



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN DE
METALURGIA Y MATERIALES



TESIS

**“EFECTO DE LA NITRURACIÓN POR PLASMA EN LA MICROESTRUCTURA Y
PROPIEDADES MECÁNICAS EN UN ACERO AISI 4140 NORMALIZADO,
TEMPLADO Y REVENIDO”**

PARA OTORGAR EL GRADO DE:

Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

PRESENTA:

ING. JESÚS VALDÉS RAMÍREZ

ASESOR:

DR. ARIOSTO MEDINA FLORES

CO ASESOR:

DR. JOAQUÍN OSEGUERA PEÑA

MORELIA MICHOACÁN, FEBRERO DE 2018.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco la realización de este proyecto principalmente al Dr. Ariosto Medina Flores, quien supo guiarme a lo largo de este gran viaje y que siempre que necesité, estuvo presente para apoyarme e impulsarme, gracias doctor por ser más que un asesor.

Al Dr. Joaquín Oseguera Peña a la empresa Termoinnova S.A. de C.V. y al gran equipo que la forma, ya que sin ellos la realización de este proyecto hubiera sido imposible.

Y a mis maestros de los cuales me llevo algo más que el conocimiento brindado, gracias Dr. Verduzco y Dr. Carreón y Dr. Serrato por el apoyo incondicional en todo momento.

DEDICATORIAS

Dedico este trabajo con mucho cariño a mi esposa Nadia Rodríguez, por ser mi inspiración y por recorrer junto a mi esta travesía siempre de mi mano, te amo.

A mi papá, Jesús A. Valdés, por ser un gran ejemplo y motivarme a ser mejor cada día, por enseñarme la importancia del trabajo honesto y bien hecho, por sus consejos y sus palabras que siempre me ayudan a encontrar el camino adecuado.

A mi mamá, Rosa María Ramírez, porque a pesar de la distancia siempre está presente, por enseñarme el valor del respeto y porque el día de hoy, soy quien soy gracias a ella.

Y a mis hermanos, María Valdés y Alexis Torrijos, que son mis pilares y porque mi vida se complementa con ellos.

Jesús Valdés Ramírez

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS.....	v
INDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	ix
ABSTRACT	xi
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Justificación	2
1.2. Objetivo general.....	3
1.3. Objetivos específicos.	3
1.4. Hipótesis.	3
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 Antecedentes.	4
2.2. Sistemas de equilibrio.....	6
2.3. Sistema Fe-C-N.....	6
2.4. Estructura de los nitruros de hierro	11
2.4.1. Nitruro γ' -Fe ₄ N.....	11
2.4.2. Nitruro ϵ -Fe ₂₋₃ N.....	12
2.5. Nitruración por plasma.	13
2.5.1. Equipo para la nitruración por plasma.	13
2.6. Tratamientos Térmicos.	17
2.6.1. Normalización o Normalizado.	18
2.6.2. El temple o Templado.	19
2.6.2.1. Calentamiento y Temperatura de Austenitización.	20
2.6.2.2. Medios de Temple.	22
2.6.2.3. Mecanismos de Enfriamiento Durante el Temple.	25
2.6.2.4. La Temperatura del Medio de Temple.	26
2.6.3. El Revenido del Acero.	26
2.6.3.1. Variables Principales.	28
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.....	29

3.1 Materiales empleados.	29
3.2. Procedimiento.	29
3.3. Nitruración.	32
3.4. Caracterización microestructural	33
3.4.1. Identificación de fases por difracción de rayos X (DRX) de las muestras nitruradas y sin nitrurar.	33
3.4.2. Caracterización por microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB).	34
3.4.3. Ensayos no destructivos (potencial termoeléctrico).....	35
3.4.3.1. Técnica Termoeléctrica:	36
3.5. Caracterización mecánica del material	39
3.5.1. Microdureza Vickers.	39
3.5.2. Desgaste CGM (Callote-Grinding Method).....	40
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
4.1 Caracterización microestructural.	44
4.1.1. Difracción de rayos X, aceros de llegada.	44
4.1.2. Difracción de rayos X, aceros nitrurados.	47
4.1.3. Microscopía óptica (MO), electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS) de los aceros normalizado, templado, revenidos y nitrurados.	51
4.1.4. Potencial termoeléctrico (PTE).	57
4.2. Caracterización Mecánica.	59
4.2.1 Desgaste CGM (Callote-Grinding Method).	59
4.2.2. Microdureza.	65
4.4.1. Transformación ε - $\text{Fe}_{2-3}\text{N} \rightarrow \gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$	67
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	68
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

ÍNDICE DE TABLAS

- **Capítulo II. Marco Teórico.**

Tabla 2.1. Evolución de las capas durante el enfriamiento.	24
--	----

- **Capítulo III. Metodología.**

Tabla 3.1. Composición química del acero.	44
---	----

Tabla 3.2. Valores del Potencial Termoeléctrico absoluto y relativo para diferentes materiales.	52
---	----

- **Capítulo IV. Resultados y Discusión.**

Tabla 4.1. Valores del Potencial Termoeléctrico para las piezas nitruradas.	72
---	----

Tabla 4.2. Valores del Potencial termoeléctrico para las piezas sin nitrurar.	73
---	----

Tabla 4.3. Valores de microdureza de las muestras antes y después de la nitruración.	80
--	----

INDICE DE FIGURAS

- **Capítulo II. Marco Teórico.**

Figura 2.1. Isotherma a 590°C del diagrama de fases Fe-C-N.	23
---	----

Figura 2.2. Composición de una capa Nitrurada.	25
--	----

Figura 2.3. Representación de la estructura del nitruro de hierro γ' Fe ₄ N.	26
--	----

Figura 2.4. Estructura cristalina de la celda hexagonal compacta del nitruro ϵ Fe ₂₋₃ N.	28
--	----

Figura 2.5. Representación esquemática del mecanismo de reacción para la nitruración por plasma.	29
Figura 2.6. Representación esquemática del reactor de nitruración.	29
Figura 2.7. Reactor de nitruración iónica de la empresa Termoinnova.	30
Figura 2.8. Cámara interna del reactor de nitruración por plasma.	31
Figura 2.9 Medidor de presión tipo Pirani.	31
Figura 2.10. Intervalo de recocido normalizado y endurecimiento para aceros al carbono.	34
Figura 2.11. Representación esquemática de la velocidad de enfriamiento en función de la temperatura instantánea.	39
Figura 2.12. Curvas de enfriamiento obtenidas en el centro de las muestras templadas.	41

• **Capítulo III. Metodología.**

Figura 3.1. Diagrama general de la metodología experimental.	45
Figura 3.2. Pieza nitrurada.	48
Figura 3.3. Difractómetro D8 Advance.	49
Figura 3.4. Microscopio electrónico de Barrido.	50
Figura 3.5. Diagrama esquemático de las mediciones termoeléctricas.	51
Figura 3.6. Gráfica de calibración del equipo con punta de cobre.	52
Figura 3.7. Equipo para medir el Potencial Termoeléctrico.	53
Figura 3.8. Corte transversal de una muestra nitrurada.	54
Figura 3.9. Durómetro HV100.	55
Figura 3.10. Representación esquemática de las pruebas de desgaste.	56
Figura 3.11. Equipo Kalomax NTII.	57
Figura 3.12. Microscopio óptico.	57
Figura 3.13. Pantalla auxiliar del microscopio.	58

- **Capítulo IV. Resultados y discusión.**

Figura 4.1. Difractograma de rayos X de la muestra normalizada antes del tratamiento de nitruración.	60
Figura 4.2. Difractograma de rayos X de la muestra templada antes del tratamiento de nitruración.	60
Figura 4.3. Difractograma de rayos X de la muestra revenida a 200°C antes del tratamiento de nitruración.	61
Figura 4.4. Difractograma de rayos X de la muestra revenida a 400°C antes del tratamiento de nitruración.	61
Figura 4.5. Difractograma de rayos X de la muestra revenida a 600°C antes del tratamiento de nitruración.	62
Figura 4.6. Difractograma de rayos X de la muestra normalizada después del tratamiento de nitruración.	63
Figura 4.7. Difractograma de rayos X de la muestra templada después del tratamiento de nitruración.	64
Figura 4.8. Difractograma de rayos X de la muestra revenida a 200°C después del tratamiento de nitruración.	65
Figura 4.9. Difractograma de rayos X de la muestra revenida a 400°C después del tratamiento de nitruración.	65
Figura 4.10. Difractograma de rayos X de la muestra revenida a 600°C después del tratamiento de nitruración.	66
Figura 4.11. MO, SEM y EDS de la muestra revenida.	67
Figura 4.12. MO, SEM y EDS de la muestra templada.	68
Figura 4.13. MO, SEM y EDS de la muestra revenida a 200°C.	68
Figura 4.14. MO, SEM y EDS de la muestra revenida a 400°C.	69
Figura 4.15. MO, SEM y EDS de la muestra revenida a 600°C.	69
Figura 4.16. Imágenes de microscopía óptica.	70

Figura 4.17. Gráfica comparativa del PTE entre las piezas nitruradas y sin nitrurar.	73
Figura 4.18. Gráfica comparativa entre los coeficientes específicos de desgaste (K_c) de las piezas normalizadas nitruradas y sin nitrurar.	74
Figura 4.19. Gráfica comparativa entre los coeficientes específicos de desgaste (K_c) de las piezas templadas nitruradas y sin nitrurar.	75
Figura 4.20. Gráfica comparativa entre los coeficientes específicos de desgaste (K_c) de las piezas revenidas a 200°C nitruradas y sin nitrurar.	75
Figura 4.21. Gráfica comparativa entre los coeficientes específicos de desgaste (K_c) de las piezas revenidas a 400°C nitruradas y sin nitrurar.	76
Figura 4.22. Gráfica comparativa entre los coeficientes específicos de desgaste (K_c) de las piezas revenidas a 600°C nitruradas y sin nitrurar.	76
Figura 4.23. Gráfica del volumen de desgaste contra el tratamiento térmico de los aceros no nitrurados y nitrurados.	78
Figura 4.24. Huellas de desgaste producidas en aceros AISI 4140.	79
Figura 4.25. Gráfica del diámetro de la huella de desgaste contra el tipo de tratamiento realizado.	79
Figura 4.26. Gráfica comparativa de microdureza antes y después de la nitruración.	81

RESUMEN

El uso de tratamientos superficiales para materiales ingenieriles abre las posibilidades para aumentar el rendimiento sus propiedades mecánicas. De esta manera, el sustrato se puede diseñar para tener resistencia y tenacidad, mientras que en la superficie puede aplicarse una capa protectora (por difusión o deposición) que sea la responsable del incremento de la resistencia mecánica, tribológica y química como: desgaste, fatiga e inhibición a la corrosión, además, se puede disminuir el uso de lubricantes líquidos o sólidos, lo que representa un menor costo.

La nitruración es un proceso termoquímico utilizado en aceros para modificar las propiedades en la superficie de un material mediante la difusión de nitrógeno, lo cual genera un gradiente de concentración de nitrógeno desde la superficie hasta alcanzar cierta profundidad en el sustrato. Durante el contacto con la superficie de la muestra las especies atómicas son adsorbidas y se establece un perfil de concentración; cuando la concentración de la superficie alcanza la correspondiente concentración de equilibrio, se forma una continua y delgada capa de nitruro. Este gradiente de concentración da como resultado la formación de capas compactas de nitruros, además de una zona de difusión de nitrógeno. La nitruración de acero al carbono produce las siguientes fases: ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N o una solución sólida de nitrógeno en la ferrita α . La nucleación de nitruros de hierro es dependiente de la concentración de nitrógeno sobre la superficie de la muestra, tiempo de permanencia y la temperatura. Esta configuración de nitruros de hierro produce una mejora notable en las propiedades tribológicas y de la fatiga en el material. En este trabajo se utilizó un acero AISI-SAE 4140 que es un acero al medio carbono aleado con cromo y molibdeno de alta templabilidad y buena resistencia a la fatiga, abrasión e impacto y cuando se realiza el proceso de nitruración, se incrementan notablemente sus propiedades mecánicas, tribológicas y corrosivas. El proceso de nitruración de las muestras se realizó en un reactor de generación de plasma con una cámara al vacío, en el cual los parámetros como temperatura interna, tiempo de nitruración presión y mezcla de gases son considerados críticos y deben ser cuidadosamente controlados. El material base fue una barra de acero AISI 4140 de ¾” de diámetro y 4” de largo, la cual se pulió y se cortó para obtener 10 piezas en forma circular de ¾” de diámetro y 3/16” de espesor. A estas muestras se les realizaron los tratamientos de normalizado, templado y revenido. Posteriormente, las piezas fueron sometidas al proceso de nitruración. Se realizó una caracterización mecánica, tribológica y microestructural, mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Óptica (MO) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS),

Microdureza Vickers, ensayo de desgaste y Ensayos no Destructivos (Potencial Termoeléctrico). Los resultados de difracción de rayos X demostraron que en la muestra nitrurada templada y revenida a 400 °C se generó la mayor formación de nitruros de hierro, obteniéndose los mejores valores de dureza y resistencia al desgaste.

Palabras clave: nitruración, potencial termoeléctrico, desgaste CGM, DRX, microdureza.

ABSTRACT

The use of superficial treatments for engineering materials opens the possibilities to increase the performance of their mechanic properties. In this way, the substrate can be designed to have strength and toughness, while on the surface, a protective layer can be applied (by diffusion or deposition) to improve mechanical, tribological and chemical resistance. In addition, it is possible to reduce the use of liquid or solid lubricants, which represents a lower cost.

Nitriding is a thermochemical process used in steels to modify the properties on the surface of a material by the diffusion of nitrogen, which generates a gradient of nitrogen concentration from the surface until reaching a certain depth in the substrate. During contact with the surface of the sample, the atomic species are adsorbed and a concentration profile is established; when the concentration of the surface reaches the corresponding concentration of equilibrium, a continuous and thin layer of nitride is formed. This concentration gradient results in the formation of compact nitride layers and a nitrogen diffusion zone.

The nitriding process of a carbon steel produces the following phases: ϵ Fe₂₋₃N y γ' Fe₄N or a nitrogen solid solution in ferrite α phase. The nucleation of iron nitrides depends on the nitrogen concentration on the sample's surface, time and temperature. This configuration of iron nitrides produces a noticeable improvement in tribological, mechanical and fatigue properties.

In this work, AISI-SAE 4140 steel was used, which is an alloyed carbon steel with chromium and molybdenum of high hardenability and good resistance to fatigue, abrasion and impact; when the nitriding process was carried out, its mechanical, tribological and corrosive properties were significantly increased. The nitriding process of the samples was carried out in a plasma generation reactor with a vacuum chamber where temperature, nitriding time, gases pressure and mixture were considered as critical parameters to be carefully controlled.

The base material was an AISI 4140 steel bar of $\frac{3}{4}$ " diameter and 4" long, which was polished and cut to obtain 10 circular pieces of $\frac{3}{4}$ " diameter and $\frac{3}{16}$ " thick. These samples were subjected to standardization, tempering and tempering. Subsequently, the pieces were subjected to the nitriding process. A mechanical and microstructural characterization was performed using X-ray diffraction

(XRD), Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM), Vickers Microhardness, wear test and Non-Destructive Tests (Thermoelectric Potential).

The XRD results showed that the higher formation of iron nitrides was generated in the nitrided sample tempered and heated at 400 ° C, obtaining the best values of hardness and wear resistance.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

La superficie es quizá, la parte más importante en muchos componentes de ingeniería. Por otro lado, los ingenieros y científicos aceptan que la mayoría de las fallas se originan en la superficie, ya sea por desgaste, fatiga o corrosión. Los componentes mecánicos y/o herramientas enfrentan requerimientos de servicio cada vez mayores. El uso de tratamientos superficiales para materiales ingenieriles abre las posibilidades para aumentar el rendimiento de las propiedades mecánicas en componentes mecánicos inclusive en áreas específicas donde más se necesita. De esta manera, el material base o sustrato se puede diseñar para tener resistencia y tenacidad, mientras que en la superficie puede aplicarse una capa protectora (por difusión o deposición) que sea la responsable de su incremento de la resistencia mecánica y química como: desgaste, fatiga e inhibición a la corrosión. Adicionalmente, debido a que la aplicación de dichas capas protectoras hace posible el control tanto de la fricción como del desgaste, inherentemente se puede disminuir el uso de lubricantes líquidos o sólidos, lo que representa un menor costo.

Los gradientes controlados de la composición en las regiones cercanas a la superficie de un sustrato metálico, donde la dureza disminuye gradualmente desde la superficie hacia el interior, dan como resultado una mejora en la resistencia a las propiedades mecánicas, desgaste y corrosión. Un efecto relacionado es la protección de dientes de engranes, levas, cigüeñales, discos para frenos de autos, etc., ya que lo que se prefiere es proteger la superficie de la plasticidad que ocurre por desgaste. En un sentido general, es posible otorgar protección de superficies a una amplia variedad de componentes ingenieriles contra daño tribológico, mecánico y ambientes corrosivos por medio de procesos tales como *spray* térmico, infiltración, deposición física de vapores, deposición química de vapores, metalurgia de polvos/síntesis, tratamiento térmico por láser. Todos estos métodos involucran la alteración de la superficie depositando una capa homogénea de un material diferente sobre el sustrato. Cuando sucede lo anterior, aparece el concepto de ingeniería de superficies, la cual es una sub-disciplina de la ciencia de materiales que trata con la superficie de un sólido. Dónde un sólido está cubierto por una superficie con características físicas y mecánicas diferentes.

1.1. Justificación

Los aceros nitrurados son usados en diferentes aplicaciones industriales requiriendo de elementos mecánicos más eficientes, donde la resistencia al desgaste, fatiga y corrosión son parámetros muy importantes a considerar, lo que significa tener maquinaria con mayor duración o vida útil, más segura y que sean ahorradoras de recursos, pero sin que comprometan las propiedades del material base (tenacidad, ductilidad, maleabilidad, etc.).

Debido a esto, los elementos que componen las máquinas se deberían diseñar con estricto control de las propiedades mecánicas, tribología y corrosión, ya que son este tipo de parámetros los que tienen mayor influencia en las superficies de los materiales, donde regularmente inician las fallas. Es por ello la importancia de utilizar los tratamientos termoquímicos como el nitrurado, donde se forman capas nitruradas de nitruros de hierro y nitruros formados con los elementos de aleación que mejoran las propiedades mecánicas, tribológicas y a la corrosión [1]

Por tal motivo el acero empleado para la nitruración en esta investigación es un acero AISI 4140, debido a que es un material que puede ser nitrurado para obtener un alto grado de endurecimiento superficial, sin perder su resistencia, lo cual lo hace adecuado para su aplicación bajo cargas muy grandes en componentes mecánicos y donde esté sometido a condiciones de corrosión, además de que contiene elementos en su composición química afines al nitrógeno para formar nitruros, tales como Cr y Mo. Este acero es utilizado generalmente en la industria automotriz para la fabricación de piezas que requieran dureza y tenacidad elevadas, como tornillería de alta resistencia, levas de mando, engranajes para máquinas templados por inducción, discos para freno, cardanes, bielas para motores, pistones, árboles y ejes de transmisión de grandes dimensiones, etc. [2]

El conocimiento del progreso en las propiedades después de realizar un tratamiento de nitruración bajo las mismas condiciones a diversos materiales permitirá diferenciar a los materiales y definir a cada uno de estos como potenciales o no de su uso a escala industrial. Por lo tanto, evaluar estos parámetros es de gran importancia para definir aquellos que incrementan la productividad por el hecho de reducir y extiendan su vida útil. Se utilizarán diferentes técnicas de caracterización microestructural (MO, MEB, XRD, EDS) y mecánica (Vickers), desgaste y técnicas no destructivas para la determinación del Potencial Termoeléctrico “PTE”) para contribuir al conocimiento del comportamiento de las capas nitruradas con la última meta de reducir costos e incrementar la vida útil sin reducir las características funcionales.

1.2. Objetivo general.

Evaluar la formación de nitruros $\epsilon - Fe_{2-3}N$ y $\gamma' - Fe_4N$ obtenidos por plasma en la superficie de un acero AISI 4140, empleando diferentes técnicas de caracterización para correlacionar los cambios en sus propiedades mecánicas provocados por su evolución microestructural.

1.3. Objetivos específicos.

- 1.- Efectuar el tratamiento termoquímico de nitruración por plasma en un reactor en un acero AISI 4140 normalizado, templado y revenido sin variar las condiciones de temperatura, mezcla de gases y tiempo de tratamiento.
- 2.- Caracterizar las fases compactas de $\epsilon - Fe_{2-3}N$ y $\gamma' - Fe_4N$ en un acero AISI 4140 nitrurado por plasma mediante microscopía óptica (MO), difracción de Rayos-X (XRD).
- 3.- Evaluar las propiedades mecánicas del acero AISI 4140 nitrurado por plasma mediante ensayos de Microdureza “Vickers” Hv.
- 4.- Determinar el coeficiente específico de desgaste de los aceros nitrurados a diferentes condiciones microestructurales y compararlos con los aceros sin nitrurar.
- 5.- Evaluar los cambios microestructurales sufridos por el tratamiento de nitruración mediante técnicas no destructivas (Potencial termoeléctrico).

1.4. Hipótesis.

El acero AISI 4140 es muy utilizado en la industria de manufactura y es muy susceptible a la nitruración iónica por plasma, ya que tiene en su composición, elementos afines al nitrógeno para formar nitruros. A través del control de parámetros tales como mezcla de gases (Ar-H₂-N₂), temperatura y tiempo de nitruración, se formarán capas compactas de nitruros de hierro con los elementos de aleación que sean afines al nitrógeno sobre la superficie del material por la difusión del N hacia el interior del mismo, modificando su microestructura superficial, lo que incrementará sus propiedades mecánicas, tribológicas y a la corrosión sobre la superficie del material.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes.

La nitruración es un tratamiento termoquímico utilizado en aceros para modificar las propiedades en la superficie a través de la difusión de nitrógeno; se genera un gradiente de concentración de nitrógeno desde la superficie hasta alcanzar cierta profundidad. Este gradiente de concentración da como resultado la formación de capas compactas de nitruros, además de una zona de difusión de nitrógeno. El proceso de difusión de nitrógeno en el metal ocurre a temperaturas relativamente bajas (580 °C). En el sistema Fe-N-C, a temperaturas cercanas o inferiores al punto de transformación eutectoide, la nitruración de acero al carbono produce las siguientes fases: $\epsilon - Fe_{2-3}N$ y $\gamma' - Fe_4N$ o una solución sólida de nitrógeno en la ferrita α [3]. Esta configuración produce una mejora notable en las propiedades tribológicas y de la fatiga en el material.

Hace más de 90 años, Fry [4], describió por primera vez el proceso de nitruración en aceros, al realizar nitruraciones en baños de sales. A partir de este momento, el tratamiento de nitruración fue rápidamente implementado en aplicaciones comerciales, aunque aún existía muy poco conocimiento de los fundamentos del proceso.

En 1932 Fry [5], describió, que el endurecimiento producido por el tratamiento de nitruración era debido a la precipitación de nitruros en el acero, paulatinamente el tratamiento de nitruración por sales fue aplicado a materiales ferrosos los cuales contenían en su composición química Cr, Al y Ti [6]. En 1932 se empezaron a realizar las primeras experimentaciones mediante nitruración iónica, pero esta técnica no fue comercializada sino hasta 30 años después.

A partir de la década de los sesenta, la nitruración por plasma fue progresando rápidamente y empezó a desplazar a la nitruración por baños de sales [7, 8], debido a que tiene grandes ventajas: no contamina, la nitruración es más rápida, no existe distorsión en las partes tratadas, se nitruran áreas selectas y puede ser automatizado.

Las nuevas técnicas del método lo convierten en un proceso fácil y económico de realizar, además de que se puede aplicar en casi cualquier tipo de acero o aleación ferrosa, además, a materiales cerámicos, compuestos, polímeros y biomateriales [9–12]; siendo los materiales ferrosos nitrurados

los que más predominan en la industria metal-mecánica.

Los métodos de nitruración se pueden clasificar dentro de tres técnicas diferentes de recubrimientos:

1. Nitruración Gaseosa.
2. Nitruración por plasma.
3. Nitruración gaseosa por láser (LGN).

Dentro de la nitruración gaseosa está la deposición química por vapor (CVD), implantes de iones de nitrógeno usando descomposición catalítica de gas amonio (NH) [13, 14]; dentro de la nitruración por plasma está la implantación de iones asistida por plasma, pulverización por magnetron de corriente directa (DC) e implantación de haz iónico concentrado, las cuales se han utilizado extensivamente en la industria [15, 16]; finalmente dentro de la nitruración gaseosa por láser se encuentra un método novedoso como es el de la irradiación por haz electrónico de gran área que ha sido introducido y modificado como un proceso de acabado innovativo para tratamiento de la superficie y pulido en un solo paso [17] y el tratamiento por haz electrónico de gran pulso (LPEB).

Durante la nitruración con procesos asistidos por plasma, los electrones juegan un papel muy importante en la excitación de las moléculas de nitrógeno. En estos procesos la transferencia de nitrógeno al sólido está relacionada con la absorción de N, erosión de la superficie y la temperatura de la muestra. La temperatura de la muestra resulta de un balance entre el calor transferido del plasma al sólido, principalmente de especies ionizadas y el calor perdido por radiación del sólido a las paredes frías del reactor [18].

Durante el contacto con la superficie de la muestra, las especies atómicas son adsorbidas, y se establece un perfil de concentración. Cuando la concentración de la superficie alcanza la correspondiente concentración de equilibrio del nitruro, se forma una continua y delgada capa de nitruro. La nucleación de nitruros de hierro es dependiente de la concentración de nitrógeno sobre la superficie de la muestra, tiempo de permanencia y la temperatura, esta concentración está relacionada con la distribución de especies activas en el flujo de plasma, así como de la temperatura [19–21].

La transferencia de nitrógeno a la superficie del sólido alcanza rápidamente el valor asociado con la formación de los nitruros $\varepsilon - Fe_{2-3}N$ y $\gamma' - Fe_4N$. Produciendo la nucleación y crecimiento de nitruros de hierro en la superficie, el crecimiento y coalescencia de estos nitruros produce un crecimiento de una capa compacta de nitruros sobre la superficie.

Dependiendo del proceso de nitruración y composición del acero, la zona de difusión del nitrógeno puede penetrar arriba de 0.7 mm dentro del acero, la capa compuesta formada sobre la superficie de la zona de difusión, normalmente tiene espesores en el rango micrométrico. En la zona de difusión, la microestructura cambia por la introducción de átomos de nitrógeno intersticiales en solución sólida y cuando el límite de solubilidad se alcanza, se forman precipitados muy finos y coherentes. Dependiendo de los elementos de aleación los nitruros formados pueden hacer una contribución significativa a la resistencia a la fatiga de los componentes, así como las propiedades mecánicas tales como (tensión, compresión, torsión, doblez). En la práctica, la nitruración es utilizada en aceros de baja y media aleación como es el acero AISI 4140, el cual se utiliza principalmente en la industria de manufactura. La nitruración mejorara las propiedades mecánicas tales como: desgaste, propiedades a la corrosión y propiedades tribológicas de los materiales.

2.2. Sistemas de equilibrio.

La difusión del nitrógeno en aleaciones ferrosas forma una capa continua de nitruros, la rapidez de formación de la capa, su espesor y las fases formadas dependen fuertemente de la concentración de nitrógeno en la superficie, el tiempo de nitruración y la temperatura de tratamiento. La temperatura de nitruración induce a la formación de una fase determinada, según el diagrama de equilibrio correspondiente.

2.3. Sistema Fe-C-N.

La figura 2.1 muestra el corte isotérmico del sistema Fe-C-N a 590 °C [22]. Las fases α y γ , forma soluciones sólidas con el C y el N de solubilidad reducida. En adición al nitruro γ' , se observa la presencia de la fase θ (cementita, Fe_3C) y del carbonitruro $\varepsilon-Fe_{2-3}$ ($C_N N_{1-Y}$). La nitruración de aceros al carbono, genera la formación de las fases del diagrama ternario Fe-C-N, representado en

una sucesión de capas. El equilibrio de fases que se alcance depende de la presión parcial del nitrógeno, la temperatura y contenido de carbono. Las configuraciones de capas que se obtienen se explican a continuación:

1. Zonas de difusión en α y γ . En aceros la difusión del nitrógeno en los dominios α y γ , sin precipitación de otras fases, ocurre para presiones parciales de nitrógeno muy débiles. La presencia de carbono en solución sólida inhibe la difusión del nitrógeno en α y γ . Este mismo efecto generan las colonias de perlita, probablemente por la presencia de cementita.
2. Equilibrios de capas γ'/α y $\gamma'/\gamma/\alpha$. La capa de γ' sólo se obtiene para bajos contenidos de carbono y presiones parciales de nitrógeno lo suficientemente altas, para generar una concentración de nitrógeno en la superficie, en el equilibrio de γ' . Los equilibrios γ'/α y $\gamma'/\gamma/\alpha$, se forman a temperaturas inferiores y superiores, respectivamente, de la temperatura de transformación eutectoide (590 °C).
3. Equilibrios de capas $\epsilon/\gamma'/\alpha$ y $\epsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$. Los equilibrios $\epsilon/\gamma'/\alpha$ y $\epsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$, se forman en aceros con bajo contenido de carbono a 550 °C. La presión parcial de nitrógeno debe ser lo suficientemente alta para generar una concentración de nitrógeno, en equilibrio con la superficie, en la región de equilibrio de ϵ .
4. Equilibrio de capas ϵ/α y $\epsilon/\gamma/\alpha$. Los aceros con medio y alto contenido de carbono, de media y baja aleación presentan los equilibrios ϵ/α y $\epsilon/\gamma/\alpha$, estos aceros se nitruran a temperaturas inferiores y superiores al punto de transformación eutectoide, respectivamente. La magnitud de la presión parcial de nitrógeno puede ser de magnitud intermedia, ya que la formación de γ' se inhibe debido a la presencia de carbono y de elementos aleantes.

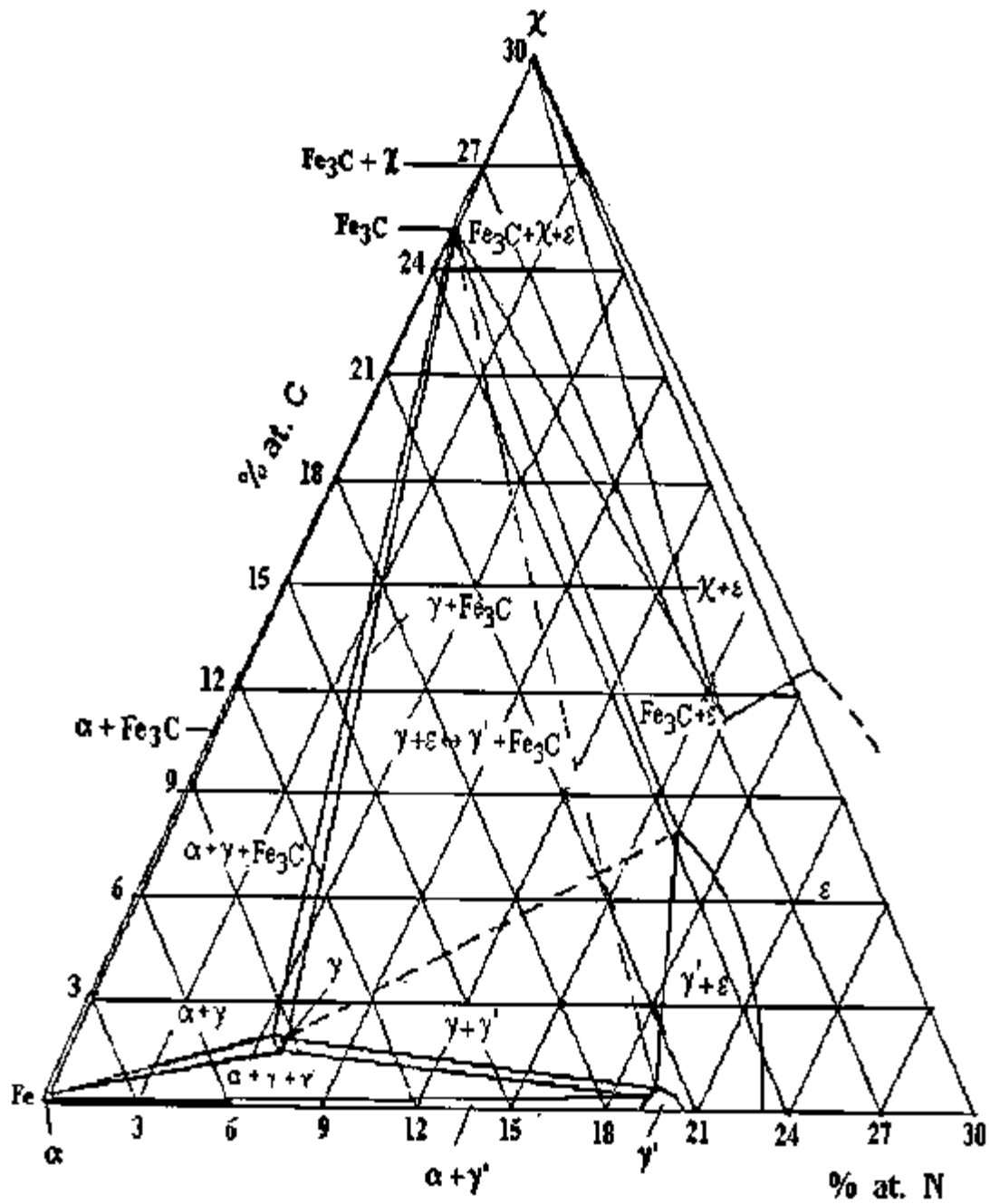


Figura 2.1. Isoterma a 590 °C del diagrama de fases Fe-C-N. [22]

El enfriamiento lento de los equilibrios formados arriba del punto eutectoide (γ' -difusión, $\gamma'/\gamma/\alpha$, $\varepsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$ y $\varepsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$) tienen a transformarse a mezclas de fases. El descenso en la temperatura genera cambios en los límites de solubilidad de las fases presentes. La tabla 2.1 presenta los cambios para un acero cuyo equilibrio es $\varepsilon/\gamma/\alpha$ formado durante el enfriamiento a diferentes temperaturas.

Tabla 2.1. Evolución de las capas durante el enfriamiento. [22]

80°C	575°C	550°C
ε	ε $\varepsilon + \gamma$	ε $\varepsilon + \gamma'$ $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \gamma'$ $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$
γ	γ	$\alpha + \gamma'$
α	α	$\alpha + \gamma'$

Por otro lado, la nitruración es un proceso que enriquece la superficie de una matriz con nitrógeno y formación de nitruros, esto confiere mayor dureza superficial y resistencia al desgaste. Este tratamiento se utiliza para piezas que son sometidas frecuentemente a grandes fuerzas de rozamiento y carga: ejemplo de esto son camisas de cilindros, rodamientos, moldes, correderas, baleros, matrices metálicas empleadas en los procesos metalúrgicos, etc.

En aleaciones ferrosas la saturación de nitrógeno se lleva a cabo en la condición ferrítica en un intervalo de temperatura entre 450 a 550 °C. El aumento en la concentración de nitrógeno en la superficie genera la formación de capas de nitruros que están asociados con un gradiente de dureza y un perfil de esfuerzos de compresión los cuales producen un mejoramiento notable en las propiedades tribológicas y de corrosión del material, aplicándose en engranes, flechas, rotores, martillos neumáticos, piezas expuestas a medios corrosivos, soportes para amortiguadores, cigüeñales, engranes, válvulas de alto desempeño, herramientas de corte, inyectores de gasolina, etc.

Debido a la ausencia de temple, con cambios en volumen y las temperaturas comparativamente bajas empleadas en el proceso, la nitruración de aceros produce menor distorsión y deformación que aún en carburado o endurecimiento convencional. Las capas nitruradas generalmente se componen de dos zonas como se muestra en la figura 2.2.

- Zona exterior: se caracteriza por la formación de nitruros ϵ - Fe_{2-3}N y γ' - Fe_4N , el grosor de la capa exterior tiene una distancia entre $5\mu\text{m}$ y $30\mu\text{m}$, la cual se define como la capa compuesta.
- Zona de difusión: se caracteriza por la formación de agujas del nitruro γ' - Fe_4N y formación de nitruros con los elementos de aleación, el grosor de la capa oscila entre (0.2 mm y 1.5 mm).
- Metal base: No existe presencia del N y el material tiene las propiedades del acero inicial

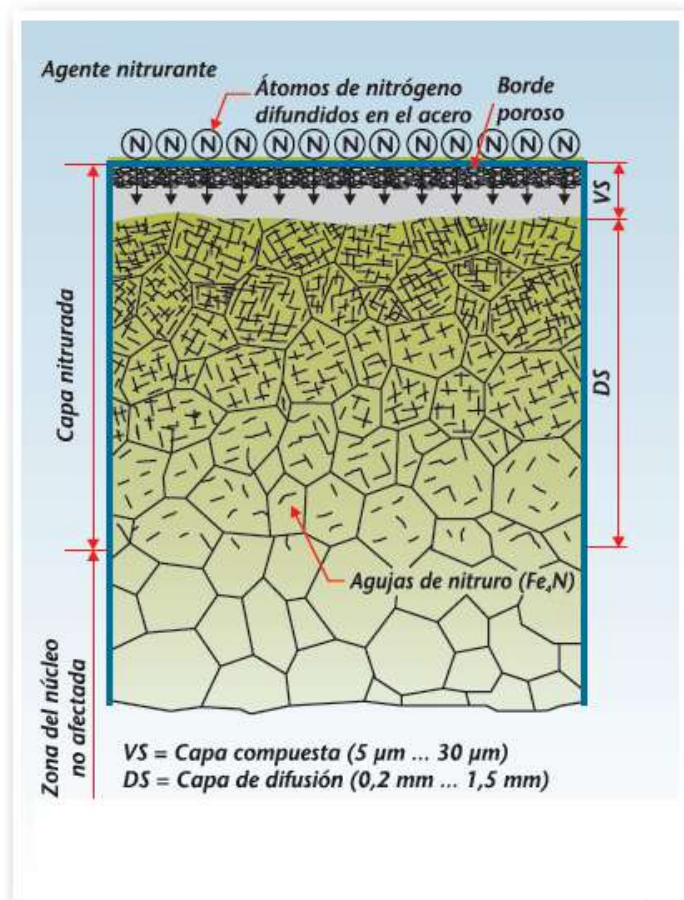


Figura 2.2. Composición de una capa nitrurada. [23]

2.4. Estructura de los nitruros de hierro

2.4.1. Nitruro γ' -Fe₄N

El nitruro γ' -Fe₄N tiene un rango limitado de solubilidad, a 590 °C es de 5.7 a 5.9 % en peso. Y es estable únicamente debajo de 680° C. La estructura cristalina de γ' -Fe₄N es cúbica centrada en las caras; con las siguientes posiciones atómicas: cuatro átomos de hierro en coordenadas 0 0 0, $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0 y 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ y un átomo de nitrógeno en $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$. Los átomos de nitrógeno ocupan $\frac{1}{4}$ del número de sitios octaédricos dentro de una celda. La figura 2.3 presenta la esquematización de la estructura.

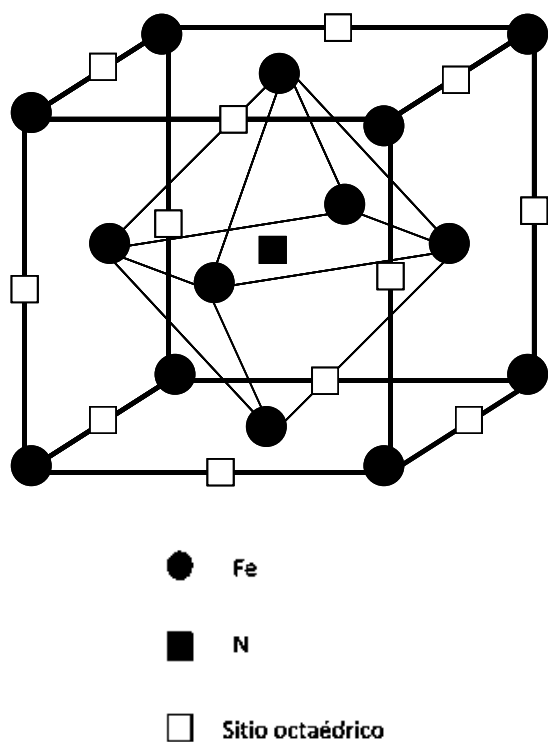


Figura 2.3. Representación de la estructura del nitruro de hierro γ' -Fe₄N. El nitrógeno ocupa un sitio octaédrico de la red del hierro, cúbica centrada en las caras. [22]

2.4.2. Nitruro ϵ -Fe₂₋₃N

La fase ϵ -Fe₂₋₃N, es una fase de inserción con un campo de solubilidad bastante amplio, por ejemplo, arriba de 680° C es de 4 a 11% en peso aproximadamente. Inokuti y colaboradores [24], sugieren que Fe_(3-x)N_(1-y), existe en una región con contenidos de nitrógeno desde 7 hasta 11% en peso. En la fase ϵ -Fe₂₋₃N, el arreglo de átomos de hierro ocupa una estructura hexagonal compacta. Los intersticios octaédricos, que ocupan los átomos del nitrógeno, están arreglados en la estructura hexagonal en capas perpendiculares al eje c con espaciamiento c/2 y con dos empaquetamientos dentro de cada capa de intersticios. La figura 2.4 muestra la estructura cristalina de este nitruro. En la composición Fe₃N un tercio de los intersticios en cada capa están ocupados, de manera tal que cada átomo de nitrógeno está rodeado por seis sitios sin ocupar en su propio plano y otros dos respectivamente arriba y abajo. La homogeneidad de ϵ -Fe₂₋₃N se extiende casi la composición de Fe₂N, y los átomos adicionales de nitrógeno entran en los intersticios sin ocupar únicamente en capas alternadas para dar una secuencia en la cual, capas sucesivas están a 1/3 y 2/3 llenas.

Los trabajos de K. Holmberg y col., [25] en nitruración por plasma, muestran que los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N precipitan durante el tratamiento de nitruración en forma prismática, teniendo “tres piernas” que crecen en direcciones <112> de la red ferrítica. La formación de estos precipitados toma lugar sobre la superficie de granos ferríticos teniendo una orientación en [111] o cercana a esta en la ferrita. Estos investigadores, obtuvieron las constantes de red del precipitado ϵ , a = 2.705 Å y c = 4.376 Å (c/a= 1.618) en el rango de concentración 7.5 -11 (%at). Además, observaron que la formación del nitruro Fe₃N ocurre únicamente dentro del rango de temperaturas de 450-550 °C, y que la tendencia de su formación se hace mayor cuando se incrementa la concentración de NH₃. Sus observaciones, revelan que no hubo regiones en el interior del hierro donde se presente Fe₃N de manera aislada, por lo que se establece que este nitruro crece desde la superficie del hierro hacia el interior del mismo en forma de cuña.

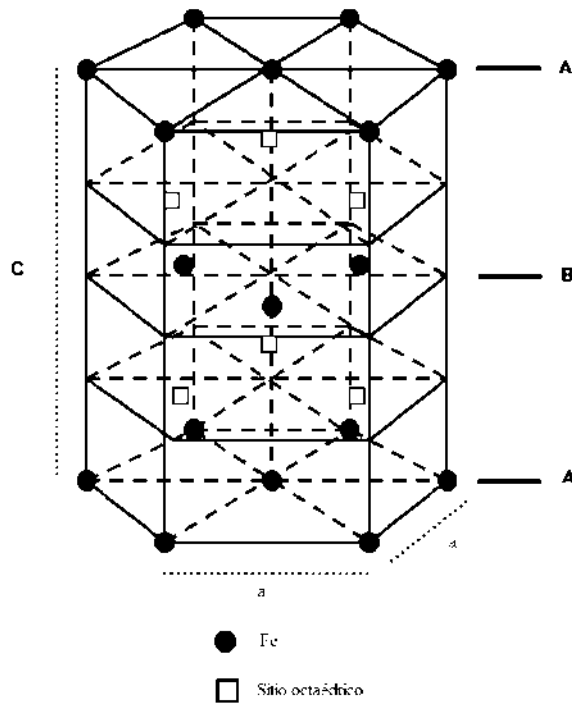


Figura 2.4. Estructura cristalina de la celda hexagonal compacta del nitruro $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$. La sustitución de los sitios octaédricos está en función de la composición. [22]

2.5. Nitruración por plasma.

2.5.1. Equipo para la nitruración por plasma.

La nitruración iónica por plasma es una técnica de endurecimiento superficial termoquímico donde la probeta es el cátodo de una descarga brillante (*glow discharge*) con corriente directa de gas N_2 y H_2 . Los iones que impactan en la probeta entregan suficiente energía cinética para calentarla hasta una temperatura de nitruración pre-seleccionada. La presión de trabajo varía entre 1 a 10 torr y el voltaje que se aplica en corriente directa se encuentra entre los 300 y 800 V. La corriente necesaria es el producto del área total bajo la descarga brillante y el valor de la densidad de corriente que se requiere para mantener en el rango anormal. La regla es 1 mA/cm^2 . El mecanismo de reacción para la nitruración iónica todavía aún no se establece, es decir, aún hay desacuerdo [26].

Sin embargo, las dos explicaciones que más comúnmente se proponen son: (1) sobre la base del bombardeo iónico dónde el Fe reacciona — como polvo que salpica (*sputtering*) — con el

nitrógeno atómico en fase gaseosa, formando FeN inestable, el cual después de la condensación en la superficie se libera nitrógeno atómico, tal como se muestra en a figura 2.5 y (2) la absorción del nitrógeno atómico, donde el Fe pulverizado no es el factor controlante. La cuestión básica en todo proceso de descarga brillante es el grado de ionización. Se conoce poco sobre como la ionización mejorada afectaría los procesos de difusión tales como en la nitruración iónica. La figura 2.6 muestra de manera esquemática el reactor de nitruración.

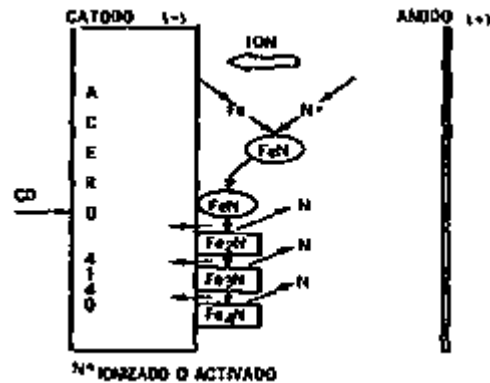


Figura 2.5. Representación esquemática del mecanismo de reacción para la nitruración por plasma. [25]

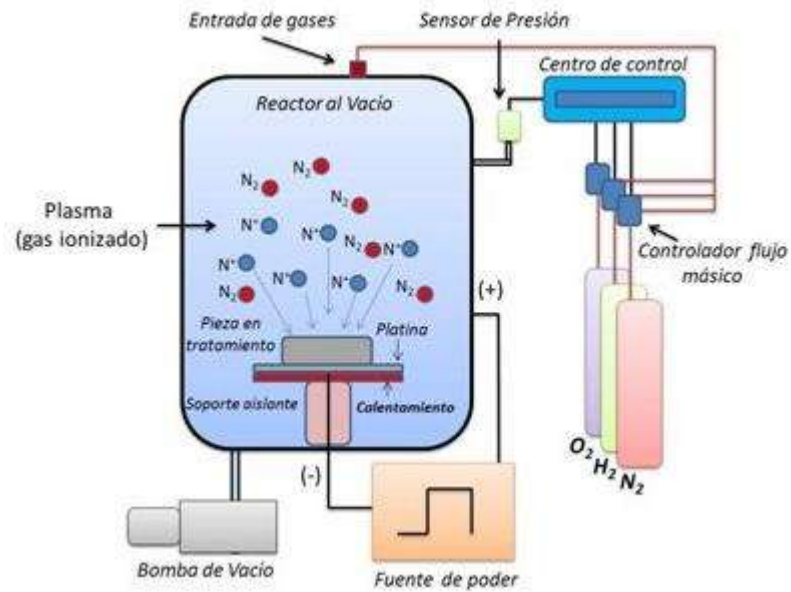


Figura 2.6. Representación esquemática del reactor de nitruración [27].

El equipo de nitruración dónde se realizó este trabajo, es propiedad de la empresa TERMOINNOVA S.A de C.V, el cual fue diseñado y armado por su empresa matriz, la empresa TRAMES S.A. DE C.V, que es la empresa que brinda soporte técnico al reactor. El reactor se muestra en la figura 2.7. El reactor consiste en una cámara de vacío encapsulada, con las siguientes partes:

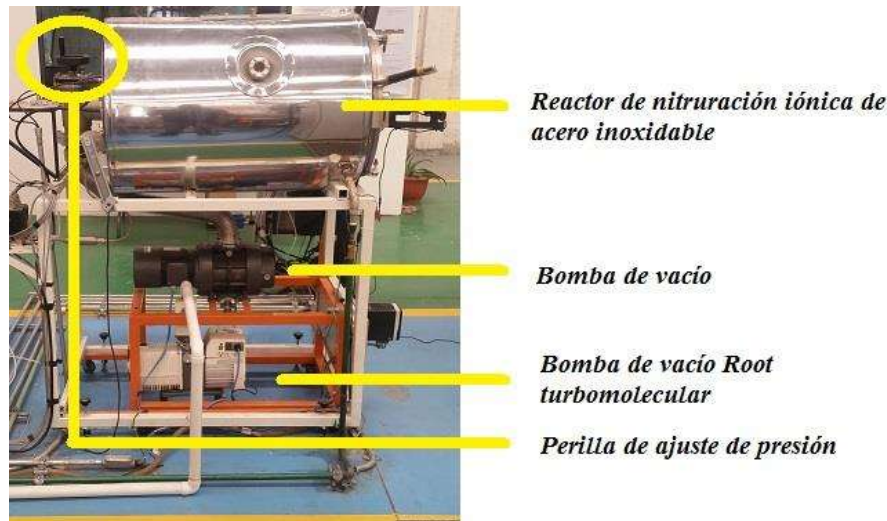


Figura 2.7 Reactor de nitruración iónica de la empresa Termoinnova.

El reactor consiste en una cámara de vacío encapsulada, con los siguientes requerimientos:

1. Sistema de vacío, normalmente constituido por una configuración de una bomba de paletas y una bomba *root* o rotativa de lóbulos, las cuales serán activadas dependiendo de los rangos de vacío que se tenga. Los rangos de operación de un sistema estarán en los siguientes valores: 10 – 500 Pa.
 - ✓ Bomba rotatoria de paletas, esta bomba es activada para iniciar el proceso de generación de vacío hasta llegar a un valor de 100 Pa.
 - ✓ Bomba rotativa de lóbulos, esta bomba está instalado en serie con la bomba rotatoria de paletas, activando esta bomba se genera un vacío en el rango de 10 Pa.
2. Suministro de gas, normalmente conformado por los contenedores de gases, electroválvulas, medidores de flujo másico y mezclador de gas.

3. Fuente de alimentación, esta suministra de corriente directa para la generación del plasma, se controla mediante el flujo de corriente o la potencia de trabajo.

En el interior de reactor figura 2.8 es dónde se genera la reacción fundamental que motiva una gran cantidad de trabajos encaminados a mejorar la superficie de materiales metálicos.

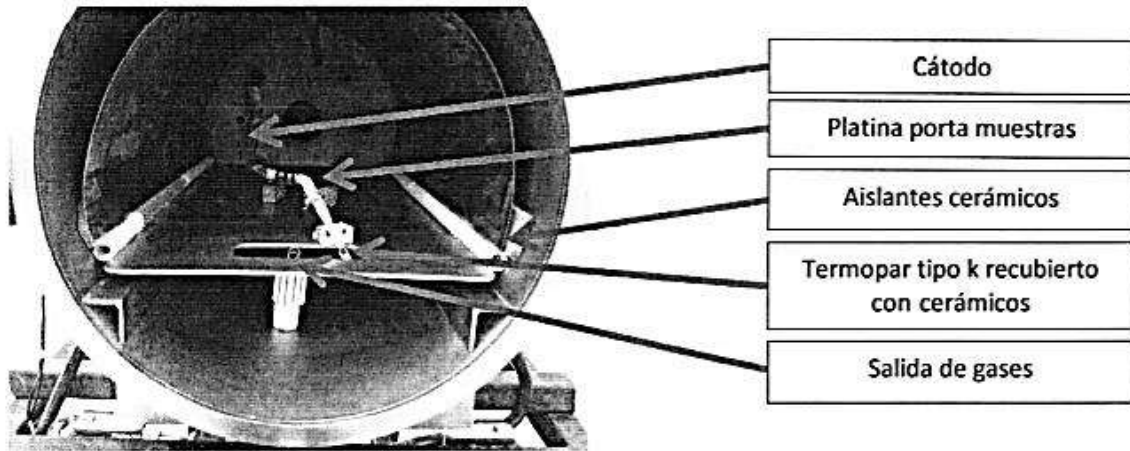


Figura 2.8 Cámara interna del reactor de nitruración por plasma.

Otro de los componentes indispensables es el medidor de presión tipo Pirani, que se muestra en la figura 2.9, el cual se utiliza para medir la presión del sistema de vacío. Se tienen a su vez termopares tipo K recubiertos con cinta de teflón y por refractarios circulares, al igual que el cátodo. Esto con el objetivo de no generar arcos en la generación de plasma y provoquen la inestabilidad del mismo.



Figura 2.9. Medidor de presión tipo Pirani. [28]

2.6. Tratamientos Térmicos.

Se puede definir tratamiento térmico como “una combinación de operaciones de calentamiento y enfriamiento, en tiempos determinados y aplicadas a un metal o aleación en el estado sólido en una forma tal que producirá propiedades deseadas”. Los tratamientos térmicos del acero se basan en la aplicación de las transformaciones estructurales que experimenta el acero (transformaciones alotrópicas) y de los procesos de recristalización y de difusión. Todos los procesos básicos de tratamientos térmicos para aceros incluyen la transformación o descomposición de la austenita.

Los tratamientos térmicos en los aceros se clasifican en cuatro grupos principales:

- a) Los recocidos
- b) El normalizado
- c) El temple o templado
- d) El revenido
- e) Tratamientos térmicos especiales.

Es importante en este punto mencionar la necesidad de tomar en cuenta que cada uno de los tratamientos considerados arriba, incluyen para la pieza o piezas a tratar un ciclo de calentamiento, mantenimiento a la temperatura seleccionada y un ciclo de enfriamiento. Estos ciclos de calentamiento y enfriamiento, así como el mantenimiento a la temperatura seleccionada, van a depender del tamaño, forma y espesor de la pieza o piezas. Por esta razón es necesario tomar en cuenta que los factores mencionados anteriormente afectan en gran medida los resultados esperados en la pieza después del tratamiento térmico, lo que nos lleva a considerar la necesidad de llevar a cabo una serie de ensayos, a fin de poder establecer con toda exactitud las condiciones óptimas bajo las cuales se obtienen los resultados esperados de dureza, resistencia y ductilidad de las piezas[29].

A continuación, se analizan los tratamientos de normalizado, templado y revenido ya que fueron los tratamientos utilizados en este proyecto de investigación:

2.6.1. Normalización o Normalizado.

La normalización o normalizado a veces llamada perlitización, tiene como propósito obtener una estructura perlítica de grano fino y distribución homogénea, la cual corresponde a las propiedades mecánicas óptimas de un acero perlítico. Este tratamiento se efectúa principalmente sobre aceros hipoeutectoides y consiste en un calentamiento arriba de A_{C3} o A_{C1} , seguido de un enfriamiento al aire. El normalizado consiste de dos recrystalizaciones por transformación de fase: una primera recrystalización se obtiene por la transformación de la ferrita y la cementita (perlita) en austenita y la segunda recrystalización por la transformación de la austenita a ferrita y perlita. Cada transformación de fase provoca una recrystalización y afinado de grano. Sobrepasando la temperatura A_{C3} o A_{C1} en el calentamiento, los granos de ferrita y/o perlita forman pequeños granos de austenita, cuyo número depende principalmente del grado de nucleación, lo que a su vez depende de la velocidad con la que se sobrepasa la temperatura de transformación.

Lo mismo es válido para la transformación de austenita a ferrita y perlita, o perlita, por eso es el enfriamiento al aire. La práctica usual en el normalizado implica un calentamiento desde 35°C a 65°C sobre la temperatura crítica $A_{C3,1}$ o A_{cm} . La figura 2.10 muestra el intervalo de temperaturas para el normalizado. Como puede verse en dicha figura, para aceros hipereutectoides, es necesario calentar por encima de la línea A_{cm} a fin de disolver la red de cementita. La normalización también se puede utilizar para mejorar la maquinabilidad, modificar y refinar las estructuras dendríticas de piezas de fundición, y refinar el grano y homogeneizar la microestructura para mejorar la respuesta en las operaciones de endurecimiento. El incremento en la rapidez de enfriamiento por aire afecta en varias formas la transformación de la austenita. Debido al enfriamiento bajo condiciones fuera de equilibrio, las cantidades de ferrita y perlita proeutectoide o cementita y perlita proeutectoide que se obtendrá a temperatura ambiente, ya no serán las que se pueden obtener a partir del diagrama de equilibrio; hay menos tiempo para la formación del constituyente proeutectoide (ferrita o cementita), en consecuencia los aceros hipoeutectoides normalizados contendrán menos cantidad de ferrita proeutectoide y los aceros hipereutectoides contendrán menos cantidad de cementita proeutectoide, en comparación con los aceros recocidos.

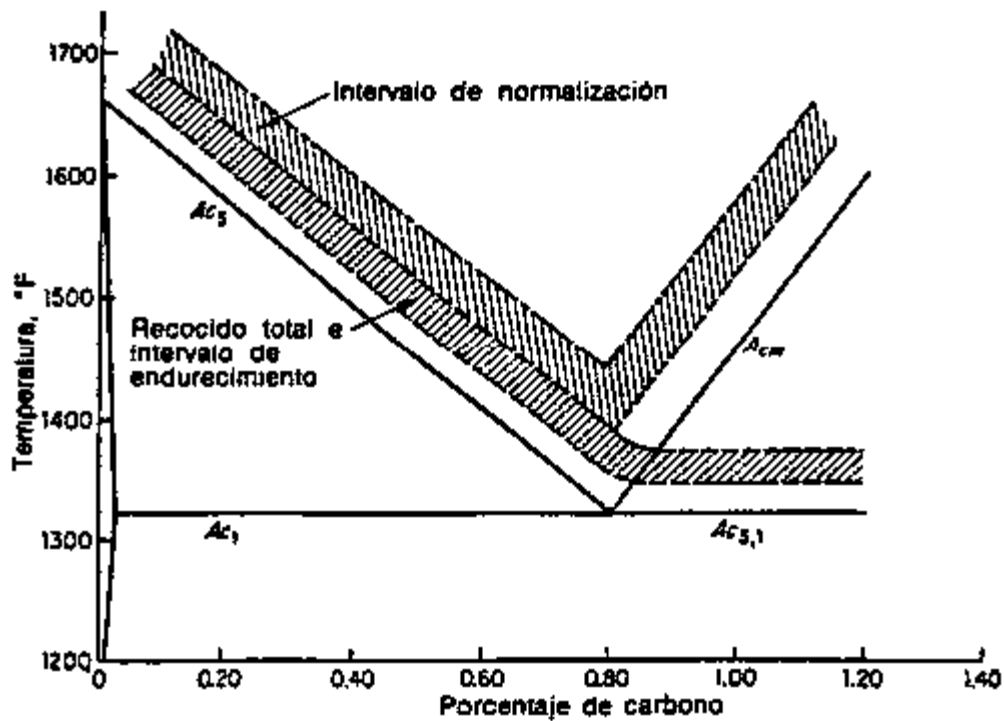


Fig. 2.10. Intervalo de recocido, normalizado y endurecimiento para aceros al carbono. [29]

Para los aceros hipereutectoides, la normalización reducirá la continuidad de la red de cementita proeutectoide y en algunos casos puede eliminarse por completo.

2.6.2. El temple o Templado.

Uno de los atributos del acero, el cual es con toda certeza el de mayor significado para los tratamientos térmicos, es su capacidad para endurecerse. Este atributo tiene un doble significado, es importante no únicamente con relación a la obtención de un alto nivel de dureza o resistencia por tratamiento térmico, sino también con relación a la obtención de un alto grado de tenacidad, a partir de una microestructura deseable, generalmente martensita revenida o bainita inferior.

Debe entenderse con claridad que el endurecimiento (hardenability) se refiere al “ancho de

endurecimiento” que se puede lograr bajo ciertas condiciones de enfriamiento bien establecidas, y no a la dureza máxima que se puede obtener en un acero dado. La máxima dureza depende totalmente del contenido de carbono, mientras que el endurecimiento depende de factores como: el carbono, los elementos de aleación, y del tamaño de grano de la austenita.

Por lo antes mencionado, es claro que para obtener una microestructura martensítica con las propiedades deseables, el acero debe ser tratado térmicamente, el temple y el revenido son los tratamientos térmicos comúnmente utilizados para este fin y para obtener las propiedades óptimas en los materiales.

El templado consiste en un calentamiento hasta la región de estabilidad de la austenita (temperatura de austenitización), mantener el material durante un cierto tiempo a esta temperatura de austenitización y después un enfriamiento continuo hasta la temperatura de inicio de la formación de la martensita (M_s) a una velocidad de enfriamiento tan grande (mayor que la crítica) que, la transformación a perlita o bainita se inhibe y el producto de la transformación será la martensita. El propósito de este tratamiento es el de obtener, para cada composición de acero, la dureza máxima.

2.6.2.1. Calentamiento y Temperatura de Austenitización.

El primer paso en el tratamiento térmico de temple, como en la mayoría de los tratamientos descritos anteriormente, es el calentamiento del material a una temperatura a la cual se forme la austenita; en general, la temperatura de Austenitización real deberá ser tal, que todos los carburos se disuelvan y de esta manera se le saque ventaja al hecho de tener al carbono en solución sólida intersticial dentro de la austenita, para poder tener el efecto de endurecimiento.

Hay que cuidar que la temperatura de austenitización no sea muy elevada ya que ello implicaría un crecimiento pronunciado del grano. Las piezas deberán mantenerse a la temperatura de austenitización el tiempo suficiente para que los carburos se disuelvan, pero cuidando que este tiempo no sea excesivo y pueda ocurrir un crecimiento del grano.

Velocidades de calentamiento muy elevadas pueden crear esfuerzos muy altos, particularmente cuando están involucradas secciones de forma irregular, por lo que no es conveniente esto. La

práctica común indica que es mejor calentar las piezas junto con el horno y no introducirlas cuando el horno ya esté a la temperatura de austenitización. Un tiempo de calentamiento de una hora por 25 milímetros (una hora por pulgada) de sección es lo que se emplea comúnmente, siendo esto una regla de seguridad. Sin embargo, en numerosos casos se pueden emplear velocidades de calentamiento mayores, en cuyo caso, la regla de seguridad en la práctica se deberá determinar en forma experimental. La velocidad de calentamiento se determinará con base en los siguientes factores:

- Masa del material que se va calentar.
- Velocidad a la que el material puede absorber el calor.
- La temperatura a la que se desea calentar.
- La temperatura y transferencia de calor características del medio de calentamiento.

En general la velocidad de calentamiento será más rápida entre mayor sea la temperatura, y los tiempos variarán con el cuadrado del espesor o diámetro. Baños de sal o metal fundidos generalmente tienen coeficientes de transferencia de calor más altos y, por esto, calentarán más rápidamente que hornos en los cuales el calentamiento es en aire.

Debido a que la velocidad de calentamiento es una función de la diferencia de temperatura entre la pieza y el medio de calentamiento, se pueden obtener calentamientos rápidos utilizando medios de calentamiento a temperatura sobre la temperatura de austenitización deseada y retirando la pieza cuando alcance ésta última. La ventaja que proporciona este procedimiento tiene su mejor aplicación en hornos continuos, de gran aplicación en la práctica, en los que la temperatura se mantiene sobre la temperatura deseada y el paso de las piezas metálicas a través del horno se regula de manera que estas alcancen la temperatura deseada, en el extremo final del horno. Sin embargo, es importante tener presente que el control de la temperatura en estos tratamientos no es muy exacto.

Otros aspectos que se deben cuidar en el proceso de calentamiento, son la oxidación y la descarburización. Tanto el decapado (desincrustación de la capa de óxido) y la descarburización son indeseables, ya que, en el caso del decapado, éste representa una pérdida de metal, estropea el acabado superficial y puede ser la causa de una pobre extracción de calor en el templado. Respecto a la descarburización, ésta trae como consecuencia una pérdida de dureza en la superficie del metal y puede afectar en forma muy seria la resistencia a la fatiga del acero. Estos procesos no se

presentan juntos necesariamente. La cantidad de óxido que se forma está determinada principalmente por el tiempo y la temperatura de austenitización, por lo tanto, éstos deben ser tan bajos como sea posible a fin de minimizar la formación de esta capa. La formación de esta capa materialmente desaparece por la presencia de un 4 % o más de monóxido de carbono en la atmósfera del horno.

Es importante tener presente que para todo tratamiento térmico la seguridad en la práctica se basa en un calentamiento relativamente lento y uniforme hasta la temperatura de austenitización. Para la mayoría de las aplicaciones deben cuidarse aspectos como los siguientes:

- La máxima temperatura alcanzada en toda la sección.
- La uniformidad de temperatura en la pieza.
- El tiempo de permanencia a la temperatura de austenitización.

Los factores que influyen sobre el comportamiento de una pieza de acero, en relación con su velocidad de calentamiento son: la conductividad térmica del acero, la naturaleza de la atmósfera del horno y el espesor de la sección.

2.6.2.2. Medios de Temple.

La efectividad del temple depende de las características del medio de temple, así como de la habilidad del acero para endurecerse. Por lo tanto, los resultados pueden variar cambiando la composición del acero o la agitación, temperatura y medio de temple. Cuando se temple una pieza en un determinado medio de temple, la velocidad de enfriamiento depende principalmente de los siguientes factores:

- El calor específico y el poder de conducción de calor del acero.
- La masa, forma y estado superficial de la pieza.
- El llamado “poder de enfriamiento” del medio del temple.
- Temperatura del medio del temple.

El calor específico y la conductividad calorífica de los diferentes tipos de aceros no muestran una gran diferencia entre sí y nunca pueden acomodarse al tipo de tratamiento a efectuar. La masa, la

forma y el acabado superficial de la pieza, en general, se determinan por características de diseño y no del futuro tratamiento térmico.

De lo antes expuesto se puede deducir que el parámetro principal que determina la velocidad de enfriamiento del acero, será el “poder de enfriamiento” del medio de temple. Este poder de enfriamiento para un medio de temple depende de factores como:

- Calor específico.
- Conductividad calorífica.
- Viscosidad.
- Calor de evaporación o de disociación.
- Formación de capas gaseosas aislantes.

Debido al número de variables involucradas en la determinación del poder de enfriamiento de un medio de temple, éste se lleva a cabo por métodos empíricos en condiciones estándar, por ejemplo, el templado de una esfera de plata con un diámetro determinado. El medio de temple ideal deberá mostrar una alta rapidez de enfriamiento inicial para evitar la transformación de la austenita en el rango de temperaturas que abarca la nariz perlítica, y luego una velocidad de enfriamiento menor para el intervalo inferior de temperatura, a fin de minimizar la distorsión de las piezas.

Los medios de temple con los que se cuenta a nivel industrial, no muestran estas propiedades ideales; por ejemplo, el agua y las soluciones acuosas tienen velocidades de enfriamiento iniciales altas, las cuales se mantienen a bajas temperaturas donde el agrietamiento y la distorsión tienden a ocurrir.

Los aceites de temple convencionales tienen una etapa inicial mucho mayor que la que tienen el agua y las soluciones acuosas, pero la etapa de temperaturas menores posee velocidades de enfriamiento menores, esto se muestra en forma esquemática en la figura 2.11.

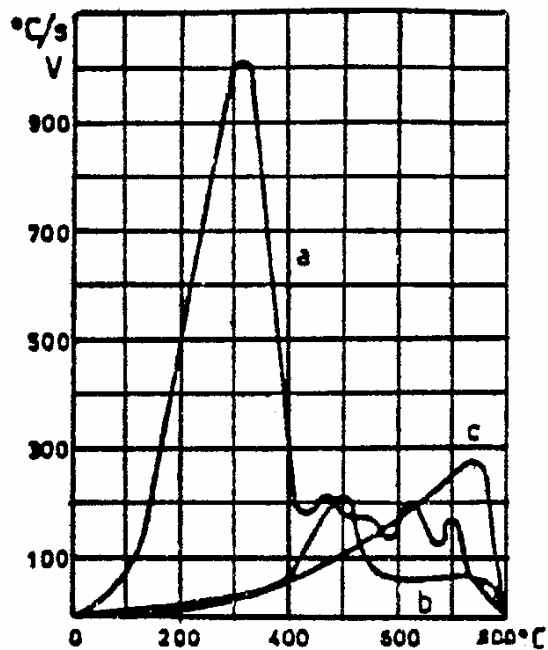


Figura 2.11. Representación esquemática de la velocidad de enfriamiento “V” en función de la temperatura instantánea, para una esfera de plata de 20 mm de diámetro, templada desde 800°C en: (a) agua a 40°C ; (b) aceite mineral a 40°C ; c) baño de sal a 200°C . [29]

Para los medios de temple en los cuales el transporte de calor ocurre principalmente por conducción y convección, como en aire, aire a presión, baños de metal o de sal fundidos, vale en general que la velocidad de enfriamiento del metal llega rápidamente a un máximo inmediatamente después del contacto entre la pieza y el medio de temple, disminuyendo paulatinamente cuando baja la temperatura del metal.

Para el agua, soluciones acuosas y aceites, el transcurso de la velocidad de enfriamiento es más complejo. Con base en lo anterior, a continuación, se enlistan los medios de temple industriales, en orden de disminución de la severidad de temple:

1. Solución acuosa al 10 % de cloruro de sodio (salmuera).
2. Agua.
3. Sales fundidas.
4. Aceites.
5. Aire.

2.6.2.3. Mecanismos de Enfriamiento Durante el Temple.

La estructura, dureza y resistencia resultantes del tratamiento térmico de temple, están determinadas por la velocidad de enfriamiento durante el proceso. Si la velocidad de enfriamiento es mayor que la crítica, se obtendrá una microestructura completamente martensítica, y si la velocidad es menor la microestructura formada puede ser bainita o perlita fina. La dureza en ambos casos será distinta, en el primer caso el acero endurece totalmente, mientras que en el segundo caso no endurece totalmente. De aquí que sea necesario conocer los mecanismos de extracción de calor durante el templado.

Se reconocen cuatro etapas del mecanismo de extracción de calor durante el templado:

- **Etapas A', de conducción inicial del líquido:** Los primeros efectos en la inmersión de la pieza en el medio de temple, se caracterizan por la formación de burbujas de vapor que preceden al establecimiento de una capa de vapor envolvente sobre la pieza. Su tiempo de duración es de aproximadamente 0.1 segundos.
- **Etapas A, de enfriamiento por medio de una capa de vapor:** Se caracteriza principalmente por la formación de una capa de vapor continua, delgada y estable que rodea al metal caliente y que es debida a la temperatura tan alta a la que se encuentra el metal, lo cual provoca la vaporización del medio de temple en la superficie del metal.
- **Etapas B, de enfriamiento por transporte de vapor:** Esta etapa empieza cuando la temperatura del metal se ha reducido al grado de que la capa de vapor ya no es estable, rompiéndose. Entonces, el líquido del medio de temple produce una violenta ebullición y el calor es removido de la pieza a muy alta velocidad como calor latente de vaporización. Esta etapa es la de enfriamiento más rápido.
- **Etapas C, de enfriamiento por medio de líquido:** Esta etapa empieza cuando la temperatura de la superficie de la pieza llega a igualar la temperatura de ebullición el líquido de temple. Debajo de esta temperatura se detiene la ebullición (ya no se forma más vapor) y el enfriamiento se llevará a cabo por conducción y convección. Esta etapa es la de enfriamiento más lento.

2.6.2.4. La Temperatura del Medio de Temple.

La temperatura del líquido afecta marcadamente su habilidad para extraer calor. Generalmente, conforme aumenta la temperatura del medio de temple, la velocidad de enfriamiento disminuye lo cual se debe a un aumento en el tiempo de duración de la etapa A. Como el medio está más cercano a su punto de ebullición, se necesita menos calor para formar la capa de vapor. La figura 2.12 muestra dos curvas de enfriamiento para muestras templadas en agua a 24 °C y 52 °C sin agitación; como se puede ver, el temple en agua a 24 °C requiere de menos tiempo para enfriar la muestra, siendo cada vez mayor la diferencia para temperaturas bajas.

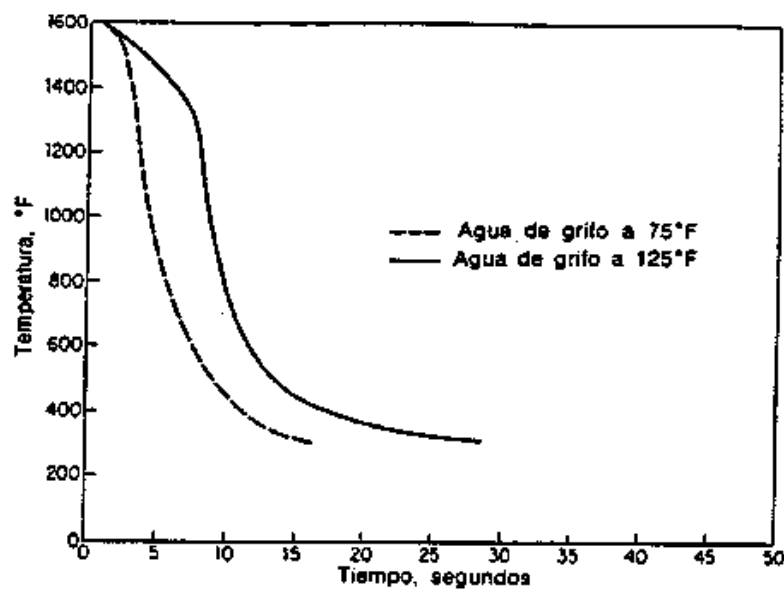


Figura 2.12. Curvas de enfriamiento obtenidas en el centro de muestras templadas en Agua a temperaturas de 75 °F (24 °C) y 125 °F (52 °C) sin agitación. [29]

2.6.3. El Revenido del Acero.

Como ya se mencionó anteriormente, el acero en el estado endurecido carece de aplicación práctica debido a su condición de fragilidad, que surge por la formación de la martensita que trae aunados grandes esfuerzos internos; por ello, es necesario hacer un relevado de esfuerzos ¿fin de eliminar en cierta medida dichos esfuerzos.

Por esta razón, el revenido tiene como finalidad liberar los esfuerzos internos, mejorando la ductilidad y la tenacidad del acero, pero sin que su propósito sea eliminar la dureza obtenida por el templeado. El revenido del acero comprende el calentamiento del acero endurecido a una temperatura abajo de la crítica inferior (A_{c1}) y enfriándolo a una velocidad conveniente.

Por lo general, dentro del rango de temperaturas de revenido, hay un decremento en dureza y un mayor aumento en tenacidad, conforme aumenta la temperatura del revenido. El rango de temperaturas de 200°C a 450°C (400°F a 800°F) representa una zona divisoria entre aquellas aplicaciones que requieren dureza y aquellas que requieren tenacidad. Si la principal propiedad deseada es la dureza o resistencia al desgaste la pieza se reviene a menos de 200°C, en estas condiciones los esfuerzos residuales se reducen notablemente cuando se alcanzan los 200°C. Por otra parte, si se desea que la principal propiedad sea la tenacidad, la pieza se reviene por arriba de 450°C, temperaturas por arriba de ésta prácticamente logran que los esfuerzos internos o residuales desaparezcan casi en su totalidad.

Es importante analizar lo que le sucede a la martensita al calentar el acero dentro de los rangos especificados anteriormente. Como ya quedó establecido con anterioridad, la martensita es una solución sólida saturada de carbono atrapado en una estructura tetragonal a cuerpo centrado. Esta es una condición metaestable dado que a temperatura ambiente la fase que debería estar presente es la ferrita con estructura cristalina BCC. Así, al someter a una cierta temperatura al acero, se le está suministrando energía, la cual es aprovechada por los átomos de carbono difundiendo fuera de la martensita precipitándose como carburo y el hierro como ferrita con red BCC.

Cuando se calienta el acero al carbono en el rango de 40°C a 200 °C (100°F a 400°F), la estructura adquiere una tonalidad negra y es a veces conocida como martensita negra. La martensita original en la condición de temple está empezando a perder su estructura cristalina tetragonal mediante la formación de un “carburo de transición” hexagonal compacto (carburo épsilon) y martensita de bajo carbono.

En esta condición el acero endurece ligeramente, sobre todo aquellos aceros con alto contenido de carbono, y bajo estas condiciones el acero posee una alta resistencia, lo que trae como consecuencia una baja en la ductilidad y la tenacidad. Sin embargo, lo más importante es que gran parte de los esfuerzos internos se eliminan.

Calentando en el rango de 230°C a 400°C (450°F a 750°F) cambia el carburo épsilon a cementita ortorrómbica (Fe_3C), la martensita de bajo carbono se hace ferrita BCC y cualquier austenita retenida se transforma en bainita. Los carburos son demasiado pequeños para ser resueltos mediante el microscopio óptico y la estructura entera se colora rápidamente en una masa negra. La resistencia es mayor de 200,000 Psi, la ductilidad ha aumentado ligeramente, pero la tenacidad es aún baja. La dureza está entre 40 y 60 Rc dependiendo de la temperatura de revenido.

El revenido en el rango entre 400 ° y 650 ° C (750°F a 1200°F) propicia el crecimiento de partículas de cementita lo que a su vez aumenta la cantidad de ferrita que es la fase que formará eventualmente la matriz del material. Esta condición hace que el material adquiera una coloración más clara al ser atacado. Las propiedades mecánicas en este rango son: Resistencia a la tensión 125,000 - 200,000 Psi, elongación 10 - 20 % en 2 pulgadas, dureza 20 - 40 Rc y un aumento rápido en la tenacidad.

Calentando en el rango de 650°C a 720°C (1200°F a 1330°F) produce partículas grandes de cementita globular. Esta estructura es muy suave y tenaz y es semejante a la estructura de la cementita esferoidal obtenida directamente de la austenita mediante el recocido de esferoidización.

2.6.3.1. Variables Principales.

La microestructura y propiedades mecánicas del acero revenido dependen de la temperatura y duración del revenido; las partículas de carburo se hacen progresivamente mayores y menor en número conforme la temperatura y el tiempo aumentan; este cambio de microestructura tiene generalmente como resultado una menor resistencia y dureza, pero mayor ductilidad y tenacidad. Por otra parte, reviniendo un acero endurecido a temperaturas de revenido muy bajas, puede lograrse un “endurecimiento secundario”. Por ejemplo, aceros aleados que contienen porcentajes de uno o más de los elementos fuertemente formadores de carburo (Cr, Mo, V y W) son capaces de hacerse más duros como resultado del revenido.

La temperatura y el tiempo de revenido son variables interdependientes en el proceso de revenido. Por ejemplo, bajando la temperatura y aumentando el tiempo se puede generalmente producir el mismo resultado que aumentando la temperatura y disminuyendo el tiempo.

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

En este capítulo se abordará y se conocerá el procedimiento de análisis y caracterización de cada una de las muestras, iniciando por las características iniciales del material base hasta la obtención de las probetas individuales en las que se realizaron los diferentes tipos de tratamientos térmicos y termoquímicos, así como también, los experimentos y ensayos necesarios para la completa caracterización mecánica y estructural del material.

3.1 Materiales empleados.

El material empleado para el estudio de la nitruración es un acero AISI 4140, por sus aplicaciones en la industria automotriz, con la composición química nominal que se muestra tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición química del acero 4140

ELEMENTO	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo
COMPOSICIÓN (% en peso)	0.412 ± 0.004	0.665 ± 0.004	0.23 ± 0.003	0.015 ± 0.001	0.014 ± 0.001	1.15 ± 0.002	0.15 ± 0.002

3.2. Procedimiento.

En probetas de acero AISI SAE 4140 se realizaron distintos tratamientos, ensayos y experimentos para lograr una mejora en sus propiedades físicas y mecánicas y así, hacer una comparación con el material base para definir y cuantificar los cambios obtenidos en dichos experimentos.

La figura 3.1 muestra el organigrama de la metodología experimental y las actividades que se siguieron desde la obtención de las probetas hasta la caracterización mecánica y microestructural.

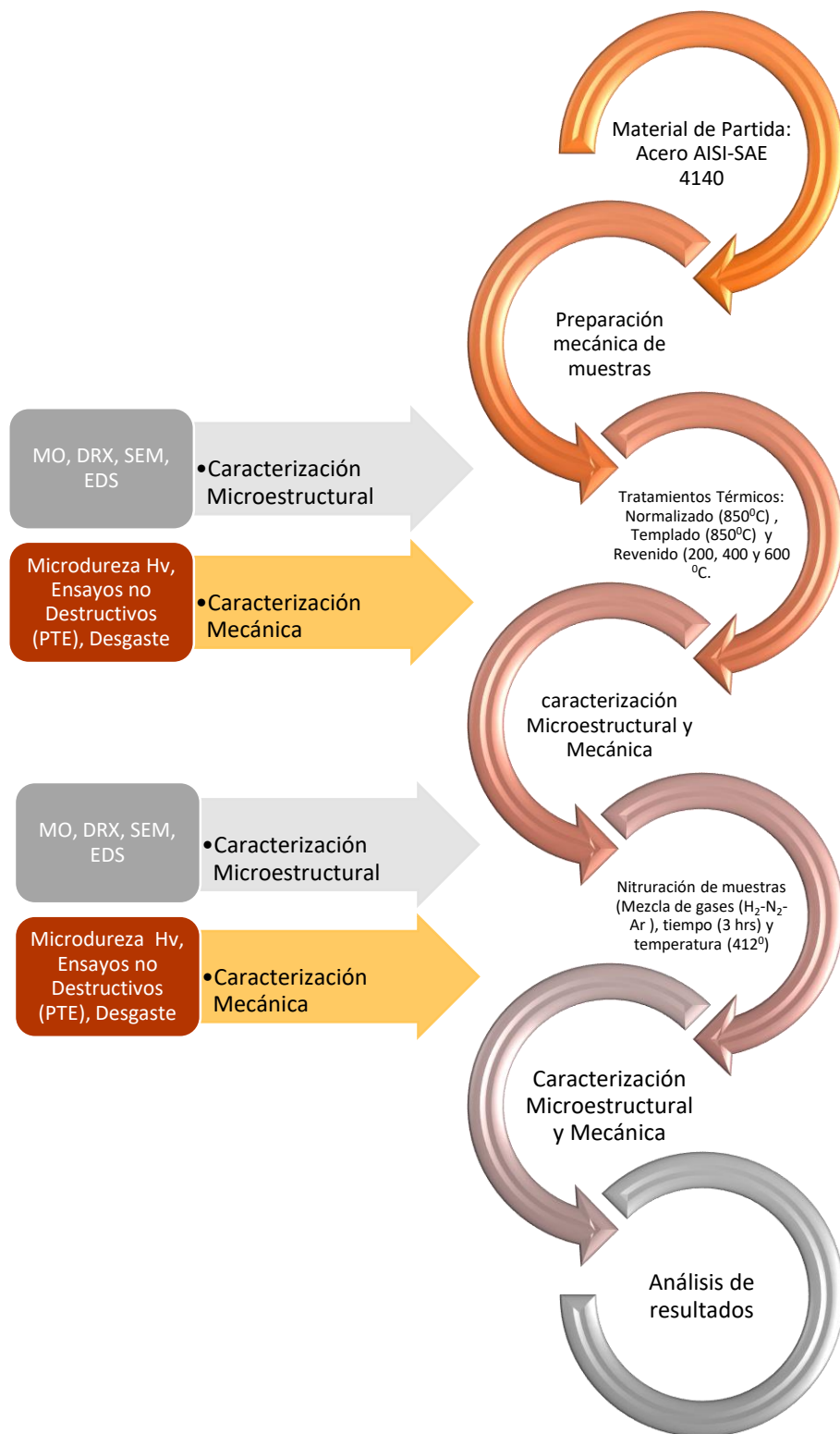


Figura 3.1. Diagrama general de la metodología experimental.

En esta investigación, utilizando una barra de $\frac{3}{4}$ " (19.05 mm) de diámetro y 4" (101.6 mm) de largo de acero AISI 4140, se cortaron y maquinaron muestras de $\frac{3}{4}$ " (19.05 mm) de diámetro x 0.019" (0.05 cm) de espesor, después del maquinado las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos de normalizado, templado y revenido, los cuales se describen a continuación:

- **Normalizado: (2 piezas)**

1. Calentamiento desde temperatura ambiente hasta 650°C y permanencia dentro del horno por 15 minutos.
2. Incremento de la temperatura hasta 850°C y permanencia dentro del horno por 25 min.
3. Enfriado lento a temperatura ambiente fuera del horno.

- **Temple: (2 piezas)**

1. Calentamiento desde temperatura ambiente hasta 850°C y permanencia dentro del horno por 25 minutos.
2. Enfriamiento rápido en aceite.

- **Revenido: (6 piezas)**

El revenido se realizó a temperaturas diferentes y se llevó a cabo de la siguiente manera.

1. Calentamiento de temperatura ambiente a 200°C con una permanencia dentro del horno por 25 minutos.
2. Calentamiento de temperatura ambiente a 400°C con una permanencia dentro del horno por 25 minutos.
3. Calentamiento de temperatura ambiente a 600°C con una permanencia dentro del horno por 25 minutos.
4. En los tres casos anteriores, el enfriado fue lento a temperatura ambiente fuera del horno.

Teniendo listas las muestras con sus respectivos tratamientos térmicos, se pulieron para eliminar cualquier impureza, rayas profundas o defectos que puedan afectar el proceso de nitruración; este proceso de pulido se llevará a cabo con un método tradicional de lijado, utilizando lijas de agua del número 200 hasta el 1500, después, se pulirán a un término de acabado tipo espejo mediante paños con pasta de alúmina de 0.5 y 0.03 μm ; el proceso de pulido se realizará en todas las caras de la muestra.

3.3. Nitruración.

La nitruración de las muestras tuvo lugar en la empresa Termoinnova S.A. de C.V., ubicada en el Atitalaquia Hidalgo; se realizó en un reactor de generación de plasma con una cámara al vacío.

El proceso consiste en introducir las piezas dentro del reactor, se va a utilizar Argón como gas ionizante y funciona como gas de arrastre, y se empieza el proceso de nitruración, hay que tener muy controlados los siguientes aspectos críticos:

- Temperatura interna del reactor.
- Tiempo de nitruración.
- Presión dentro del reactor.
- Mezcla de gases dentro del reactor.

La nitruración fue llevada a cabo en un reactor por plasma, usando una potencia de 100 W y una presión interna del reactor de 850 Pa. Las muestras se calentaron a 400 $^{\circ}\text{C}$, para el caso del acero normalizado, templado y revenido a 600 $^{\circ}\text{C}$ y de 450 $^{\circ}\text{C}$ para el caso de los aceros templados y revenidos a 200 y 400 $^{\circ}\text{C}$. Todas las muestras fueron nitruradas durante 3 horas con un flujo de gases de 68 % Ar-30% N_2 -2% H_2 . Al término de cada tiempo de nitruración las muestras fueron enfriadas lentamente a temperatura ambiente dentro del reactor de nitruración con un flujo de Ar para prevenir reacciones de oxidación. La figura 3.2 muestra una pieza nitrurada.



Fig. 3.2. Pieza nitrurada.

3.4. Caracterización microestructural

3.4.1. Identificación de fases por difracción de rayos X (DRX) de las muestras nitruradas y sin nitrurar.

La utilización de esta técnica fue con la finalidad de comprobar la formación de nitruros sobre la superficie del material, por esta razón, se realizó el análisis tanto a las muestras de llegada (sin nitrurar) como a las nitruradas.

El Difractómetro que se utilizó para este propósito es un equipo Bruker D8 Advanced con colimador de salida de 2 y 0.2 mm de apertura y radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ubicado en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la UMSNH.

Las muestras se analizaron bajo las siguientes condiciones de operación:

Avance: 0.02°

Tiempo: 0.6 seg

Rango 2θ : 30° a 100°

El análisis se realizó sobre las caras expuestas directamente al tratamiento de nitruración por plasma. La figura 3.3 muestra imagen del Difractómetro de Rayos X utilizado.



Fig. 3.3. Difractómetro D8 Advance

3.4.2. Caracterización por microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB).

Una vez que las muestras se analizaron por difracción rayos X, se procedió a una nueva preparación metalográfica. El objetivo fue observar la formación de la capa nitrurada y relacionar las microestructuras identificadas por rayos-X. El microscopio empleado para el estudio mediante microscopía óptica fue un microscopio óptico Marca CMS Metrology. Identificación: 12.12.687. Calibración: PC4-591 propiedad de la empresa TERMOINNOVA. Las imágenes fueron tomadas mediante la técnica de campo claro. Para el análisis mediante MEB, se empleó el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400 que cuenta con una resolución de 5 nm, ubicado en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la UMSNH. En los cuales se tomaron imágenes a diferentes aumentos, el microscopio tiene acoplada una sonda para determinar la composición química elemental, mediante la cual realizamos el análisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) que por su capacidad de correlacionar la microestructura de la muestra con su composición química proporciona información química elemental cualitativa y cuantitativa para elementos con $Z \geq 4$ y con resolución espacial de hasta 10 Å. Para este análisis se pulieron las muestras con el método tradicional de lija y paño hasta lograr acabado tipo espejo, las lijas utilizadas fueron del grano 100 hasta el 1500 y fueron atacadas con nital al 3%. La figura 3.4 muestra una imagen del microscopio utilizado.



Fig. 3.4. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6400

3.4.3. Ensayos no destructivos (potencial termoeléctrico)

La técnica termoeléctrica convencional monitorea el PTE (Potencial Termoeléctrico) de materiales conductores, la cual es sensitiva a pequeños cambios causados por imperfecciones en los materiales. Para aplicar la técnica de termoelectricidad en el campo de ensayos no destructivos (END), un conductor con propiedades bien definidas (probeta de referencia) además de un diferencial de temperatura conocido es utilizado para evaluar las propiedades dadas por cambios en el PTE de un segundo conductor (espécimen de prueba) [30].

El PTE de los metales es sensitivo a una variedad de propiedades en los materiales que pueden afectar las mediciones. Claramente la composición química externa tiene el mayor efecto en las propiedades termoeléctricas, por lo que la aplicación básica de esta técnica dentro del campo de caracterización de materiales, es la de seleccionar materiales.

Sin embargo, bajo condiciones especiales puede producir un termocople eficiente como un resultado de endurecimiento, tratamiento térmico, textura, fatiga, etc., lo cual puede ser explotado dentro del campo de los END.

3.4.3.1. Técnica Termoeléctrica:

La técnica termoeléctrica está basada en el efecto de Seebeck. Es comúnmente utilizada en termocoples para medir la temperatura en la unión de dos diferentes conductores. Uno de los electrodos de referencia es calentado por medios eléctricos hasta una temperatura predeterminada T_h , mientras que el otro electrodo es dejado a temperatura ambiente T_c , por lo que el voltaje termoeléctrico medido va a estar dado por:

$$V = \int_{T_c}^{T_h} [SS(t) - SR(T)]dT = \int_{T_c}^{T_h} SSR(T)dT$$

Donde T es la temperatura y SS y SR denotan el PTE absoluto del espécimen y el electrodo de referencia respectivamente. Cualquier variación en las propiedades de los materiales puede afectar el voltaje termoeléctrico medido vía $SSR = SS - SR$, el cual es el PTE relativo del espécimen a ser analizado con respecto al electrodo de referencia. La figura 3.5 muestra el diagrama esquemático de las mediciones termoeléctricas.

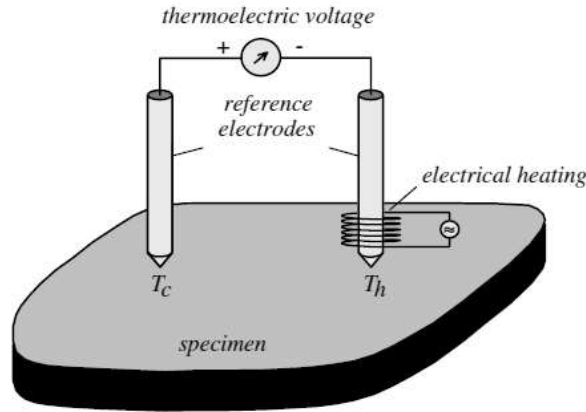


Fig. 3.5. Diagrama esquemático de las mediciones termoeléctricas. [30]

Para el cálculo del PTE absoluto, es necesario realizar la calibración del equipo. Inicialmente, se toman valores conocidos del coeficiente Seebeck absoluto para diferentes materiales, tales como: aluminio, cobre, Ti-6Al-4V, acero inoxidable 304L y chromel, posteriormente, se realizaron varias mediciones de las probetas de los materiales antes mencionados con la punta de cobre en la

modalidad de alta sensibilidad y se calculó la media aritmética, teniendo los datos completos se grafican para obtener una ecuación de regresión, obteniendo una ecuación de la recta en su forma pendiente, ordenada al origen.

La tabla 3.2 muestra los valores de PTE absolutos y relativos y la figura 3.6, muestra la obtención de la ecuación de la recta.

Tabla 3.2. Valores de Potencial Termoeléctrico absoluto y relativo para diferentes materiales. [31]

Material	PTE Absoluto ($\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$)	PTE Relativo (μV)
Aluminio	-0.48	39.97
Cobre	1.94	21.23
Ti-6Al-4V	-5.1	111.6
Acero inoxidable 304L	-1.34	55.77
Alumel	-18.2	280.57
Chromel	21.7	-245.23

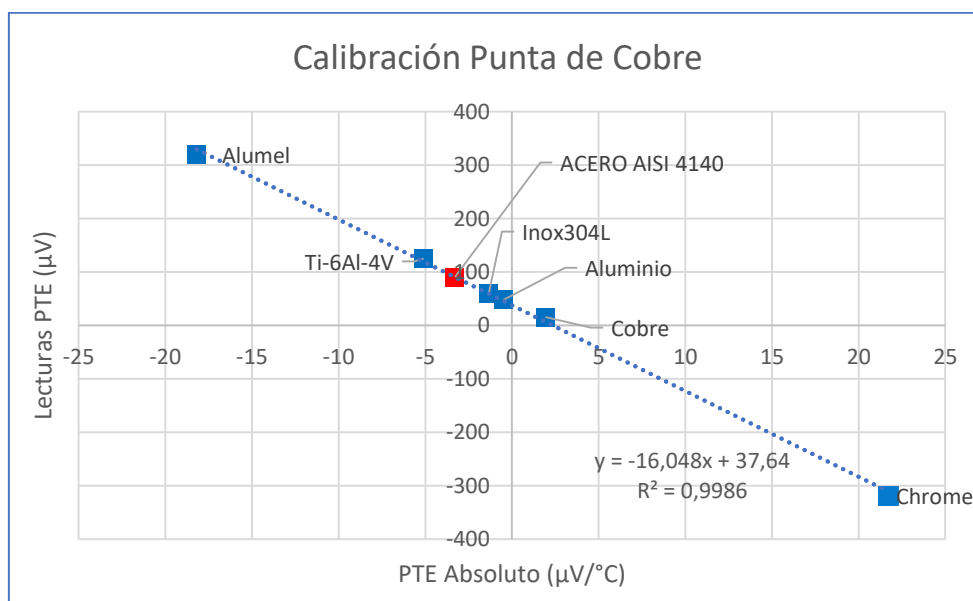


Fig. 3.6. Gráfica de la calibración del equipo con punta de cobre.

Realizando este análisis, se elimina el error de medición del diferencial de temperatura ΔT en las uniones del material de referencia con las probetas analizadas, ya que no es necesaria la aplicación de las ecuaciones del PTE que involucren al ΔT , únicamente se toman en cuenta los valores de voltaje producido por la diferencia de temperatura ΔV .

Para llevar a cabo este ensayo se realizaron 50 mediciones con el equipo a las muestras nitruradas y sin nitrurar para observar los cambios en el potencial termoeléctrico, se obtuvo un promedio y la desviación estándar. Se utilizó el equipo Walker Scientific inc. Alloy sorter ATS-5044T con la sonda de cobre, al final de las mediciones se graficó conforme a la ecuación:

$$y = -16.048x + 37.643$$

Donde:

y = valor medido en el equipo

x = Potencial termoeléctrico absoluto.

La figura 3.7 muestra una imagen del equipo para medir el potencial termoeléctrico



Fig. 3.7. Equipo para medir PTE Walker Scientific inc. Alloy Sorter ATS-5044T

3.5. Caracterización mecánica del material

3.5.1. Microdureza Vickers.

La caracterización mecánica del material por esta técnica, se basa en la determinación del valor de la dureza en la superficie del material nitrurado y la obtención de perfiles de microdureza de las muestras de acero antes y después del tratamiento de nitruración. Se realizaron dos tipos de mediciones de microdureza, una para la superficie de la capa nitrurada y otra sobre el corte transversal de la muestra sobre las diferentes zonas producidas por el tratamiento de nitruración, se realizaron cortes transversales de las piezas y se prepararon metalográficamente por el método tradicional de desbaste y pulido. Para dicho proceso, se desbastaron las muestras primeramente con lijas de SiC desde 120 hasta lija número 600 y después se pulieron con paños con alúmina de 0.3 y 0.05 micras y finalmente se atacaron con una solución de nital al 3 % (preparado con 97 ml de alcohol y 3 ml de HNO_3). Las cargas empleadas fueron de 100 gramos con un tiempo de aplicación de 15 segundos, de acuerdo a lo especificado por la norma ASTM E-384. Las mediciones de la microdureza sobre la capa nitrurada (superficie) se realizaron bajo las mismas condiciones expuestas anteriormente, la superficie de la capa nitrurada no sufrió ninguna preparación metalográfica, las mediciones se realizaron tal y como la muestra se obtuvo después del tratamiento de nitruración. La figura 3.8, muestra un corte transversal de una muestra nitrurada, mostrando las diferentes zonas que se revelaron después de un ataque químico, con nital al 3%, la figura 3.9 muestra la imagen del durómetro utilizado[32, 33].

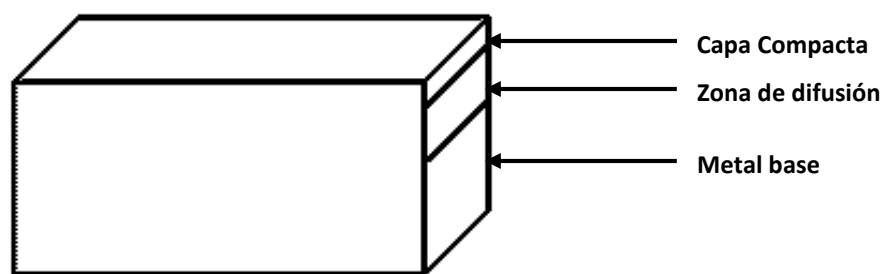


Figura 3.8. Corte transversal de la muestra nitrurada, mostrando las diferentes zonas que se revelaron después de un ataque químico con nital al 3 %. [34]



Fig. 3.9. Durómetro HV 1000

3.5.2. Desgaste CGM (Callote-Grinding Method).

Los experimentos de desgaste se realizaron con el equipo “Kalomax NT II” en la facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) en la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). El ensayo consistió en hacer girar una esfera de acero contra la superficie de las muestras con un elemento abrasivo durante determinado tiempo para después medir el diámetro de la huella obtenida en un microscopio óptico para así calcular diámetro de la huella dejada por la bola y posteriormente realizar el cálculo del coeficiente de desgaste específico de cada muestra [35], la velocidad de giro de la bala es de 9.42 m/min. Esta prueba se realizó tanto a las probetas nitruradas como a las probetas sin nitrurar, con el fin de comprobar el incremento en la resistencia al desgaste entre unas y otras.

Para estas pruebas de desgaste, se colocaron las piezas nitruradas y sin nitrurar en el equipo kalomax y se atacaron con una esfera de acero 100Cr6 (equivalente al acero AISI 52100) de 30 mm de diámetro y una masa de 110 g, la cual, al colocarse en un ángulo de 60°, ejerce una fuerza normal sobre la muestra de 0.54 N; como material abrasivo se utilizó pasta de diamante de 1 micra durante diferentes intervalos de tiempo, esto genera una huella, y en un microscopio, se mide el diámetro de la “calota” [36] . La figura 3.10 muestra un esquema del proceso de desgaste.

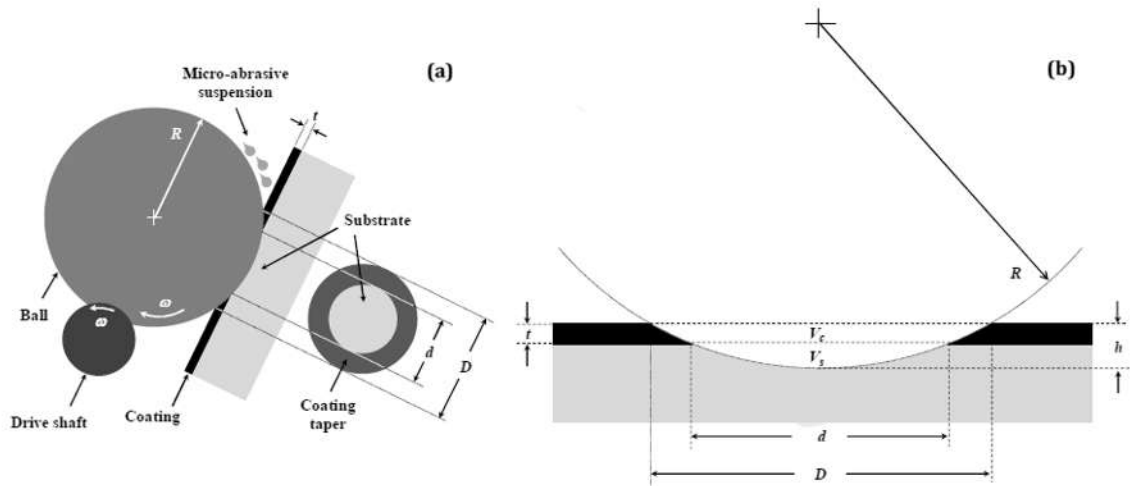


Fig. 3.10. a) representación esquemática de las pruebas de desgaste, b) sección transversal y definición de los volúmenes y parámetros h , D , d y R . [35]

Basándose en las condiciones de que la bola es copiada perfectamente en la superficie de la muestra y que el volumen de la calota es igual al volumen del material removido durante la prueba, se puede definir que el volumen total V_c es el resultado del producto de la fuerza normal generada por la bola actuando sobre el material y la distancia de deslizamiento [35].

$$V_c = k_c \cdot (S \cdot N)$$

Donde:

V_c = volumen total

S = distancia de deslizamiento

N = Fuerza normal

K_c = Coeficiente específico de desgaste.

Las figuras 3.11, 3.12 y 3.13 muestran las imágenes del equipo Kalomax NT II, donde se llevaron a cabo los ensayos de desgaste



Fig. 3.11. Equipo Kalomax NT II, donde se coloca la muestra para ser atacada con la esfera y generar la calota.

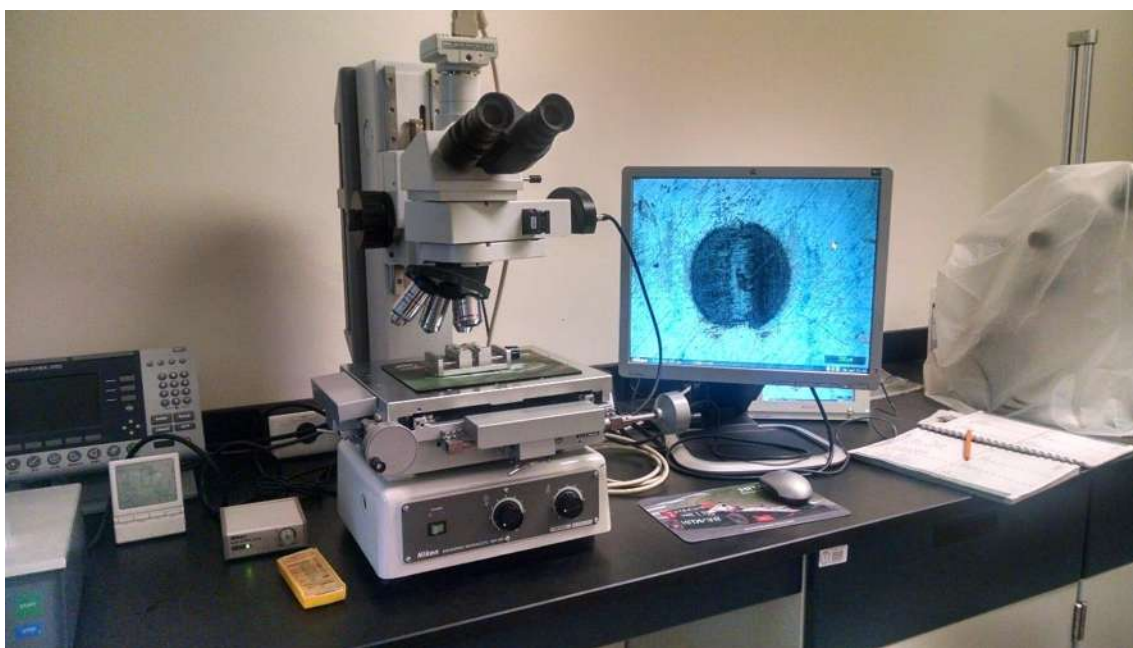


Fig. 3.12. Microscopio óptico utilizado para la medición de diámetros de calota

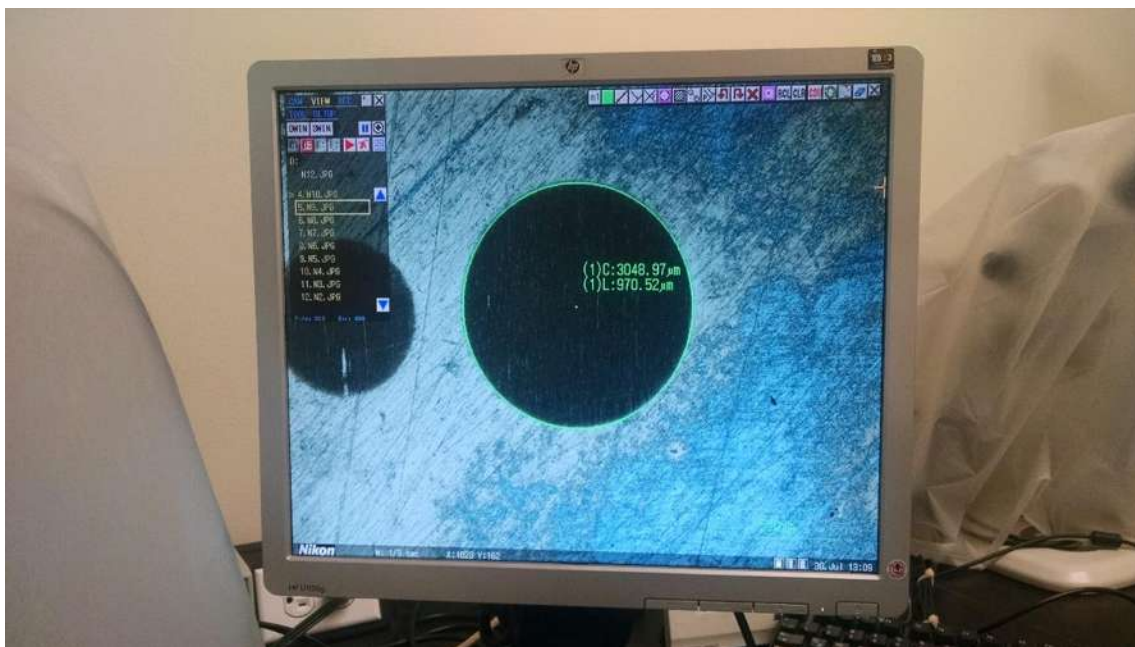


Fig. 3.13. Pantalla auxiliar del microscopio para facilitar la medición del diámetro de la calota.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se darán a conocer los resultados obtenidos de la experimentación tanto mecánica como microestructural para saber si se alcanzaron los resultados proyectados al inicio de la investigación y así mismo, definir si se logró dar respuesta a la hipótesis planteada.

4.1 Caracterización microestructural.

4.1.1. Difracción de rayos X, aceros de llegada.

La figura 4.1 muestra el difractograma obtenido de la muestra de llegada, en el cual se puede observar los picos de difracción característicos del Fe- α .

La figura 4.2, muestra el difractograma del acero templado, en el cual se puede apreciar los picos característicos de la fase martensita, característica de un acero templado.

Las figuras 4.3, 4.4, y 4.5 muestran los difractogramas de los aceros revenidos, en los cuales se observan las reflexiones de los picos de la martensita revenida a 200, 400 y 600 °C, respectivamente.

En estas imágenes se puede observar que inicialmente partimos de la fase Hierro alfa (Fe- α), que tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), característica de un acero 4140 normalizado. Posteriormente, debido al tratamiento de temple la fase fue transformada a martensita (α') que tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (BCT), ocasionado por el enfriamiento brusco, que no dio lugar al acomodo de los átomos de carbono, siendo una transformación sin difusión, ocasionando la transformación de la fase. Las imágenes 4.3-4.5 no muestran cambios en las posiciones de las reflexiones de los picos de difracción en comparación con la figura 4.2, ya que con el tratamiento térmico de revenido no existe transformación de fases, lo que sucede es solamente un reacomodo de los átomos de carbono, ocasionando que el material pierda dureza, pero gane otras propiedades mecánicas como ductilidad, elongación, maleabilidad, etc.

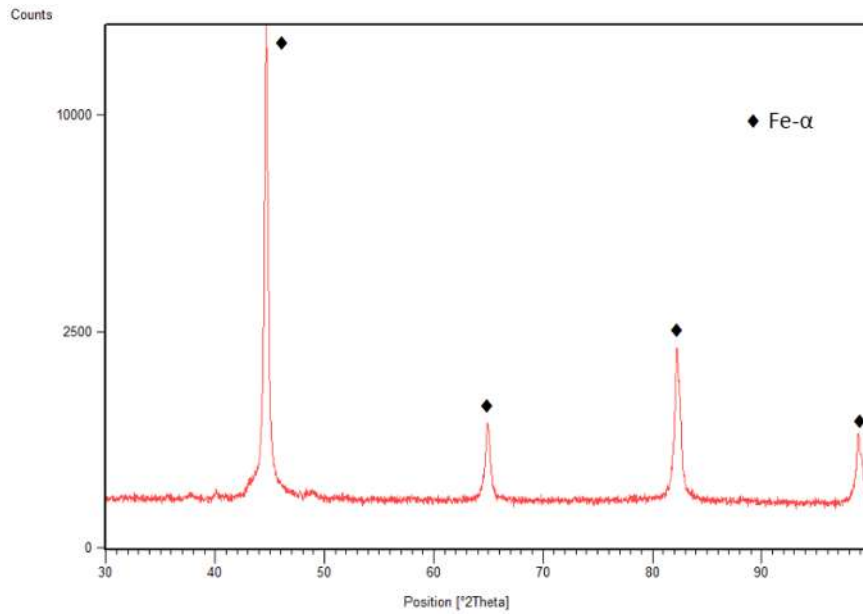


Figura 4.1. Difractograma de rayos X de la muestra normalizada antes del tratamiento de nitruración.

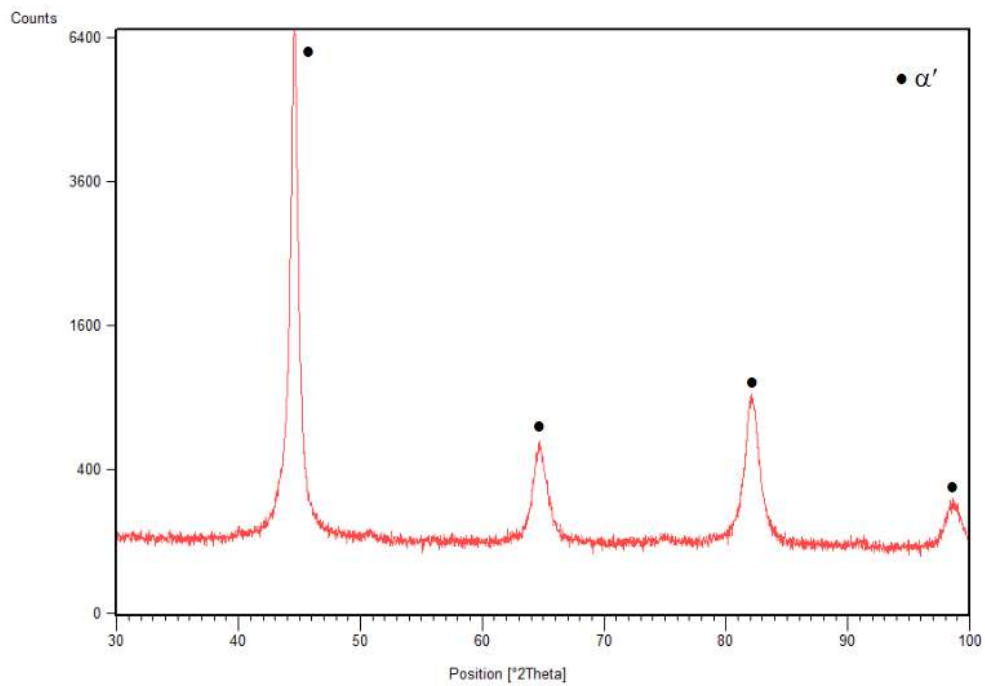


Fig. 4.2. Difractograma de rayos X de la muestra templada antes del tratamiento de nitruración.

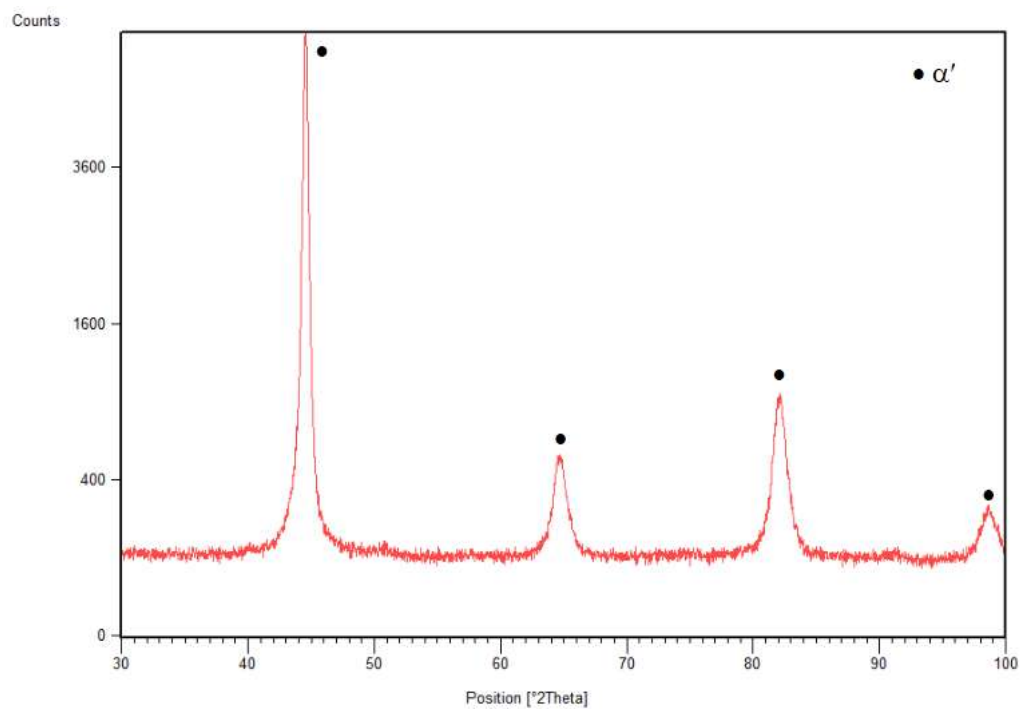


Fig. 4.3. Difractograma de rayos X de la muestra revenida a 200°C antes del tratamiento de nitruración.

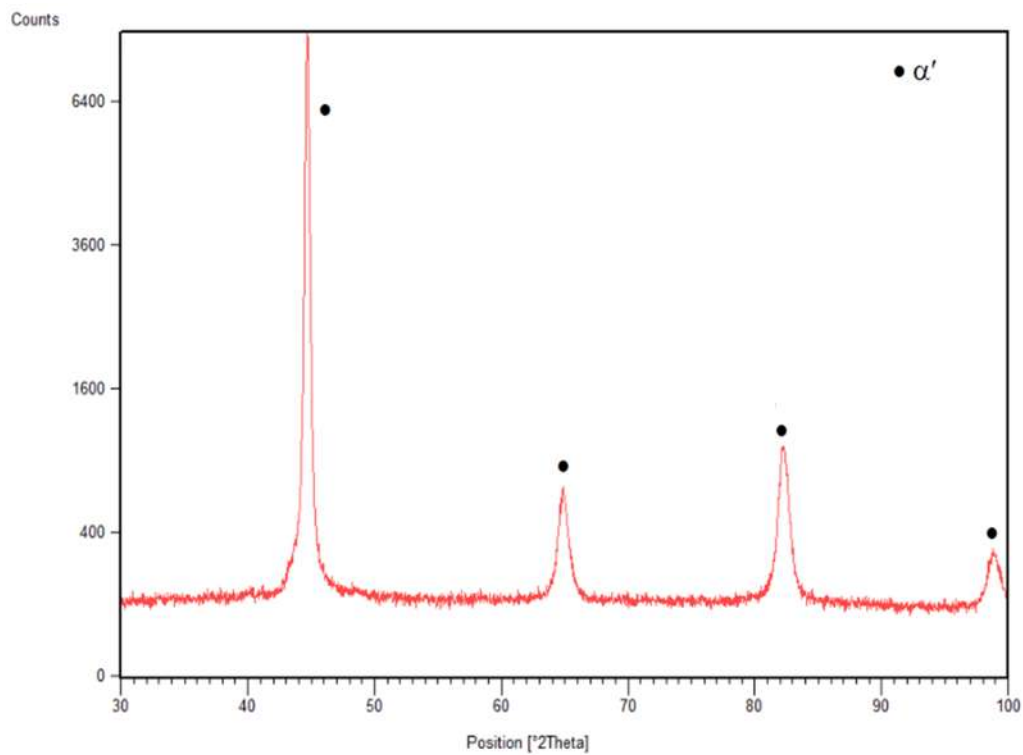


Fig. 4.4. Difractograma de rayos X de la muestra revenida a 400°C antes del tratamiento de nitruración.

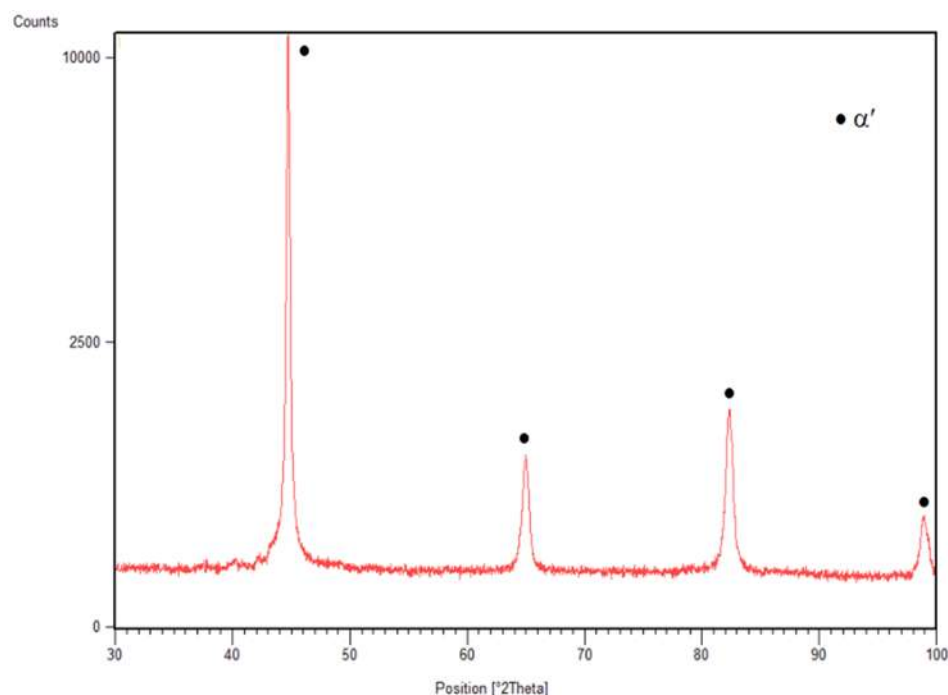


Fig. 4.5. Difractograma de rayos X de la muestra revenida a 600°C antes del tratamiento de nitruración.

4.1.2. Difracción de rayos X, aceros nitrurados.

La figura 4.6 muestra el difractograma del acero normalizado que fue nitrurado por plasma, en el cual se puede observar la formación de los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ -Fe₄N sobre la superficie del material, siendo mayor el nitruro ϵ -Fe₂₋₃N, de igual manera se observan picos del Fe- α . En la nitruración por plasma se produce una alta población de iones, permitiendo que se incremente la incorporación de los iones de nitrógeno sobre la superficie del acero, y al saturarse la superficie del acero se llega a los valores de formación del nitruro ϵ -Fe₂₋₃N (fase con alto contenido de nitrógeno), el cual se formará primero en la microestructura. Sin embargo, la fase ϵ -Fe₂₋₃N se inhibe por el fenómeno de *sputtering* (erosión de la muestra), lo cual promueve el fenómeno de la descarburización y/o redistribución de los átomos de carbono del acero en aceros nitrurados, permitiendo la estabilización de la fase γ '-Fe₄N en lugar de la fase ϵ -Fe₂₋₃N.

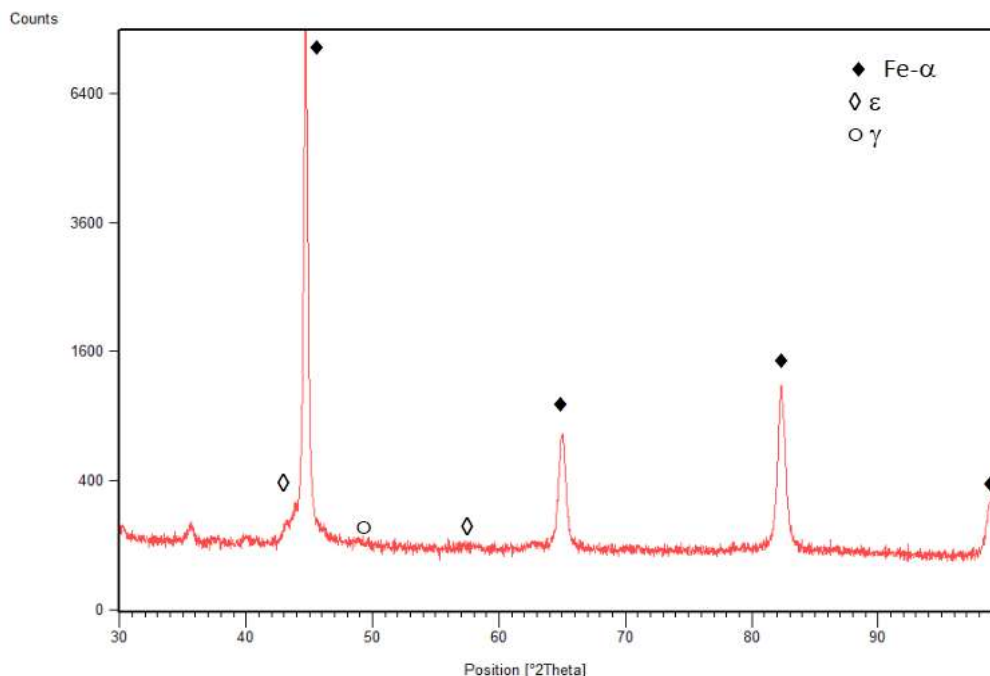


Fig. 4.6. Difractograma de rayos X de la muestra normalizada después del tratamiento de nitruración.

En este caso, esto puede ser debido al hecho de que la cantidad de nitrógeno entrando en el acero es más baja que la cantidad de difusión dentro del sustrato; esto es que el frente (ϵ -Fe₂₋₃N/ γ' -Fe₄N) se mueve mucho más lento que el frente (γ'/α) [37]. En etapas iniciales del proceso, la capa compuesta es dividida en dos subcapas, una capa superior que es rica en la fase ϵ -Fe₂₋₃N y la capa inferior es rica en la fase γ' -Fe₄N. El acero no fue nitrurado completamente, debido a que la temperatura de nitruración empleada fue muy baja (450°C), lo que generó la formación de pocos nitruros sobre la superficie. De igual manera se puede apreciar una disminución de la intensidad de los picos de Fe- α , debido a la formación de los nitruros.

La figura 4.7, muestra el difractograma del acero templado y nitrurado, se pueden observar picos de difracción correspondientes a la martensita y a los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ -Fe₄N, formados durante el proceso de nitruración, siendo muy pocos debido a que como tenemos una estructura muy tensionada (martensítica α') no dio la posibilidad de difundir con libertad a los átomos de nitrógeno y formar mayor cantidad de nitruros sobre su superficie, además de utilizar una temperatura baja de nitruración de 400 °C.

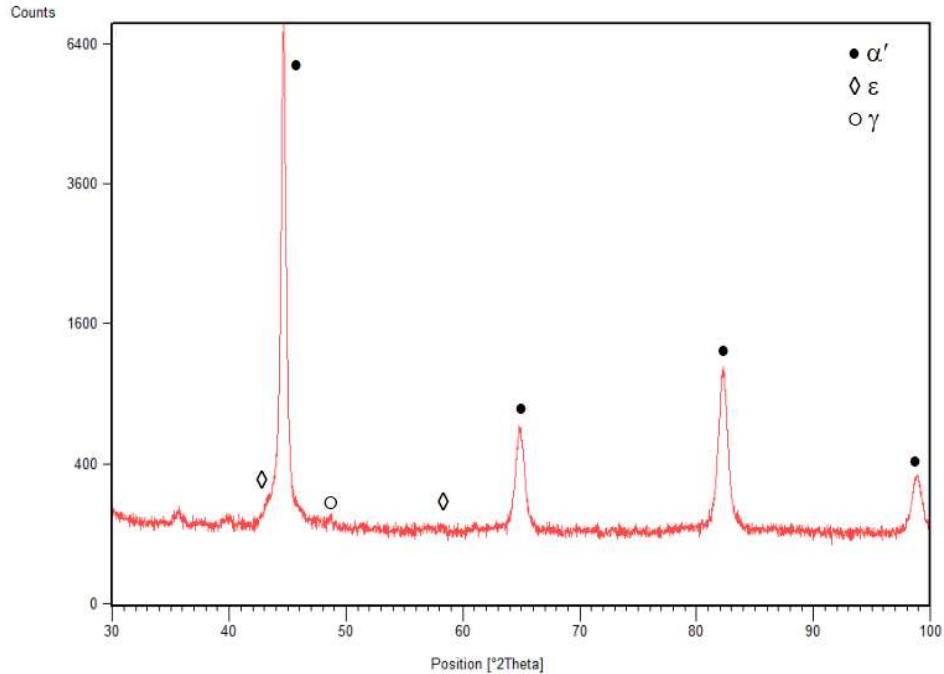


Fig. 4.7. Difractograma de rayos X de la muestra templada después del tratamiento de nitruración.

En la figura 4.8 y 4.9, se observan los resultados del acero nitrurado, templado y revenido a 200 y 400°C, respectivamente, en ambas gráficas se observa mayor cantidad de nitruros formados en el acero. Esto fue debido a que como los aceros tenían un tratamiento de revenido a 200 y 400°C, les permitió tener una estructura menos tensionada y con menos esfuerzos lo que les dio más facilidad de difundir mayor cantidad de átomos de carbono en la estructura martensítica y permitió que los iones de nitrógeno difundieran en mayor profundidad y formaran mayor cantidad de nitruros sobre la superficie del acero, observando la formación de mayor cantidad de nitruros de hierro en la muestra revenida a 400°C, que en la muestra revenida a 200°C. Es posible apreciar la formación de una mayor cantidad de nitruros ϵ -Fe₂₋₃N que de nitruros γ -Fe₄N en la muestra revenida a 200°C y de mayor cantidad de nitruros γ -Fe₄N que de nitruros ϵ -Fe₂₋₃N en la muestra revenida a 400°C, esto fue debido a la temperatura de nitruración más alta que se utilizó para nitrurar estos aceros (450°C), que, para los aceros normalizados y templados, lo que permitió la formación de mayor cantidad de nitruros de hierro sobre la superficie del acero. Se puede apreciar que existe una tendencia a darse la transformación del nitruro ϵ -Fe₂₋₃N al nitruro γ -Fe₄N, como se explicó anteriormente.

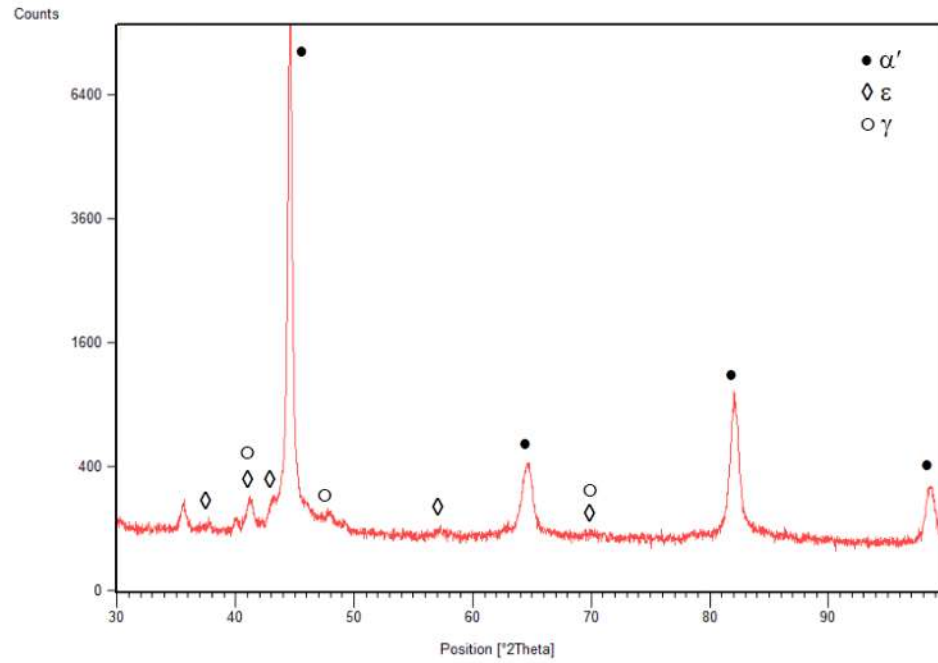


Fig. 4.8. Difractograma de rayos X de la muestra revenida a 200°C después del tratamiento de nitruración.

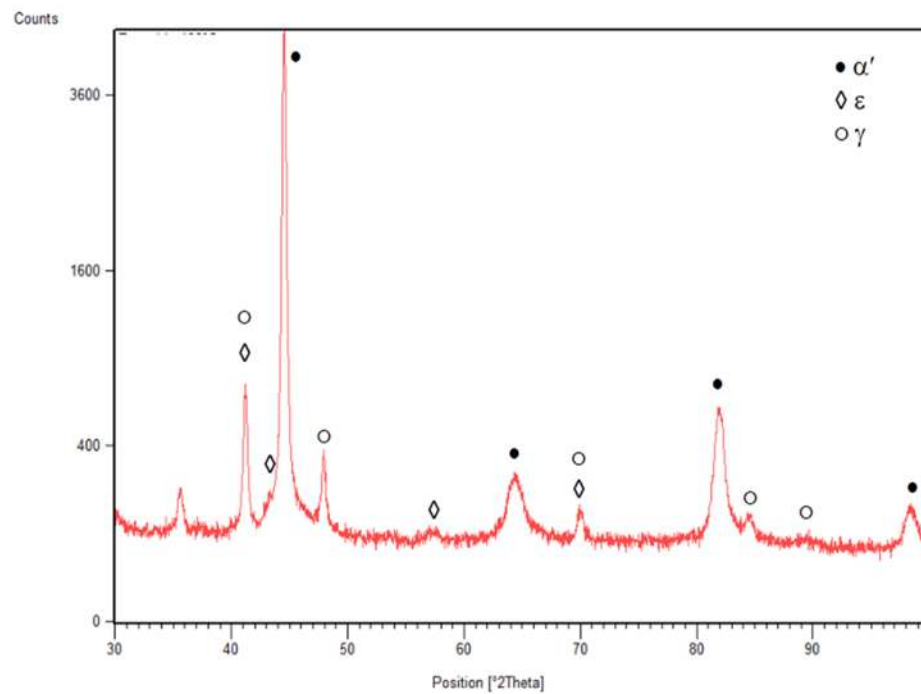


Fig. 4.9. Difractograma de rayos X de la muestra revenida a 400°C después del tratamiento de nitruración.

Finalmente, la figura 4.10, muestra los resultados del acero nitrurado a 400⁰C, templado y revenido a 600⁰C, en donde se puede apreciar la formación solamente del nitruro ϵ -Fe₂₋₃N en muy poca cantidad y la presencia de la martensita, La formación de pequeñas cantidades de nitruros de hierro fue debido a la baja temperatura de nitruración usada durante el proceso de nitrurado, obteniéndose resultados muy similares a los aceros nitrurados normalizados y templados, Determinándose, de esta manera, que en nuestro caso la temperatura de nitruración juega un papel muy importante en la formación de capas compactas de nitruros de hierro ya que actúa como un catalizador para la formación de nitruros de hierro sobre la superficie del acero AISI 4140, donde otro factor importante puede ser también el tiempo de nitruración.

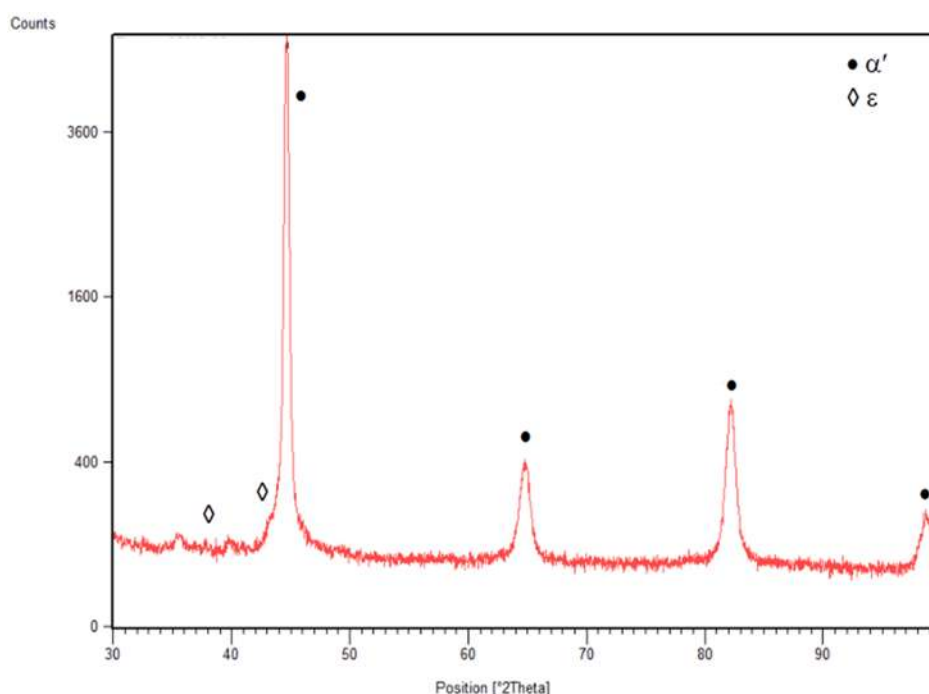


Fig. 4.10. Difractograma de rayos X de la muestra revenida a 600°C después del tratamiento de nitruración.

4.1.3. Microscopía óptica (MO), electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS) de los aceros normalizado, templado, revenidos y nitrurados.

La figura 4.11 muestra los resultados del acero normalizado. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido, donde se aprecia la microestructura característica inicial del acero de llegada, el cual consta de ferrita y perlita. (b) espectro de energía dispersiva tomado de la totalidad de la imagen

del inciso (a) donde se aprecian los elementos característicos de este acero como el C, Fe, Cr y Mn, no detectándose la presencia de impurezas o elementos ajenos a la composición del acero y (c) muestra la cuantificación de los elementos presentes en el acero, similares a los mostrados en la tabla 3.1 para el acero de llegada. De igual manera las figuras 4.12 - 4.15 muestran las imágenes de las microestructuras obtenidas para el temple, espectro de energía dispersiva y la cuantificación de los elementos presentes de las muestras revenidas a 200, 400 y 600°C respectivamente. Es posible apreciar una misma morfología de tipo agujas de martensita en todas las imágenes, características de aceros con 0.40% de C en su composición química, debido a que es la misma fase revenida, pero es martensita y mostrando que las temperaturas utilizadas para el revenido no resultaron en una transformación de fases. Los resultados de EDS y su cuantificación son muy similares en todas las muestras. No se observan morfologías ni fases diferentes a la martensita lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X para todas las muestras.

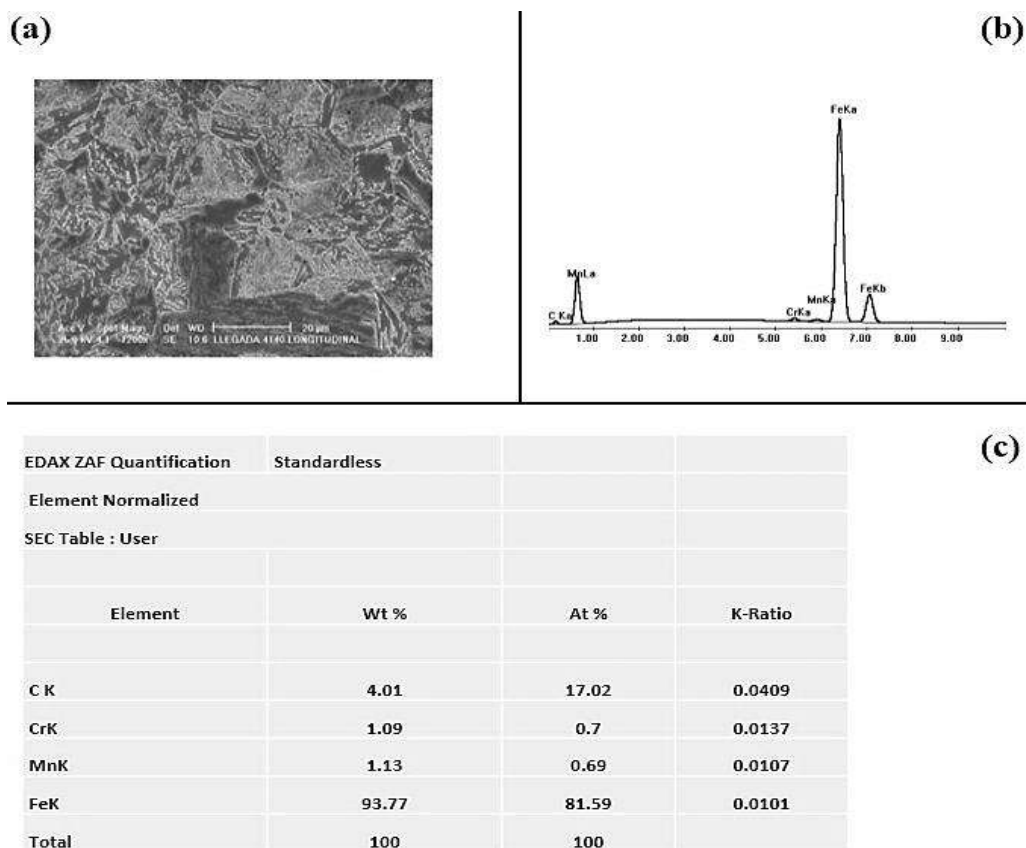


Figura 4.11. Acero normalizado. (a) Micrografía del acero tomada mediante microscopía electrónica de barrido, (b) espectro de energía dispersiva y (c) resultados de la cuantificación de los elementos.

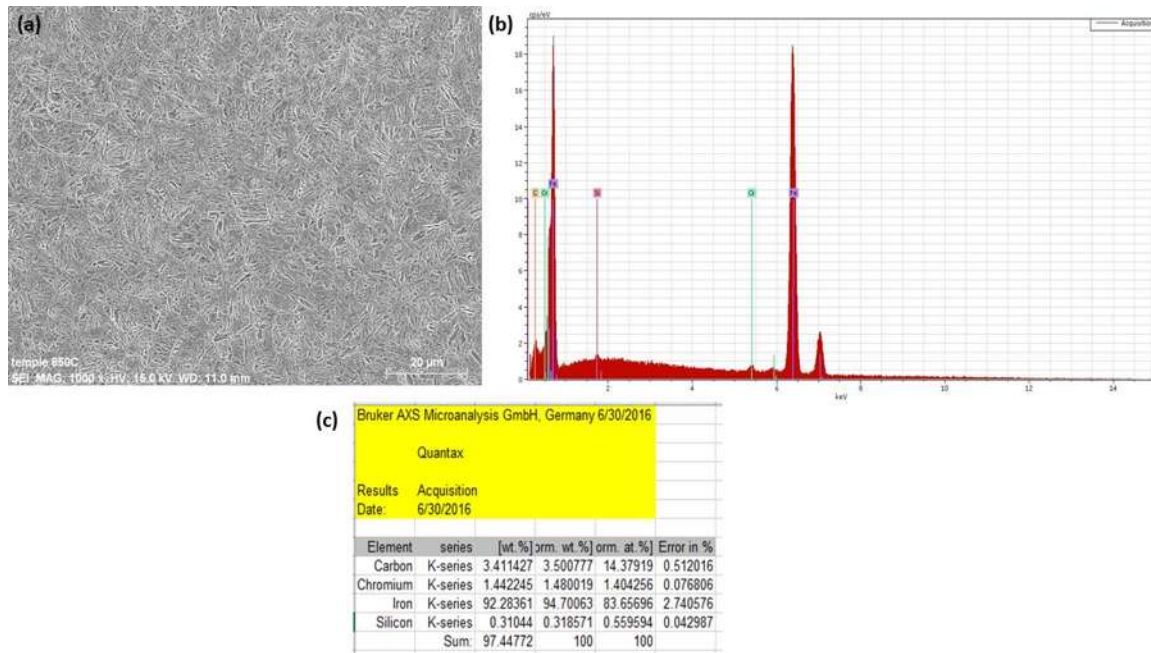


Figura 4.12. Acero templado. (a) Micrografía del acero tomada mediante microscopía electrónica de barrido, (b) espectro de energía dispersiva y (c) resultados de la cuantificación de los elementos.

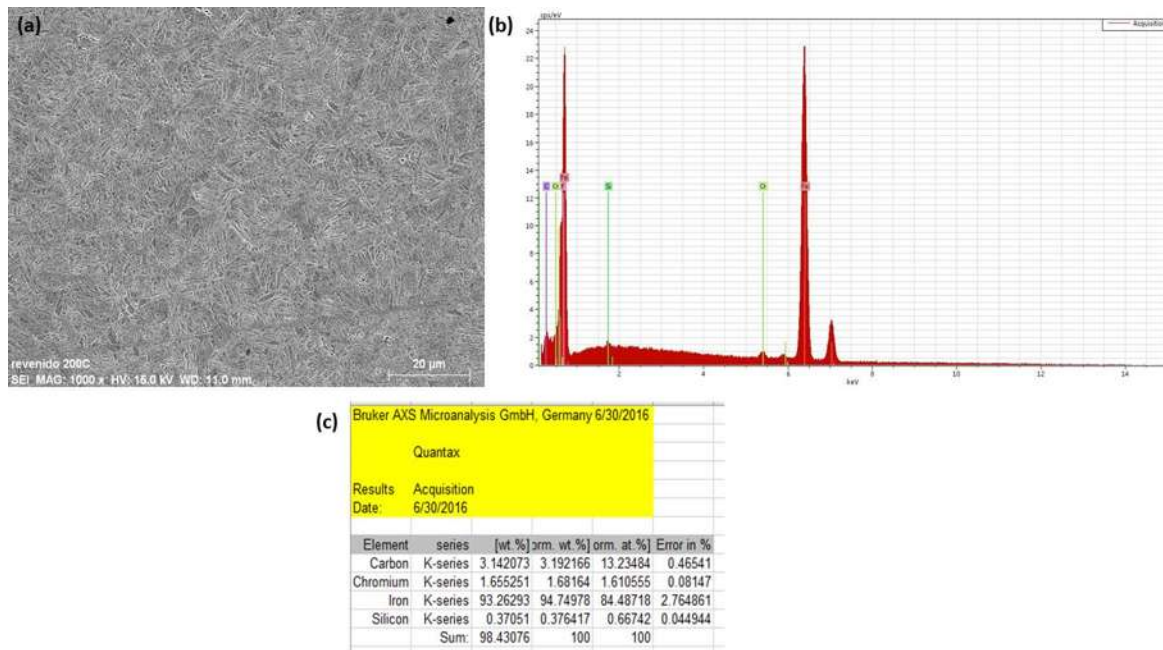


Figura 4.13. Acero revenido a 200 °C. (a) Micrografía del acero tomada mediante microscopía electrónica de barrido, (b) espectro de energía dispersiva y (c) resultados de la cuantificación de los elementos.

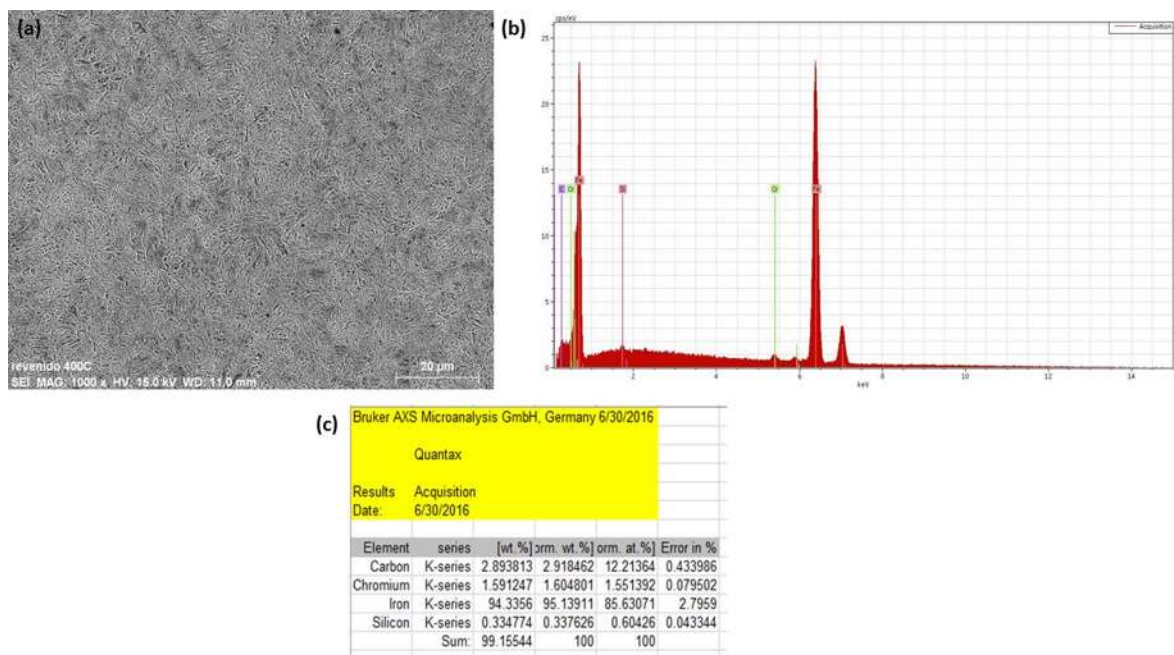


Figura 4.14. Acero revenido a 400 °C. (a) Micrografía del acero tomada mediante microscopía electrónica de barrido, (b) espectro de energía dispersiva y (c) resultados de la cuantificación de los elementos.

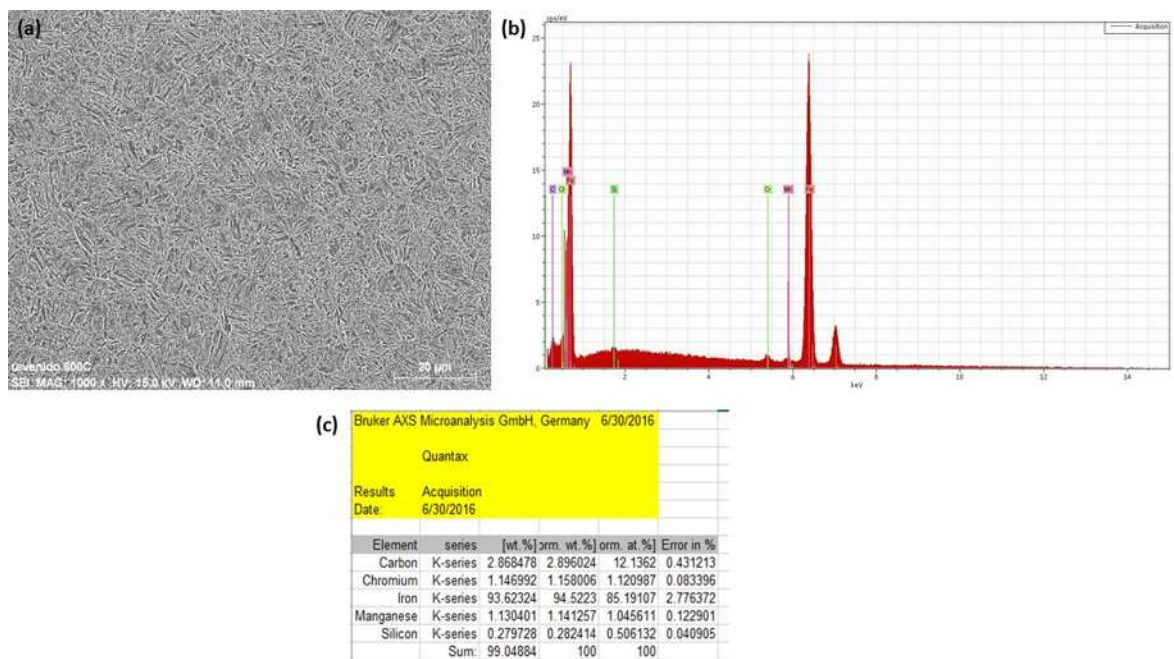


Figura 4.15. Acero revenido a 600 °C. (a) Micrografía del acero tomada mediante microscopía electrónica de barrido, (b) espectro de energía dispersiva y (c) resultados de la cuantificación de los elementos.

La figura 4.16 muestra una imagen de microscopía óptica de los aceros nitrurados a) normalizado, b) templado, c) revenido a 200°C, d) revenido a 400°C y e) revenido a 600°C, respectivamente. Es posible apreciar que en las imágenes 4.16 a), b) y e) no se observa la formación de una capa compacta y homogénea de nitruros de hierro. Esto fue debido que al nitrurar las muestras el nitrógeno quedó disuelto mayormente en la ferrita, y no alcanzó a formar nitruros de hierro o con los elementos de aleación en la superficie del material, debido probablemente a que la concentración de N y la temperatura de nitruración fue muy baja ocasionando que no se formara una capa compuesta, que aunque se observa la formación de una capa sobre la superficie del acero, esta no es de nitruros de hierro, sino una mezcla de fases de la matriz y de nitruros de hierro. A diferencia de las imágenes 4.16 c) y d) donde se observa la formación de una capa compacta y homogénea de los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ -Fe₄N, libre de poros, con un espesor aproximado de 2 μ m de espesor, observándose con más claridad en la imagen 4.16 (d).

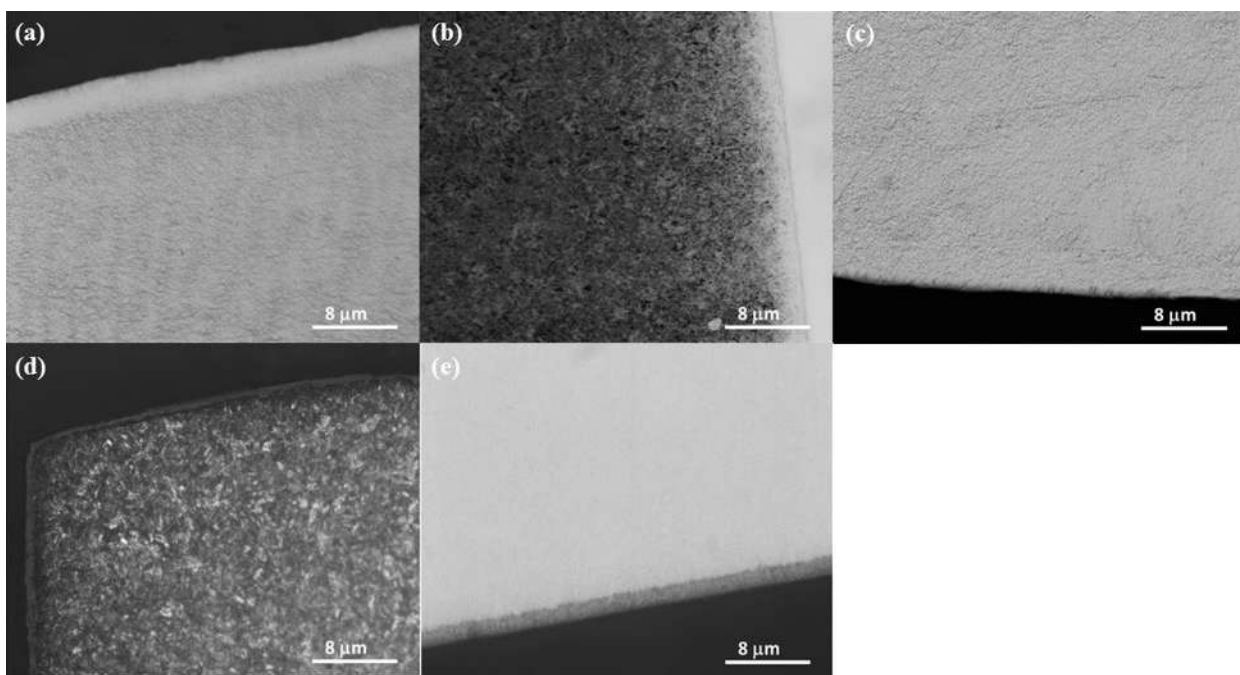


Figura 4.16. Imágenes de microscopía óptica de los aceros nitrurados. a) normalizado, b) templado, c) revenido a 200 °C, d) revenido a 400 °C, e) revenido a 600 °C, respectivamente

En general los difractogramas de rayos X, muestran la evolución microestructural de la formación de los nitruros ϵ - Fe_{2-3}N y γ' - Fe_4N sobre la superficie del acero.

El comportamiento observado en los difractogramas muestra que el acero sufrirá cambios en su comportamiento mecánico como desgaste, fricción y corrosión debido al cambio en la microestructura. Sin embargo, no se observa la presencia de alguna otra fase cristalina diferente a los nitruros de hierro ϵ - Fe_{2-3}N y γ' - Fe_4N sobre la superficie del acero que nos pudiera ocasionar un efecto negativo en sus propiedades finales.

En las imágenes mostradas de las muestras nitruradas analizadas por microscopía óptica, se puede observar la presencia de una capa nitrurada compacta y homogénea de espesor constante, no se alcanza a diferenciar las fases presentes en la capa compacta, debido a que la capa no es atacada por el reactivo del nital. Bajo esta capa se encuentra la zona de difusión, no se observan con claridad imágenes de los nitruros formados en la zona de difusión, debido probablemente a que el N está en solución sólida, o que los nitruros formados son muy pequeños y no se alcanzan a resolver mediante estas técnicas de caracterización.

Se observó que el espesor de la capa nitrurada aumentó muy poco con el tiempo de nitruración, al incrementar el tiempo no se observa un aumento considerable, como el observado en nitruración gaseosa [37], donde se observa un crecimiento parabólico de la capa nitrurada con respecto al tiempo, que en este caso pudo ser debido a que durante la nitruración por plasma y al estar bombardeando constantemente la superficie con iones, provocaron una pulverización continua de la superficie evitando un crecimiento en el espesor de la capa nitrurada, provocando también que observáramos un decremento de la fase ϵ - Fe_{2-3}N y un aumento de la fase γ' - Fe_4N mostrada en los difractogramas de Rayos-X. Este comportamiento y resultados son congruentes y similares a los obtenidos por varios autores que realizaron nitruraciones iónicas por plasma en aleaciones ferrosas [2,6].

4.1.4. Potencial termoeléctrico (PTE).

El potencial termoeléctrico es una técnica no destructiva que sirve para caracterizar micro estructuralmente distintos compuestos, en este caso, se puede observar que hay un aumento en el PTE debido a las fases y nitruros que se forman en la superficie después del tratamiento de nitruración.

La técnica es sensible a cambios en la textura del material y con la realización del ensayo se confirma la formación de los nitruros ϵ y γ' en la superficie del material (acero AISI 4140).

Los resultados muestran un cambio de signo en el PTE entre las piezas nitruradas y sin nitrurar debido al propio PTE de los elementos con mayor presencia en el acero, Mn (.665% en peso), C (.412 % en peso), Cr (1.15 % en peso), los cuales tienen un valor individual de $-3 \mu\text{V/K}$, $-45 \mu\text{V/K}$ y $0.3 \mu\text{V/k}$, respectivamente.

Los resultados de las mediciones y el cálculo del PTE absoluto se muestran en las tablas 4.1 y 4.2, mostrando los valores obtenidos para las piezas nitruradas y sin nitrurar respectivamente y la gráfica del PTE para todas las piezas se muestra en la figura 4.25.

Tabla 4.1. Valores de Potencial Termoeléctrico para las piezas nitruradas.

PIEZAS NITRURADAS			
TRATAMIENTO/LECTURA	PROMEDIO (μv)	DES. STD.	PTE ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)
NORMALIZADO	-56.85	9.43	5.89
TEMPLADO	-41.8	5.11	4.95
REVENIDO (200°C)	-42.35	6.06	4.98
REVENIDO (400°C)	-61	6.41	6.15
REVENIDO (600°C)	-65.75	3.70	6.44

Tabla 4.2. Valores de Potencial Termoeléctrico para las piezas sin nitrurar.

PIEZAS SIN NITRURAR			
TRATAMIENTO/LECTURA	PROMEDIO (μV)	DES. STD.	PTE ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)
NORMALIZADO	90.42	1.94	-3.29
TEMPLADO	66.82	11.40	-1.82
REVENIDO (200°C)	70.84	3.06	-2.07
REVENIDO (400°C)	58.44	4.71	-1.30
REVENIDO (600°C)	57.16	14.85	-1.22

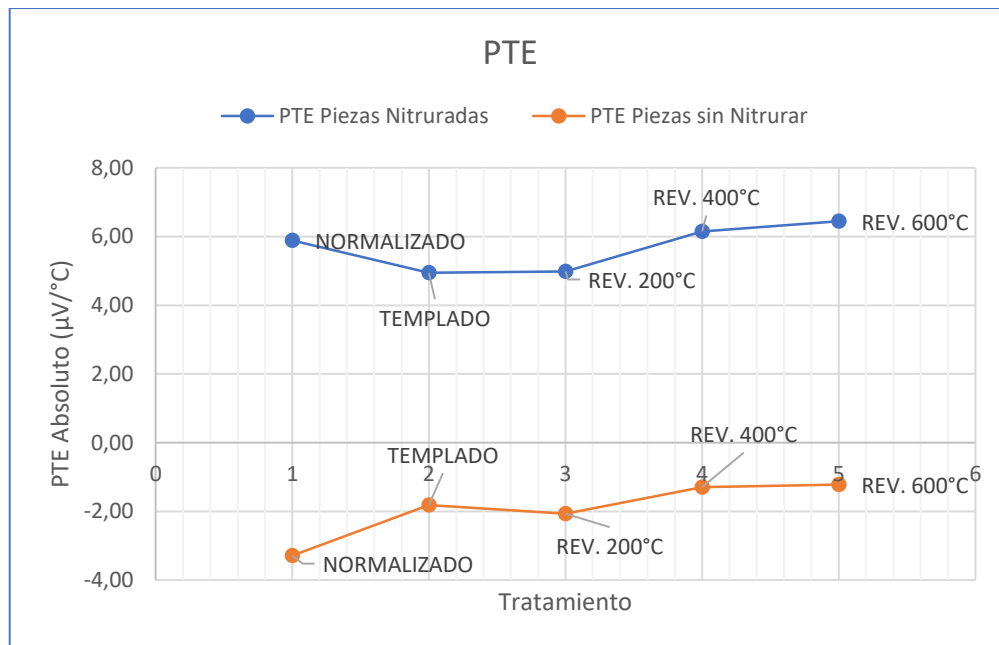


Fig. 4.17. Gráfica comparativa del PTE entre las piezas nitruradas y sin nitrurar.

Debido al proceso de nitruración y a la formación de nitruros, la textura de las probetas nitruradas cambió debido a la saturación de iones de nitrógeno, generando que los valores para el PTE absoluto fueran más elevados en comparación a las piezas sin nitrurar. Se puede observar un cambio de signo entre las piezas nitruradas y sin nitrurar, es decir, el PTE de las piezas sin nitrurar es menor que en las piezas nitruradas, sin embargo, se puede observar la misma tendencia. El rango de valores en el PTE absoluto aumentó, mientras que en las piezas sin nitrurar fue de -3.29 a -1.22 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ en las piezas nitruradas el rango fue de 4.95 a 6.44 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ con una diferencia de 2.07 y 1.49 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ respectivamente.

4.2. Caracterización Mecánica.

4.2.1 Desgaste CGM (Callote-Grinding Method).

En este ensayo, el volumen (V_c) de la huella o “calota” en la muestra puede relacionarse directamente con el producto de la fuerza normal N y la distancia de deslizamiento S . El análisis de la regresión lineal resulta en el coeficiente de determinación R^2 y en la pendiente de la recta, la cual, es el coeficiente específico de desgaste K_c de una muestra determinada.

Las figuras 4.18 a 4.22, muestran las gráficas del volumen de desgaste (V_c) de las muestras nitruradas y no nitruradas, contra el producto de la fuerza normal ejercida por la bola (N) y la distancia de deslizamiento (S), (este valor se representará como $S*N$ en las gráficas) [38, 39].

Se puede observar que los volúmenes de desgaste son mayores para los aceros no nitrurados (color naranja), mientras que para los aceros nitrurados (azul), se muestran valores de volumen de desgaste menores y una pendiente de recta menor. El coeficiente específico de desgaste (k_c) es igual a la pendiente de la recta obtenida con las mediciones del volumen de huella (V_c), por lo tanto, mientras menor sea la pendiente, mayor será la resistencia al desgaste del material.

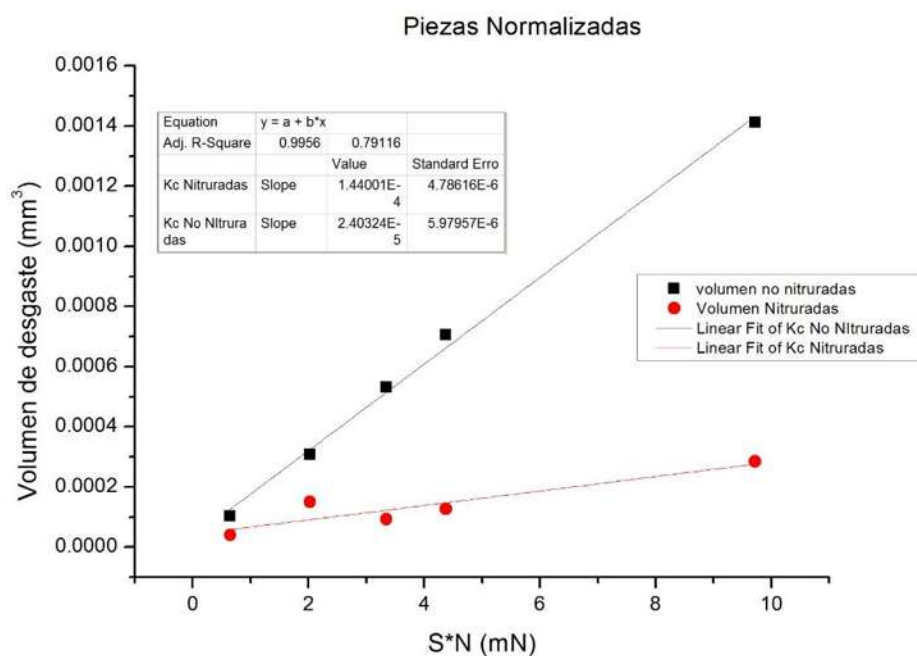


Fig. 4.18. Gráfica comparativa entre los coeficientes específicos de desgaste (K_c) de las piezas Normalizadas, nitruradas y no nitruradas.

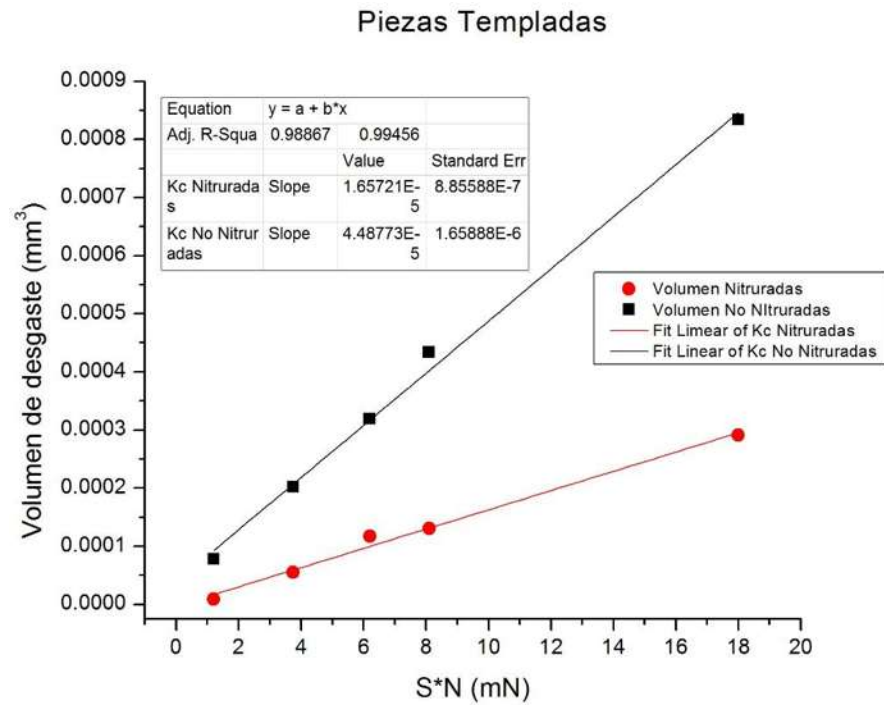


Fig. 4.19. Gráfica comparativa entre los coeficientes específicos de desgaste (Kc) de las piezas Templadas, nitruadas y no nitruadas.

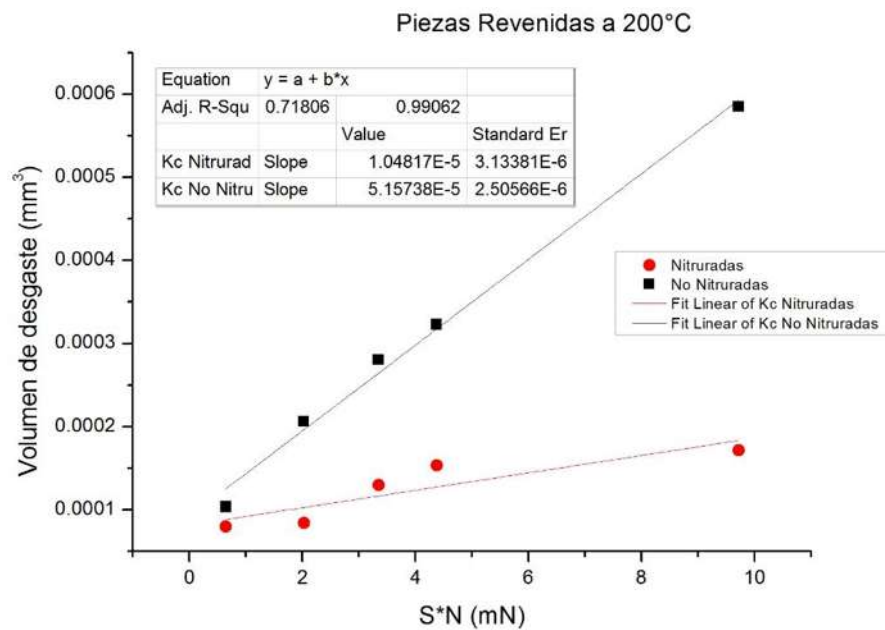


Fig. 4.20. Gráfica comparativa entre los coeficientes específicos de desgaste (Kc) de las piezas Revenidas a 200°C, nitruadas y no nitruadas.

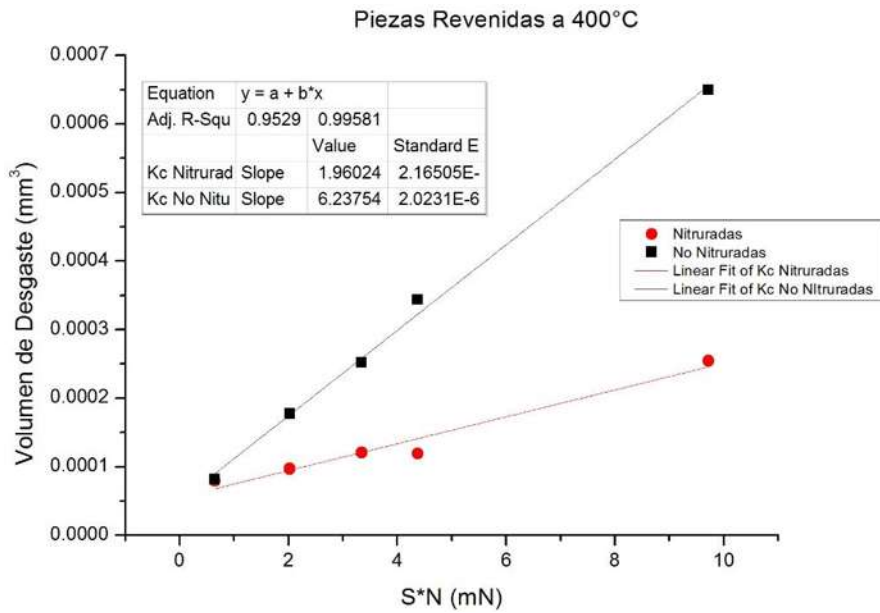


Fig. 4.21. Gráfica comparativa entre los coeficientes específicos de desgaste (Kc) de las piezas Revenidas a 400°C, nitruradas y no nitruradas.

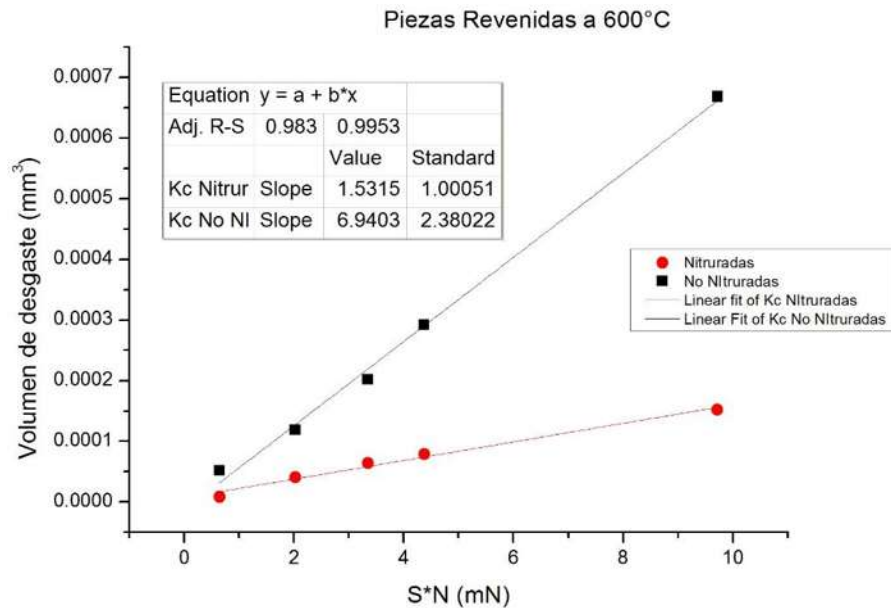


Fig. 4.22. Gráfica comparativa entre los coeficientes específicos de desgaste (Kc) de las piezas Revenidas a 600°C, nitruradas y no nitruradas.

La figura 4.23, muestra una gráfica del volumen de desgaste (en mm^3) contra el tratamiento térmico realizado, comparando los aceros nitrurados y los no nitrurados. En este gráfico se puede observar que la muestra normalizada sin nitrurar que tiene una estructura inicial de Fe- α presenta el mayor volumen de desgaste con un valor de 0.000144 mm^3 , seguido de la muestra que presenta una estructura de martensita revenida a 600°C , 400°C y 200°C respectivamente, y finalmente la que presentó menos volumen de desgaste de las muestras no nitruradas fue la muestra templada cuya estructura es la martensita con un valor de 0.0000448 mm^3 . Este comportamiento fue debido al tipo de microestructura inicial que presentan los aceros, ya que el Fe- α del acero normalizado es una estructura muy dúctil, la cual no presentó mucha oposición a ser desgastada. Por otra parte, la martensita que presentó el acero templado es una estructura dura con muchos defectos que presentó la mayor oposición a ser desgastada y a medida que el acero se sometía a un tratamiento de revenido a mayor temperatura, la martensita se iba haciendo menos dura y resistente y más dúctil, por lo que al ser revenida a 600°C presentó la menor oposición a ser desgastada. Por otra parte, se observa que el tratamiento de nitruración mejoró la resistencia al desgaste para cualquier condición microestructural del acero, observándose que el menor volumen de desgaste se presentó en el acero revenido a 400°C con un valor de 0.00000196 mm^3 , donde se presentó la mayor cantidad de formación de nitruros $\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ y $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$, seguido del acero revenido a 200°C donde se presentó la segunda mayor formación de estos nitruros en la superficie de acero con un valor de 0.0000104 mm^3 . Observándose además que en las muestras donde se observó menor presencia de estos nitruros se incrementó el volumen de desgaste como fue en el caso de la muestra normalizada, templada y revenida a 600°C con valores de 0.000024 , 0.0000165 y 0.0000153 mm^3 respectivamente. Esto indica que la nitruración es un tratamiento superficial que mejora la condición del desgaste en aceros AISI 4140.

Este comportamiento es evidenciado en la figura 4.24, donde se observan las huellas de desgaste producidas por el ensayo. Las figuras 4.24 (a-e), corresponden a los aceros no nitrurados en condición de normalizado, revenido a 600°C , 400°C , 200°C respectivamente y al acero templado. Las figuras 4.24 (f-j) corresponden a los aceros nitrurados en condición de normalizado, templado, revenido a 600°C , 200°C y 400°C respectivamente.

La figura 4.25 muestra un gráfico, donde están graficados los diámetros de las huellas en función del tratamiento térmico para los aceros no nitrurados y nitrurados. El diámetro de la huella más

grande fue la formada en el acero normalizado sin nitrurar con un valor de $\sim 1000 \mu\text{m}$ y el menor diámetro de la huella se presentó en el acero revenido a 400°C y nitrurado con un valor de $\sim 300 \mu\text{m}$, donde se formaron la mayor cantidad de nitruros $\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ y $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ sobre la superficie del acero. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en las figuras 4.18-4.22, demostrando que la nitruración por plasma mejora las propiedades al desgaste de los aceros estudiados.

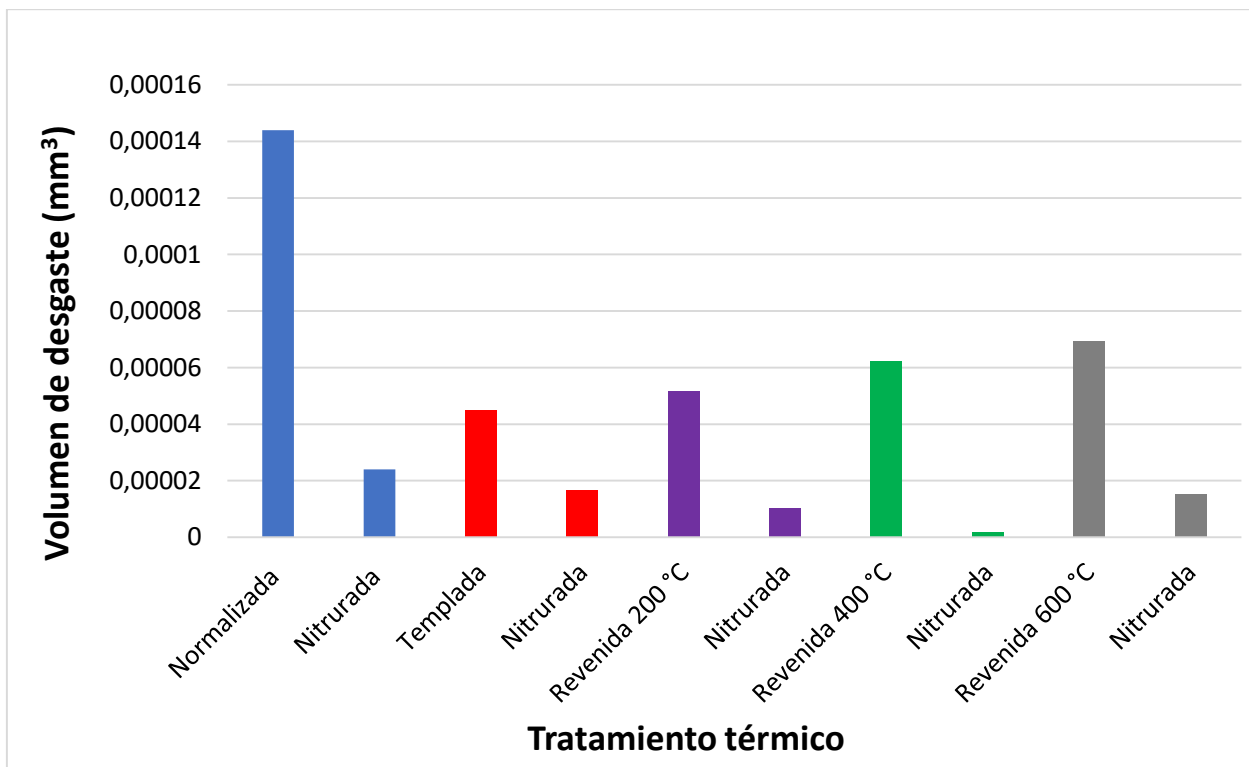


Figura 4.23. Gráfica de volumen de desgaste contra el tratamiento térmico de aceros no nitrurados y nitrurados

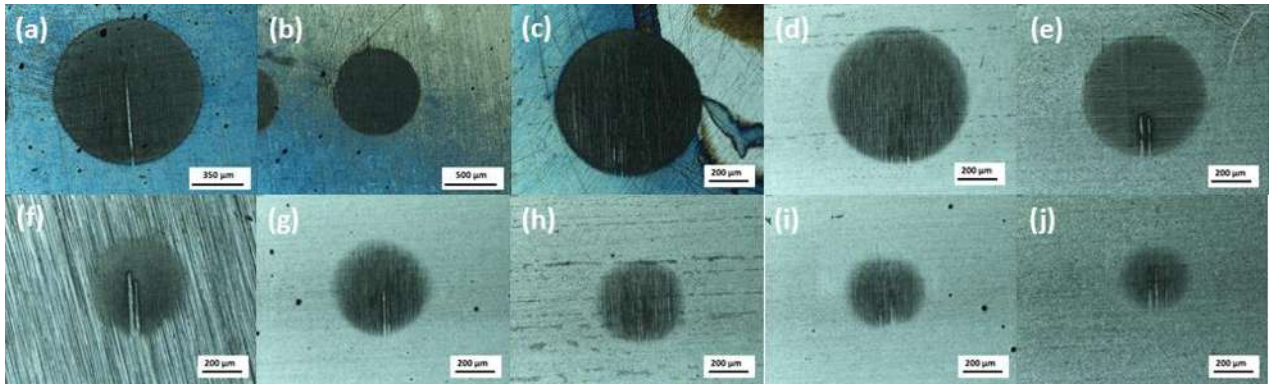


Figura 4.24. Huellas de desgaste producidas en aceros AISI 4140. Sin nitrurar (a-e), Nitrurados (f-j). a) Normalizado, b) revenido 600 °C, c) revenido 400 °C, d) revenido 200 °C, e) templado, f) Normalizado, g) templado, h) revenido 600 °C, i) revenido 200 °C y j) revenido 400 °C.

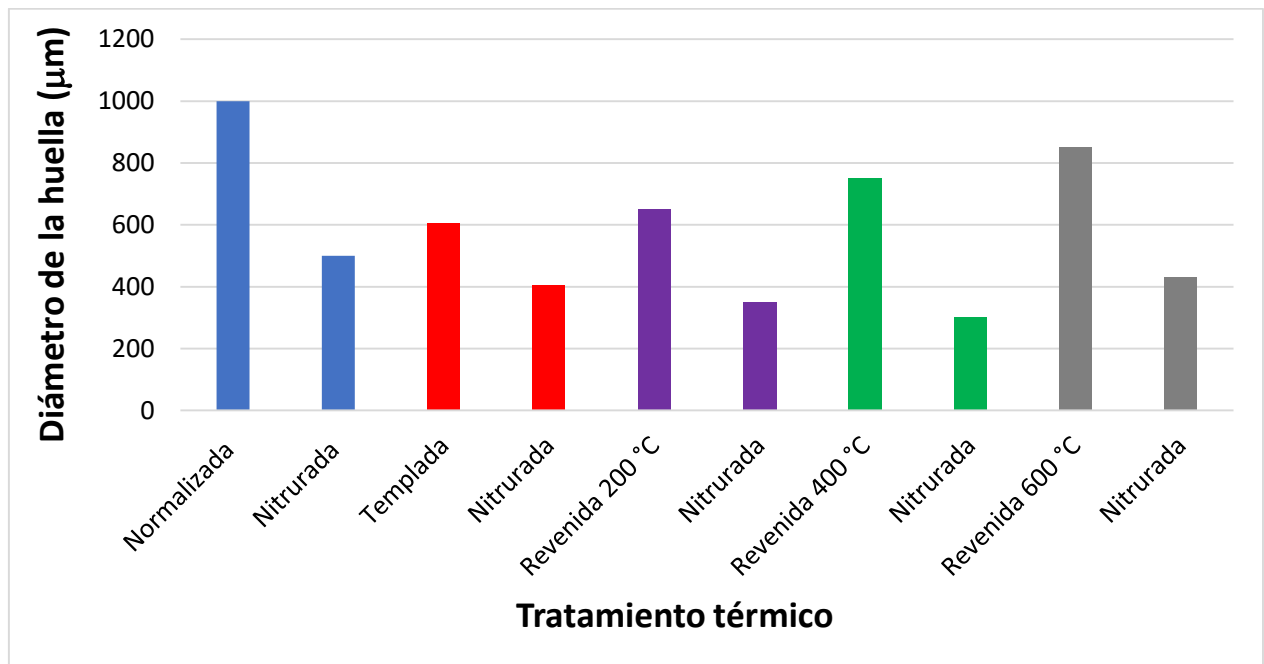


Figura 4.25. Gráfico del diámetro de la huella de desgaste contra el tipo de tratamiento térmico realizado.

4.2.2. Microdureza.

La tabla 4.3 muestra el resumen de los valores obtenidos de la microdureza Vickers de los aceros sin nitrurar y nitrurados en base a un promedio de 10 indentaciones realizadas a cada acero con su respectivo tratamiento térmico sin y con nitruración. Es posible observar que la microdureza superficial de la pieza normalizada antes y después del tratamiento de nitruración, sufrió un incremento de aproximadamente 65% debido a la formación de los nitruros de ϵ -Fe₂₋₃N y γ -Fe₄N. La microdureza del acero templado y nitrurado disminuyó en poco su valor en comparación con la del acero solamente templado, esto pudo ser debido a que el acero se calentó a una temperatura de 400 °C al ser nitrurado, disminuyendo su dureza final.

La microdureza superficial de las piezas revenidas a 200°C y 400°C antes y después del tratamiento de nitruración tuvieron un incremento de aproximadamente 7% para el caso de revenido a 200°C y de 35% para el caso de revenido a 400°C; debido a que el acero revenido a temperatura más alta se encuentra más relajado y el nitrógeno tiene mayor oportunidad de difundir en el material base, generando la formación de los nitruros causando el incremento en la microdureza.

El valor de la microdureza superficial de la pieza revenida a 600°C aumento al ser nitrurado, aunque no se formaron gran cantidad de nitruros su dureza es mantenida por la presencia de la fase martensita revenida.

Tabla 4.3. Valores de microdureza de las muestras antes y después de la nitruración.

PIEZAS SIN NITRURAR					PIEZAS NITRURADAS				
	MATERIAL	HV	HRC	DESV. EST.		MATERIAL	HV	HRC	DESV. EST.
1	Normalizada	271.90	25.82	16.96	1	Normalizada	447.35	45.11	6.55
2	Templada	702.86	60.27	8.38	2	Templada	671.00	58.73	47.85
3	rev 200	706.47	60.41	12.93	3	rev 200	751.48	62.16	40.34
4	rev 400	574.94	53.85	17.64	4	rev 400	780.56	63.21	47.73
5	rev 600	387.81	39.58	11.04	5	rev 600	572.52	53.60	44.71

Lo descrito anteriormente, se puede apreciar de diferente forma en la figura 4.26, en la que se muestra una gráfica comparativa que define de manera más clara la evolución de la microdureza entre las piezas nitruradas y sin nitrurar y los diferentes tratamientos térmicos.

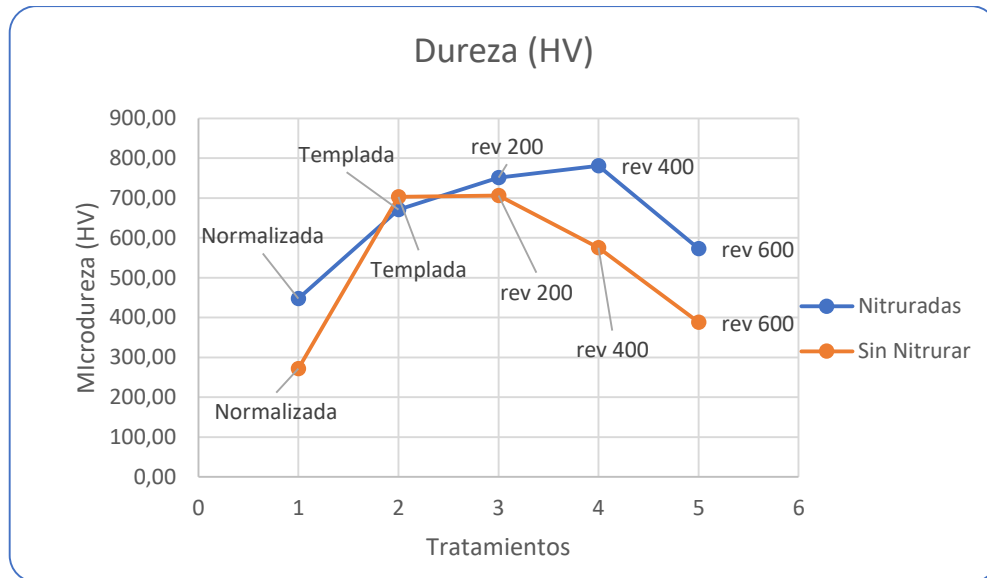


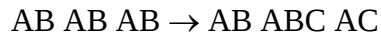
Fig. 4.26. Gráfica comparativa entre la microdureza de las piezas antes y después de la nitruración.

El comportamiento de los Difractogramas de Rayos X obtenidos y mostrados secuencialmente en este trabajo, indican que existe un tamaño pequeño de los cristales de los nitruros formados, lo que ocasionaría un incremento en las propiedades mecánicas haciéndolo más resistente, debido a que al ser pequeños impedirán mayormente el movimiento de las dislocaciones, caso contrario se obtendría si fueran grandes y gruesos debido a que no serían coherentes con la matriz decrementando sus propiedades mecánicas, estos resultados son congruentes con lo obtenido por microdureza Vickers. Se observó que al aumentar la temperatura de nitruración se obtiene un endurecimiento mayor por la generación de una gran cantidad de nitruros, que, aunque no se observa un engrosamiento de la capa nitrurada por efecto del incremento de la temperatura, si se observa la formación de una capa cada vez más compacta y resistente como se observó en los resultados de microscopía óptica. Es necesario realizar experimentaciones aumentando la temperatura y tiempo de nitruración para estudiar con más profundidad este fenómeno.

4.2.2.1 Transformación ε -Fe₂₋₃N $\rightarrow$ γ' -Fe₄N

De acuerdo a la evolución de la fase ($\varepsilon + \gamma'$) $\rightarrow$ γ' debido a la transformación de ($\varepsilon \rightarrow \gamma'$), D. H. Jack y K. H. Jack, [40] opinan que puede ser el resultado de la difusión del carbono fuera del acero durante la nitruración, permitiendo la descaburización de la superficie del acero ocasionando la desestabilización de la fase ε .

La relación de orientación $\{111\}\gamma' - \text{Fe}_4\text{N} \parallel \{0001\}\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$, $\langle 110 \rangle \gamma' - \text{Fe}_4\text{N} \parallel \langle 1120 \rangle \varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$, proporciona la condición cristalográfica para la transformación $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N} \rightarrow \varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N} + \gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$. Cuando $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ tiene un contenido más amplio de nitrógeno, $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ debe precipitar en $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ [41, 42]. Las fases $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ y $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ son estructuras con alto grado de empaquetamiento. De esta manera, los precipitados de $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ se pueden formar únicamente por deslizamiento de planos (0001) $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ y la difusión simultánea de nitrógeno como



Para esta investigación, se observó por difracción de rayos X la formación de una capa de inicial del nitruro de $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$, en la superficie de las muestras debido a que se alcanzó las concentraciones de nitrógeno atómico en el dominio de la solubilidad del nitruro, y al incrementar la temperatura de nitruración se observó que la intensidad de los picos de la fase $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ y la intensidad de los picos de la fase $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ crecían, presentándose un comportamiento de una transformación $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N} \rightarrow \gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$, lo cual en nuestro caso no se evidenció del todo, debido a las bajas temperaturas de nitruración utilizadas. Es importante tener cuidado de no crecer en demasía estos precipitados ya que con tiempos muy largos de nitruración estos precipitados incrementarán su tamaño y grosor, ocasionando una baja densidad de nitruros disminuyendo la dureza superficial caso contrario al existir precipitados muy finos serán más efectivos para obstruir el movimiento de las dislocaciones y producirán un máximo incremento en la dureza y resistencia del material.

Para finalizar, se puede decir que la hipótesis planteada al inicio de la investigación fue resuelta de manera satisfactoria, ya que al material base (acero AISI 4140) al ser sometido al proceso de nitruración, se le formaron las fases compactas de nitruros ε y γ' esperadas, mismas que se mostraron satisfactoriamente mediante la difracción de rayos X y mediante el cálculo del PTE, generando el incremento en la resistencia al desgaste y la microdureza.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

1. La nitruración por plasma permitió la formación de los nitruros de hierro $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ y $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ sobre la superficie del acero AISI 4140, cuyas fases fueron identificadas por difracción de Rayos X.
2. El espesor de la capa nitrurada formada mediante nitruración por plasma no sigue una ley parabólica con el tiempo de tratamiento.
3. Los resultados de difracción de rayos x demostraron que en la muestra revenida a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y nitrurada se generó la mayor cantidad de nitruros de hierro $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ y $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$, resultando en una mayor dureza del material.
4. A pesar de que no hubo la completa formación de nitruros de hierro $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ y $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ sobre la superficie del material los resultados de microdureza obtenidos de los aceros no nitrurados y nitrurados están de acuerdo a lo obtenido por otros autores, lo que indica que el tratamiento utilizado ofrece una gran ventaja en comparación con los utilizados por otros investigadores, ya que permite una gran difusión de átomos de nitrógeno en la superficie del material reduciendo los tiempos de nitruración.
5. Los resultados de este trabajo permitieron evidenciar que se puede formar sobre la superficie del acero una solo fase de nitruros o varias fases al mismo tiempo, dependiendo de la modificación de una variable que en este caso fue la temperatura, lo que permitiría obtener diferentes propiedades mecánicas, tribológicas y a la corrosión en un mismo acero y poderse usar para diferentes aplicaciones.
6. Una de las principales variables importantes en el tratamiento de nitruración es la temperatura, por lo que, aunque se obtuvieron valores equiparables a una nitruración completa, se debe de incrementar la temperatura para aumentar las propiedades mecánicas, tribológicas y corrosivas en el acero utilizado.
7. El desgaste en los aceros no nitrurados en general fue tres veces más rápido que en los aceros nitrurados.
8. El acero que presentó menor desgaste fue el acero nitrurado templado y revenido a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, esto es atribuido a la formación en mayor cantidad de nitruros de $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ y $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$.

9. Los aceros nitrurados presentaron un menor diámetro y menor profundidad de huella sobre su superficie en comparación con los aceros no nitrurados, indicando que el tratamiento de nitruración es benéfico para reducir la resistencia al desgaste.
10. Este trabajo muestra que la nitruración por plasma puede ser utilizada con éxito para mejorar la resistencia al desgaste del acero AISI 4140 en función de que se apliquen los parámetros óptimos de nitruración.
11. Se determinó que utilizando un control adecuado de las condiciones del plasma como tiempo, temperatura y mezcla de gases juegan un papel importante en la formación de la capa compuesta, estructura y resistencia al desgaste.
12. La técnica de PTE es sensible a los cambios en la textura del material.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wu J, Liu H, Ye X, et al (2015) Enhancement of corrosion resistance for plasma nitrided AISI 4140 steel by plain air plasma post-oxidizing. *J Alloys Compd* 632:397–401
2. Brühl SP, Cabo A, Walter T, Prieto G (2016) Tribological behaviour of nitrided and nitrocarburized carbon steel used to produce engine parts. *Ind Lubr Technol* 68:125–133 . doi: 10.1108/ILT-07-2015-0101
3. Jack KH (1952) The iron–nitrogen system: the crystal structures of ϵ -phase iron nitrides. *Acta Crystallogr* 5:404–411 . doi: 10.1107/S0365110X52001258
4. Epstein S, Cross HC, Groesbeck EC, Wymore IJ (1929) Observations on the iron-nitrogen system. *Bur Stand J Res* 3:1005 . doi: 10.6028/jres.003.052
5. Fry A (1932) The theory and practice of nitrogen case-hardening. *J Iron Steel Inst* 191–213
6. Seybolt AU (1969) Some observations on the metallurgy of ion nitriding. *Trans Met Soc AIME* 245:769–778
7. Castro G (2007) Influencia del tiempo de nitruración en baño de sales en el comportamiento tribológico de una cerode herramientas AISI H13 (·) Influence of the salt-bath nitriding tim. 43:405–413
8. Dingremont N, Bergmann E, Hans M, Collignon P (1995) Comparison of the corrosion resistance of different steel grades nitrided, coated and duplex treated. *Surf Coatings Technol* 76–77:218–224 . doi: 10.1016/0257-8972(95)02578-2
9. Xie Y, Song F (2016) Preparation and capacitance performance of nitrided lithium titanate nanoarrays. *Ceram Int* 42:9717–9727
10. Ahmed S, Chakrabarty D, Bhowmik S, et al (2015) Epoxy–novolac interpenetrating network adhesive for bonding of plasma-nitrided titanium. *J Adhes Sci Technol* 29:1446–1464
11. Tang Q, Chen J, Andrea V (2015) Tribological Behaviors of Carbon Fiber–Reinforced PEEK Sliding on Ion-Nitrided 2Cr13 Steel Lubricated with Tap Water. *Tribol Trans*

58:691–697

12. Kim J, Lee WJ, Park HW (2016) Mechanical properties and corrosion behavior of the nitriding surface layer of Ti6Al7Nb using large pulsed electron beam (LPEB). *J Alloys Compd* 679:138–148
13. Zhecheva A, Malinov S, Sha W (2006) Titanium alloys after surface gas nitriding. *Surf Coatings Technol* 201:2467–2474
14. Li H, Cui Z, Li Z, et al (2014) Surface modification by gas nitriding for improving cavitation erosion resistance of CP-Ti. *Appl Surf Sci* 298:164–170
15. Wilson JCA-B, Banfield S, Housden J, et al (2014) On the response of Ti–6Al–4V and Ti–6Al–7Nb alloys to a Nitron-100 treatment. *Surf Coatings Technol* 260:335–346
16. Borkar T, Nag S, Ren Y, et al (2014) Reactive spark plasma sintering (SPS) of nitride reinforced titanium alloy composites. *J Alloys Compd* 617:933–945
17. Uno Y, Okada A, Uemura K, et al (2007) A new polishing method of metal mold with large-area electron beam irradiation. *J Mater Process Technol* 187:77–80
18. Tibbetts GG (1974) Role of nitrogen atoms in ‘ion-nitriding’. *J Appl Phys* 45:5072–5073
19. Moisan M (1992) Microwave excited plasmas. Elsevier Amsterdam etc.
20. Falk L, Oseguera J, Ricard A, et al (1991) Effect of process parameters on the atomic nitrogen concentration as measured by chemiluminescence in a post-discharge nitriding reactor. *Mater Sci Eng A* 139:132–136
21. Romero V, Layeillon L, Oseguera J (1996) Modelling of concentration distributions of active species during plasma nitriding. *Surf Coatings Technol* 86:338–344
22. Thelning K-E (2013) Steel and its heat treatment. Butterworth-Heinemann
23. COLLIGNON P. Heat Treat. Met. 3 (1980), p. 67.pdf
24. Watkins TR, England RD, Klepser C, Jayaraman N (2000) Measurement and analysis of residual stress in ϵ -phase iron nitride layers as a function of depth. *Int Cent Diffraction* 31:38
25. Holmberg K, Matthews A, Ronkainen H (1998) Coatings tribology—contact mechanisms

and surface design. Tribol Int 31:107–120

26. Meletis EI, Erdemir A, Fenske GR (1995) Tribological characteristics of DLC films and duplex plasma nitriding/DLC coating treatments. Surf Coatings Technol 73:39–45
27. Chats B, Reportero F, Universal E (2018) Tratamiento superficial asistido por plasma, una alternativa limpia a los procesos de recubrimiento electrolítico. 2012–2014
28. Email S (2018) Search Products / Services Send Email Looking for Digital Pirani Gauge ? Send it Now ! 1–2
29. Graduación TDETO, La PDE, Andrade J (2015) Universidad de guayaquil. 1–36
30. Carreon H (2006) Thermoelectric non-destructive texture characterization in Ti-6Al-4V. NDT E Int 39:433–440 . doi: 10.1016/j.ndteint.2006.01.001
31. De PORM, No C, Nanoparticulas DDE, et al Universidad michoacana de san nicolás de hidalgo instituto de investigaciones metalúrgicas
32. Vaz F, Ferreira J, Ribeiro E, et al (2005) Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films. Surf Coatings Technol 191:317–323 . doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.01.033
33. Kauffmann F, Ji B, Dehm G, et al (2005) A quantitative study of the hardness of a superhard nanocrystalline titanium nitride/silicon nitride coating. Scr Mater 52:1269–1274 . doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.02.024
34. Flores M (2005) Caracterización Microestructural de un Acero AISI 4140 Nitrurado por Post-Descarga Microondas , con Aplicación de Técnicas de Simulación Molecular
35. Mercado-solis RD, Mata-maldonado JG, Quinones-salinas MA (2017) Micro-Scale Abrasive Wear Testing of CrN Duplex PVD Coating on Pre-Nitrided Tool Steel. 1:1–11
36. Ramalho A (2008) A geometrical model to predict the wear evolution of coated surfaces. Wear 264:775–780 . doi: 10.1016/j.wear.2006.12.076
37. Sun J, Tong WP, Zhang H, et al (2016) Enhanced strength and plasticity of gas nitrided iron by surface mechanical attrition pretreatment. Surf Coatings Technol 286:279–284 . doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.047

38. Gant AJ, Gee MG (2011) A review of micro-scale abrasion testing. *J Phys D Appl Phys* 44: . doi: 10.1088/0022-3727/44/7/073001
39. M.A. Q-S, R.D. M-S (2015) Comparative study of three methods for measuring thickness of PVD hard coatings. *Int J Surf Sci Eng* 9:493–509 . doi: 10.1504/IJSURFSE.2015.072831
40. Jack DH, Jack KH (1973) Invited review: carbides and nitrides in steel. *Mater Sci Eng* 11:1–27
41. El Hajjaji M, Foos M, Michel H, Gantois M (1983) Durcissement par precipitation dans les carbonitrures de fer de type “epsilon.” *Scr Metall* 17:879–884
42. Handbook ASM (1992) Alloy phase diagrams. *ASM Int* 3:2–319