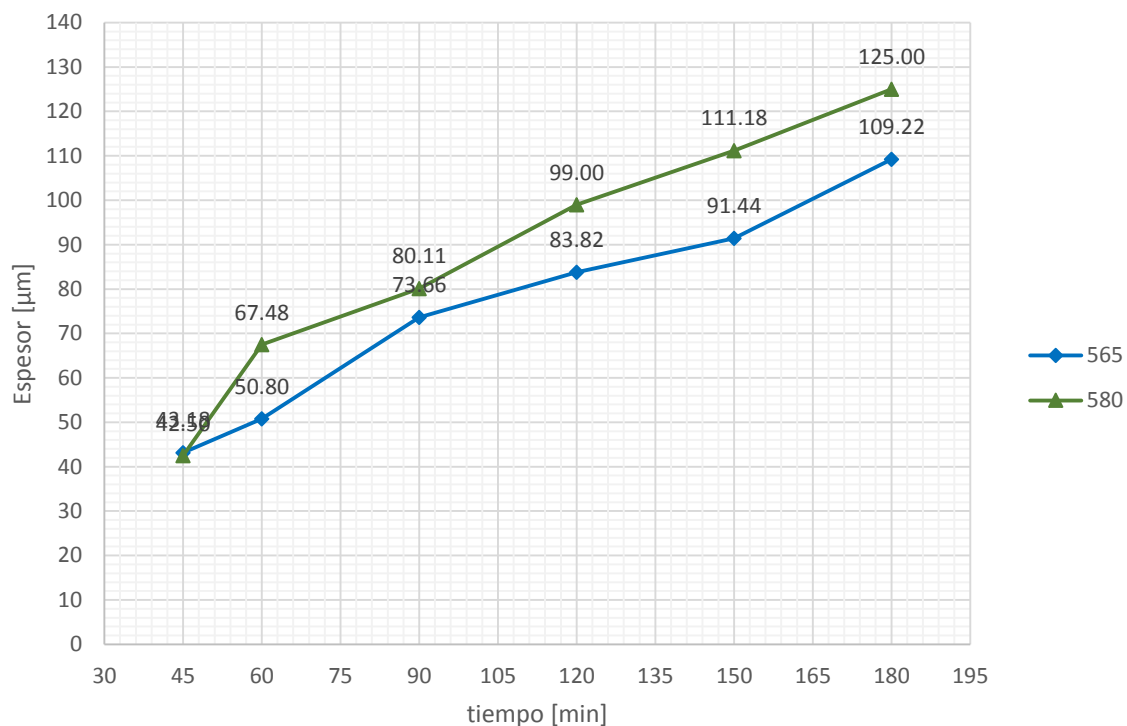


Figura 23. Espesores de la zona de difusión respecto al tiempo de tratamiento.

4.3 Resistencia a la deformación (dureza por microindentación)

Las Figuras 24 y 25 muestran las durezas de la capa compuesta, zona de difusión y metal base como función del tiempo de tratamiento para cada temperatura.

Inicialmente se observa el efecto que tuvo el tratamiento de nitrocarburización sobre la dureza del acero H13, incrementándola de forma considerable.

Al comparar el comportamiento que presentaron las capas compuestas, se aprecia que las durezas de las muestras tratadas a 565°C son mayores a las que se obtuvieron a 580°C, esta diferencia pudo ser causada por una mayor presencia de la fase ϵ , la cual exhibe altas propiedades tribológicas [24], en la capa compuesta a 565°C, de acuerdo con los resultados anteriores. Se observa también que la dureza decae a medida que el tiempo de tratamiento incrementa, esta tendencia puede deberse a la presencia de poros en la capa, resultado de la formación de la fase γ' , los cuales disminuyen el comportamiento de la capa compuesta [22]. Otra posible causa es el engrosamiento de los carbonitruros presentes en la capa.

Los valores más altos de dureza se encontraron a 45, 60 y 90 minutos en las muestras correspondientes a 565°C mientras que a 580°C fueron 45 y 60 minutos como puede revisarse en las Figuras 24 y 25.

En la zona de difusión se observa un comportamiento opuesto al observado en la capa compuesta, en esta región, las durezas de las muestras nitrocarburizadas a 580°C son ligeramente superiores a las muestras tratadas a 565°C, una posible causa es el endurecimiento por solución sólida que experimenta el α -Fe causado por los átomos de carbono y nitrógeno, ya que como se mencionó con anterioridad, al aumentar la temperatura, la difusión de átomos de nitrógeno y carbono incrementa permitiendo que estos átomos alcancen una profundidad mayor, además por la formación de carbonitruros principalmente de Fe y Cr [19].

El comportamiento del metal base es prácticamente el mismo, se aprecia una variación de la dureza de una temperatura a otra, no obstante es mínima.

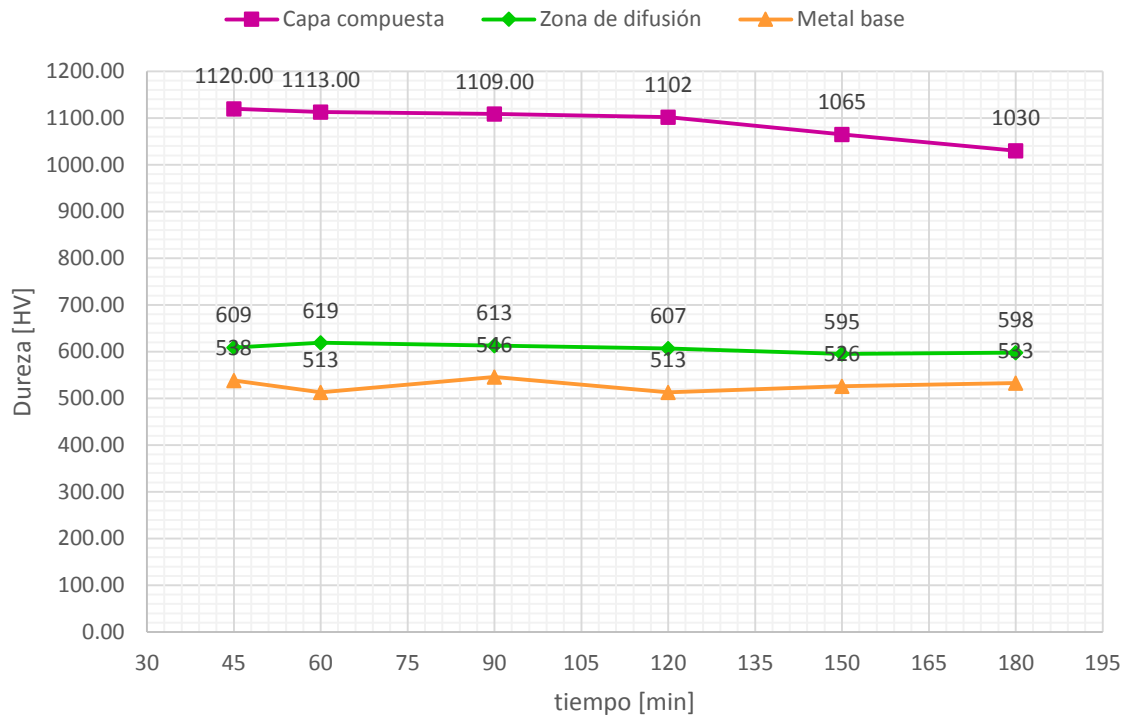


Figura 24. Durezas obtenidas en las diferentes zonas respecto al tiempo de tratamiento a 565°C.

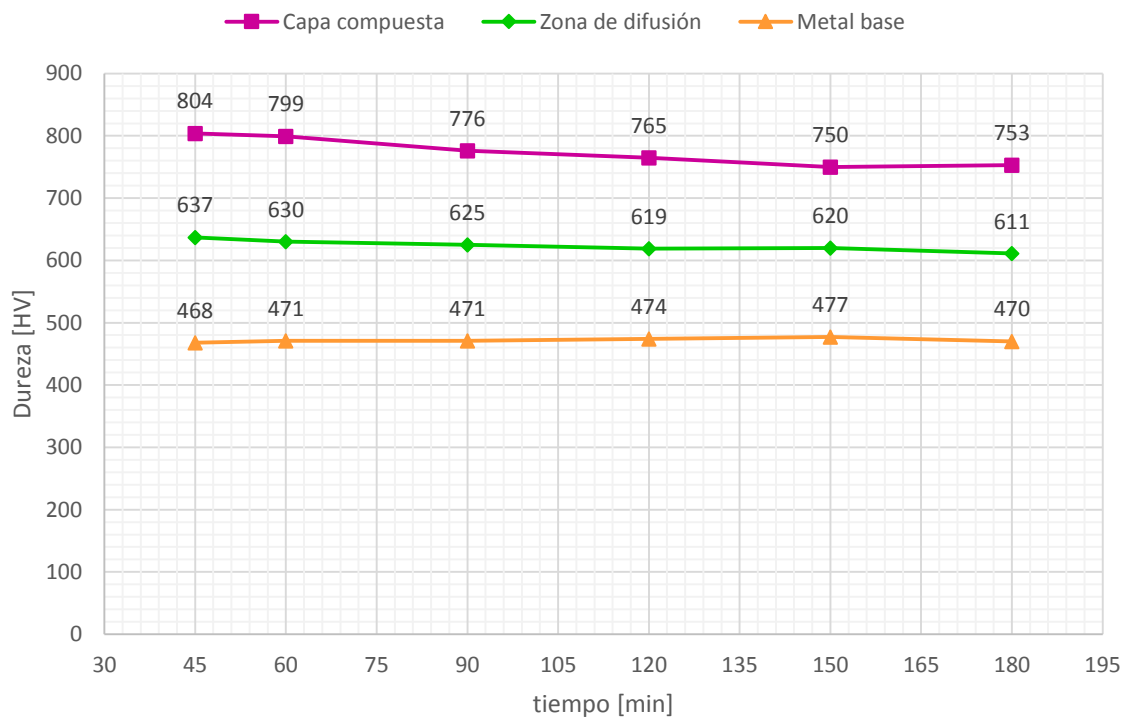


Figura 25. Durezas obtenidas en las diferentes zonas respecto al tiempo de tratamiento a 580°C.

Capítulo V. Conclusiones

1. La temperatura y el tiempo de tratamiento determinan el crecimiento del espesor de la capa compuesta y zona de difusión, siendo la temperatura el parámetro más importante.
2. La composición de fases en la capa compuesta se relaciona fuertemente con la temperatura de tratamiento, a 565°C la principal fase presente es la ϵ mientras que a 580°C coexisten las fases ϵ y γ' .
3. La temperatura y el tiempo de tratamiento determinan el crecimiento del espesor de la capa compuesta y zona de difusión, siendo la temperatura el parámetro más importante.
4. El tratamiento de nitrocarburoización líquida aplicado entre 60 y 90 minutos a 565°C genera una capa compuesta con espesores entre 2.30 y 4.20 μm con valores de microdureza son superiores a 1000 HV.
5. Realizar el tratamiento a una temperatura mayor (580°C) ocasiona la disminución de la dureza debido a la porosidad por la presencia de la fase γ' .

Referencias

- [1] World Steel Association. (2016). World Steel in Figures 2016. Recuperado de <https://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/bookshop/2016/World-Steel-in-Figures-2016/document/World%20Steel%20in%20Figures%202016.pdf>
- [2] World Steel Association. (2012). Indirect Trade in Steel. Definitions, methodology and applications. Recuperado de <https://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/working-papers/Indirect-trade/document/Indirect%20trade.pdf>
- [3] Totten, G. E. (Ed.). (2007). *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technology*. Florida, USA: CRC Press.
- [4] *ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selections: Irons, Steels and High Performance Alloys*. (10th ed.). (1990). USA: ASM International.
- [5] Askeland, D. R., Fulay, P. P., y Wright, W. J. (2011). *Ciencia e ingeniería de materiales*. Distrito Federal, México: CENGAGE Learning.
- [6] Dosset, J. L., y Boyer, H. E. (2006). Fundamentals of the Heat Treating of Steel. En *Practical Heat Treating* (pp. 9-26). Ohio, USA: ASM International. Recuperado de <http://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/ACF180B.pdf>
- [7] Uddeholm. (2012). Heat treatment of tool steel. Recuperado de <http://www.uddeholm.com/files/heat-treatment-english.pdf>
- [8] Roberts, G., Krauss, G., y Kennedy, R. (1998). *Tool steels*. Ohio, USA: ASM International.
- [9] Krauss, G. (1980). *Principles of Heat Treatment of Steel*. Ohio, USA: American Society of Metals.

- [10] Trzaska, J., y Dobrzański, L. A. (2007). Modelling of CCT diagrams for engineering and constructional steels. *Journal of Materials Processing Technology*, 192-193, 504-510. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.04.099
- [11] *ASM Handbook, Volume 4, Heat Treating*. (1992). USA: ASM International.
- [12] Porter, D. A., Easterling, K. E, y Sherif, M. Y. (2009). *Phase Transformation in Metals and Alloys*. Florida, USA: CRC Press.
- [13] Højerslev, C. (2001). *Tool Steels*. Roskilde, Dinamarca. ISBN 87-550-2884-5.
- [14] Obando, J. F. (2016, marzo 5). Subcero y criogénico: El Frío, Secreto de los Fórmula Uno. Revista Metal Actual. Recuperado de http://metalactual.com/revista/21/procesos_cryo.pdf
- [15] Krishnaraj, N., y Roy, M. (2013). Tribology of Diffusion-Treated Surface. En Roy, M. (Ed.). *Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear* (pp. 111-147). doi: 10.1007/978-3-7091-0101-8_4
- [16] Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P. R., y Kacprzak, L. (Ed.). (1990). *Binary Alloy Phase Diagram*. Ohio, USA: ASM International.
- [17] King, P. C., Reynoldson, R. W., Brownrigg, A., y Long J. M. (2005). Ferritic nitrocarburising of tool steel. *Institute of Materials, Minerals and Mining*, 21(2), 86-98. doi: 10.1179/174329405X40920
- [18] Durferit GmbH. (2000). TUFFTRIDE®-QPQ-PROCESS. Recuperado de <http://www.hefusa.net/pdfs/Tufftride-QPQ-Process.pdf>
- [19] Marušić, K., Otmačić, H., Landek, D., Cajner, F., y Stupnišek-Lisac, E. (2006). Modification of carbon Steel surface by the Tenifer® process of nitrocarburizing and

post-oxidation. *Surface and Coating Technology*, 201, 3415-3421. doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.231

[20] Woehrle, T., Leineweber, A., y Mittemeijer, E. J. (2012). Microstructural and Phase Evolution of Compound Layers Growing on α -Iron During Gaseous Nitrocarburizing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43 A, 2401-2413. doi: 10.1007/s11661-012-1100-1

[21] Karakan, M., Alsarar, A., y Çelik, A. (2004). Effect of process time on structural and tribological properties of ferritic plasma nitrocarburized AISI 4140 steel. *Materials and Design*, 25, 349-353.

[22] Krishnaraj, N., Bala Srinivasan, P., Iyer, K. J. L., y Sundaresan, S. (1998). Optimization of compound layer thickness for wear resistance of nitrocarburized H11 steel. *Wear*, 215, 123-130.

[23] Gui-jiang, Li, Jun Wang, Qian Peng, Cong Li, Ying Wang, y Bao-luo Shen. (2008). Influence of salt bath nitrocarburizing and post-oxidation process on surface microstructure evolution of 17-4PH stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 207, 187-192. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.12.082

[24] Psyllaki, P., Kefalonikas, G., Pantazopoulos, G., Antoniou, S., y Sideris, J. (2002). Microstructure and tribological behaviour of liquid nitrocarburised tool steel. *Surface and Coatings Technology*, 62, 67-78.