



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



PROGRAMA DE DOCTORADO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

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

Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

M.C. JESÚS VALDÉS RAMÍREZ

ASESOR:

DR. ARIOSTO MEDINA FLORES

CO ASESOR:

DR. JOSÉ SOLIS ROMERO

MORELIA MICHOACÁN, AGOSTO DE 2024.

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco la realización de este proyecto a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Instituto de Investigación de Metalurgia y Materiales, pero 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 por el apoyo incondicional en todo momento.

DEDICATORIA.

Dedico este proyecto de investigación a mi esposa Nadia Rodríguez y a mi hija Sofía Valdés, gracias por no dejarme caer, han sido y serán siempre mi más grande motivo e inspiración, las amo.

A mi mamá, Rosa María Ramírez, gracias por estar siempre a mi lado e impulsarme a continuar y hacer bien las cosas, por tener siempre las palabras que necesito escuchar.

A Jorge Alexis Torrijos, chaparrito, te llevo siempre en mi corazón, este logro también es tuyo.

A María Valdés, por su apoyo incondicional, por eliminar las fronteras y la distancia para estar siempre cerca y ayudarme a hacer fácil lo difícil. Te quiero mucho carnala.

Y a mi papá, Jesús A. Valdés López, gracias por inculcarme esta sed de trascendencia, espero que donde estés, te sientas orgulloso de mí.

Jesús Valdés Ramírez.

ÍNDICE.

AGRADECIMIENTOS.....	2
DEDICATORIA.....	2
RESUMEN.....	5
ABSTRACT.....	6
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1. Justificación.....	8
1.2. Objetivo General.....	9
1.3. Objetivos Específicos.....	9
1.4. Hipótesis.....	9
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	10
2.1. Antecedentes.....	10
2.2. Parámetros de nitruración.....	14
2.2.1 Mezcla de gases.....	14
2.2.2. Temperatura de la cámara.....	15
2.3. Ventajas y desventajas de la nitruración por plasma.....	15
2.4. Estructura de los nitruros de hierro.....	19
2.4.1. Nitruro γ' -Fe ₄ N _{1-x}	19
2.4.2. Nitruro ϵ -Fe ₂₋₃ N _{1-x}	20
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	22
3.1. Tratamientos Térmicos.....	22
3.2. Preparación de muestras para la nitruración.....	23
3.3. Tratamiento de Nitruración por Plasma.....	24
3.4. Caracterización Microestructural.....	24
3.4.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	24
3.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	25
3.5. Caracterización Mecánica.....	25
3.5.1. Microdureza Vickers.....	25
3.6. Caracterización Tribológica.....	26
3.6.1. Técnica Scratch.....	26
3.7. Corrosión.....	27
3.7.1. Pruebas electroquímicas.....	28

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	30
4.1. Difracción de Rayos X (DRX).	30
4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	33
4.2.1. Line Scan.	40
4.3. Microdureza Vickers.	43
4.4. Perfilometría y Scratch.	65
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.	73
INDICE DE FIGURAS.	76
INDICE DE TABLAS.	78
REFERENCIAS.	79

RESUMEN.

El uso de tratamientos superficiales abre las posibilidades para aumentar el rendimiento de las propiedades mecánicas de los materiales, así, el sustrato se puede diseñar para tener resistencia y tenacidad ya que en la superficie puede aplicarse una capa protectora responsable del incremento de la resistencia mecánica, tribológica y química sin modificar las propiedades originales del material base y con esto disminuir el uso de lubricantes, lo que representará un menor costo de operación.

El acero AISI 4140 es ampliamente utilizado para distintos elementos de mecanismos, debido al buen equilibrio entre sus propiedades mecánicas y precio. Durante décadas, se han aplicado tratamientos termoquímicos como la nitruración por plasma, para modificar la superficie de los aceros, aumentar sustancialmente la vida útil en términos de resistencia al desgaste y a la fatiga, reducir el coeficiente de fricción, incrementar la dureza superficial y mejorar la resistencia a la corrosión.

El material base utilizado (acero AISI 4140) fue sometido inicialmente a tratamientos térmicos de normalizado, templado y revenido. Posteriormente, las piezas fueron nitruradas a baja temperatura. Se realizó una caracterización mecánica, corrosiva, 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, ensayos potencia dinámicos, ensayos de desgaste Pin-on-Disk y Scratch.

El objetivo de este trabajo fue realizar tratamientos de nitruración a baja temperatura para minimizar los costos de producción de piezas nitruradas sin sacrificar sus beneficios. El trabajo realizado se puede dividir en dos etapas. La primera fue lograr capas nitruradas de varias micras de espesor sobre el acero 4140 y el segundo fue realizar una caracterización microestructural, mecánica, tribológica y corrosiva para comparar los resultados con aceros sin el tratamiento de nitruración. Los resultados muestran que las propiedades analizadas se relacionan con las características de la superficie.

PALABRAS CLAVE: Nitruración, superficie, microdureza, scratch, bajas temperaturas.

ABSTRACT.

The use of surface treatments opens up the possibilities to increase the performance of the mechanical properties of materials. Thus, the substrate can be designed to have resistance and toughness since a protective layer can be applied to the surface responsible for increasing the mechanical, tribological and chemical resistance without modifying the original properties of the base material and thus reducing the use of lubricants, which will represent a lower operating cost.

AISI 4140 steel is widely used for different elements of mechanisms, due to the good balance between its mechanical properties and price. For decades, thermochemical treatments such as plasma nitriding have been applied to modify the surface of steels, substantially increase the useful life in terms of wear and fatigue resistance, reduce the coefficient of friction, increase surface hardness and improve corrosion resistance.

The base material used (AISI 4140 steel) was initially subjected to normalizing, tempering and annealing heat treatments. Subsequently, the parts were nitrided at low temperature. A mechanical, corrosive, tribological and microstructural characterization was carried out using X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Vickers microhardness, potentiodynamic tests, pin-on-disk and scratch wear tests.

The objective of this work was to perform low-temperature nitriding treatments to minimize the production costs of nitrided parts without sacrificing their benefits. The work carried out can be divided into two stages. The first was to achieve nitrided layers of several microns thick on 4140 steel and the second was to perform a microstructural, mechanical, tribological and corrosive characterization to compare the results with steels without the nitriding treatment. The results show that the properties analyzed are related to the surface characteristics.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

La vida como la conocemos hoy en día es gracias a la gran cantidad de industrias que existen y que se han ido desarrollando a lo largo de los años, la mejora continua de los procesos de producción favorecen al consumidor final, ya que procesos más eficientes generan costos de producción más bajos, dichas industrias funcionan mediante componentes, mecanismos y máquinas que desempeñan trabajos con mayor precisión lo cual genera un proceso más eficiente, sin embargo, dichas máquinas sufren desgaste como cualquier componente y en ocasiones las reparaciones suelen ser incosteables o requieren mucho tiempo, tiempo en el cual un proceso se detiene. La superficie de los materiales en ingeniería es quizá la más importante, ya que sobre ella se generan las principales fallas debidas a calentamiento, fricción, desgaste, y fatiga. 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 de producción. En un sentido general, es posible otorgar protección de superficies a una amplia variedad de componentes ingenieriles contra daño tribológico, mecánico y corrosivo por medio de procesos termoquímicos superficiales tales como la nitruración por plasma, la cual, es un método que altera 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, donde 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 para 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.

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.

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.

Se utilizaron diferentes técnicas de caracterización microestructural (MO, MEB, XRD, EDS) y mecánica (Dureza Vickers), corrosiva (RPL e Impedancia) y tribológica (Scratch) para contribuir al conocimiento del comportamiento de las capas nitruradas con la última meta de reducir costos de producción e incrementar la vida útil del material base sin reducir las características funcionales.

1.2. Objetivo General.

Realizar tratamientos de nitruración a bajas temperaturas y evaluar la capa formada para determinar los parámetros que propicien procesos más eficientes teniendo en cuenta la relación costo/beneficio.

1.3. Objetivos Específicos.

1. Realizar tratamientos térmicos de normalizado, templado y revenido al material base previo a los tratamientos termoquímicos de nitruración.
2. Realizar distintos tratamientos de nitruración variando la temperatura, flujo de gases y el tiempo de permanencia dentro del reactor.
3. Evaluar la capa formada sobre la superficie del acero AISI 4140 mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) con Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)
4. Evaluar las propiedades mecánicas mediante ensayos de microdureza Vickers.
5. Evaluar las propiedades tribológicas mediante los análisis de Scratch
6. Evaluar la resistencia a la corrosión de los aceros sin tratamiento de nitruración y nitrurados

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 de este, 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 por plasma es un proceso ingenieril termoquímico superficial que envuelve la difusión de nitrógeno dentro de la superficie de un metal para crear una superficie endurecida [1-4]. Durante el tratamiento de nitruración la superficie del material está expuesta al nitrógeno, que al contacto con la muestra los átomos del nitrógeno son absorbidos de la superficie hacia el interior del material alcanzando un perfil de concentración de difusión y cuando la concentración en la superficie alcanza una concentración de equilibrio del nitruro se forma una capa continua de nitruros sobre la superficie. Durante la nitruración se forman diferentes capas de la superficie hacia el interior del material, llamadas capa compuesta en la superficie, zona de difusión por debajo y finalmente el material base, como se observa en la figura 2.1. La superficie expuesta a la nitruración generara dos capas distintas. La capa externa resistirá la carga cíclica más extrema, desgaste y ambientes corrosivos.

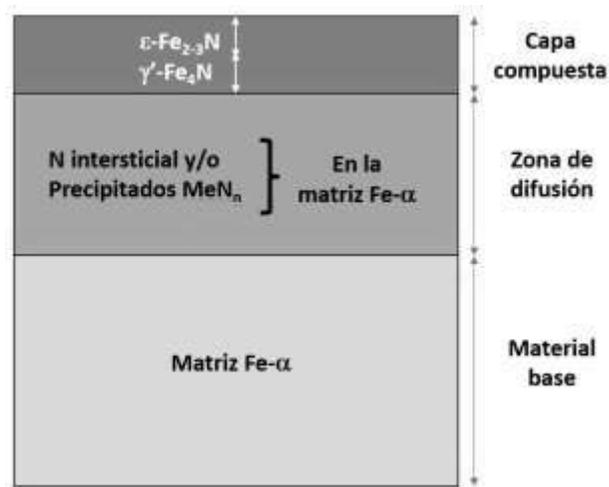


Figura 2.1. Ilustración esquemática de un acero nitrurado

El espesor de la capa compuesta o capa blanca depende fuertemente de la composición química. En el caso de aceros simples al carbón la capa compuesta es gruesa comparada con los aceros de aleación. La capa compuesta está formada por la fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ o $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ o de una fase dual (γ' -

Fe_4N o $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$). La formación de estos nitruros sobre la superficie del material depende de los parámetros experimentales usados durante el tratamiento de nitruración, como la temperatura, composición del gas y tiempo de nitruración. [5,6]

Una capa compuesta predominantemente de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ creará una superficie con buenas características al desgaste, pero con baja resistencia al impacto. La presencia de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ puede mejorar la resistencia al impacto de la capa. La zona de difusión se forma debajo de la capa compuesta y está formada principalmente por nitruros de los elementos de aleación. En contraste con la capa compuesta, el rol de la zona de difusión es crucial en el incremento de la resistencia a la fatiga y dureza del sustrato. [7-9]

El incremento de la dureza en aceros nitrurados es el resultado de la presencia y distribución de los nitruros con los elementos de aleación. La precipitación de esos nitruros en fronteras de grano y en planos específicos resulta en un incremento de la dureza de la capa de difusión. La nitruración es aplicable a una gran variedad de aceros tales como aceros al carbón, aceros de baja aleación, aceros para herramienta y aceros inoxidables. Sin embargo, la existencia de elementos formadores de nitruros (Al, Cr, V, W, Mo) es esencial para una alta eficiencia de nitruración. [4]

Chandler [10] nitruró aceros mediante nitruración líquida en un baño de sales fundidas que contenía cianuros o cianatos con temperatura entre 510 a 580 °C con una composición del baño de 60-70% de sales de sodio y 40-40% de sales de potasio. Encontrando que las propiedades de la capa nitrurada dependen de la razón cianuro a cianato y la cantidad existente de cianato en el baño.

Diversos autores [10,11] realizaron la nitruración gaseosa por dos métodos a una temperatura de nitruración de entre 500-565 °C y debajo de A_{c1} (la temperatura de formación de la austenita para aceros ferríticos).

Método de una sola etapa: En este procedimiento, la temperatura está entre 500-530 °C y la disociación de amonio es entre 15 y 30%. El espesor de la capa blanca obtenido fue casi de 0.05 mm resultando en una superficie frágil.

Método de dos etapas: Se lleva a cabo entre 500-510 °C por un tiempo de entre 15 a 20 h, posteriormente la temperatura se elevó a 550 °C por todo el tiempo restante del proceso. El grado de disociación del amonio es entre 65 y 85%. Una ventaja importante es que con este proceso se redujo el espesor de la capa compuesta. [9,12]

Chattopadhyay [13] realizó la nitruración por plasma. El plasma es formado por ionización de los átomos del gas por calentamiento, radiación o descarga eléctrica. De hecho, el plasma es un gas conductor que consiste en una proporción apreciable de partículas cargadas. En la nitruración por plasma, el nitrógeno elemental se introduce en la superficie de las piezas de trabajo por difusión dentro del material. La energía eléctrica de alto voltaje forma un plasma a través del cual los átomos de nitrógeno son acelerados para incidir sobre la pieza de trabajo. El bombardeo iónico calienta la pieza de trabajo, limpia la superficie y provee de nitrógeno activo. [10]

Cuando se aplican bajos voltajes, se produce una corriente eléctrica débil que se mantiene constante. Al aumentar el voltaje más allá de un valor especificado, la corriente eléctrica hace que los electrones de los átomos del gas dentro de la cámara de vacío salgan de la capa exterior de los electrones que circulan alrededor del núcleo del átomo, esos electrones son acelerados hacia el contra electrodo e impactan otros electrones y hacen que se aceleren en forma de cadena. Sin embargo, algunos electrones energéticos bombardean la superficie del ánodo y hacen que los electrones salgan de la superficie y colisionen con otros.

Como se observa en la figura 2.2, un aumento repentino en la densidad de corriente ocurre en la región llamada “descarga de Townsend”, además, se muestra el valor apropiado de voltaje y densidad de corriente para nitruración por plasma llamado “descarga luminosa”. Para este propósito, se debe de formar un brillo uniforme que seguirá la forma geométrica de la pieza de trabajo. Más allá de esta región, se puede producir un arco de descarga y provocar quemaduras y daño de la superficie del material. Por lo tanto, el voltaje aplicado para la nitruración por plasma se debe de seleccionar de esta región [3].

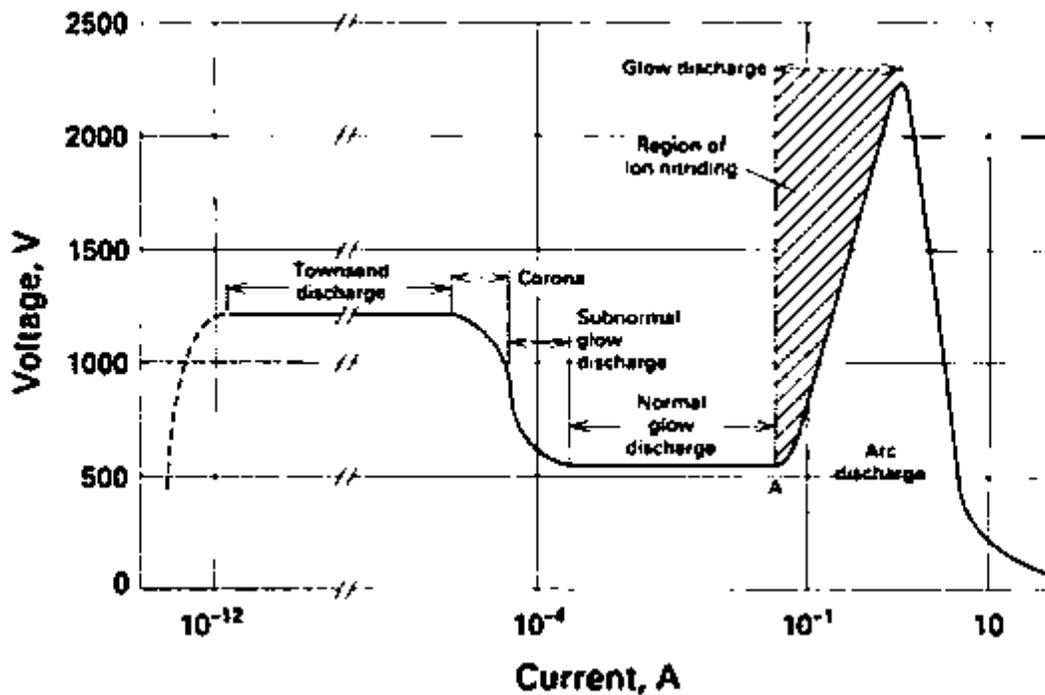


Figura 2.2. Gráfico de voltaje contra densidad de corriente para la formación de descarga en argón [14].

El mecanismo más aceptable para el endurecimiento por nitruración por plasma es el siguiente: en primer lugar, la interacción del nitrógeno atómico con la superficie resulta en la formación de FeN. Esta fase de nitruro es inestable y se transforma a los nitruros γ' -Fe₄N y/o ϵ -Fe_{2,3}N en la capa compuesta. Por otra parte, con la difusión de nitrógeno hacia el centro del material, se forma la capa de difusión.

Este proceso se muestra esquemáticamente en la figura 2.3 [14]. El proceso por plasma permite la difusión tanto en masa como en los límites de grano comparado a difusión solo en límites de grano en la nitruración por gas [13].

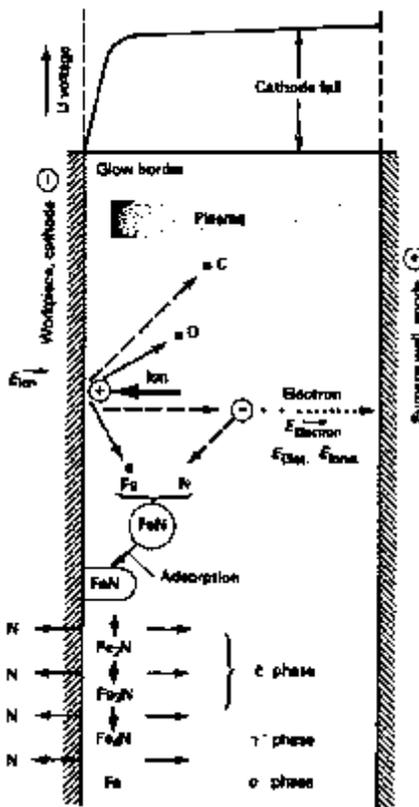


Figura 2.3. Mecanismo propuesto para la nitruración. [14]

2.2. Parámetros de nitruración.

Hay varios parámetros que influyen los procesos de nitruración por plasma. A continuación, se mencionan algunos de ellos.

2.2.1 Mezcla de gases.

La mezcla de gas usual usada para nitruración por plasma es 25 % N_2 + 75 % H_2 . Si la cantidad de nitrógeno aumenta a 50 % la velocidad de crecimiento se incrementa. Un incremento adicional en la cantidad de nitrógeno genera un engrosamiento de la capa compuesta [2]. Existen opiniones encontradas del rol del hidrógeno en los procesos de nitruración. Algunos autores mencionan que incrementan la velocidad de reacción, espesor de la zona nitrurada y densidad de las especies de

nitruración activas en el plasma. Por otra parte, algunos investigadores han concluido que el hidrógeno no tiene ningún efecto [15,16].

2.2.2. Temperatura de la cámara.

La temperatura en la nitruración por plasma juega un rol muy importante en la profundidad de nitruración y deberá estar en un rango de 300 a 580 °C. Para aceros aleados, la temperatura requerida es más baja que para los aceros al carbón. El tiempo, presión y potencia del plasma son otros parámetros que influyen las condiciones de la nitruración por plasma [2,17]

Como se muestra en la figura 2.4, las principales partes de un sistema de nitruración por plasma son una cámara de vacío, una fuente de poder y un sistema de gas con un panel de mezcla de gases y otros controles de flujos de masa.

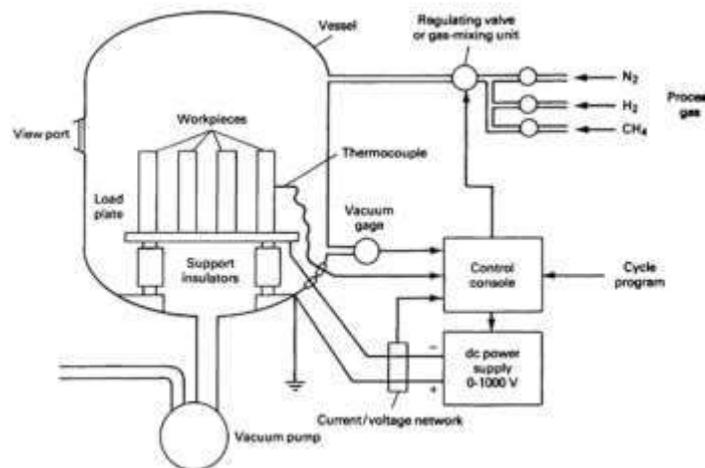


Figura 2.4. Componentes de sistema típico de nitruración por plasma. [11]

2.3. Ventajas y desventajas de la nitruración por plasma.

La nitruración por plasma tiene algunas ventajas comparadas con otros métodos. Algunas de ellas son:

- Disminución del tiempo de nitruración.

- Disminución de la distorsión y los cambios dimensionales.
- No necesita procesos de acabados finales.
- Disminución de los costos finales del proceso.
- Homogeneidad de la superficie y uniformidad de muestras con geometría compleja.
- Rápida cinética de reacción en la superficie.
- Posibilidad de remover las películas de óxido antes de la nitruración para acelerar la transferencia de masa del nitrógeno del plasma al componente. [18-20]
- Amigable con el medio ambiente.

A pesar de las notables ventajas mencionadas anteriormente, existen algunos problemas con el método de nitruración por plasma. Algunos de ellos son:

- Necesidad del manejo del proceso por una persona experta.
- Sobrecalentamiento de partes pequeñas. [21]

El acero 4140 es un acero de baja aleación, y se utiliza para la fabricación de engranes, piezas de cojinetes de transmisión, pernos, ejes en la industria automotriz, donde se requiere una combinación óptima de propiedades mecánicas con el costo más bajo posible [22]. Algunas de las propiedades mecánicas deseadas son una alta resistencia al desgaste, tenacidad, fatiga, alta resistencia tribológica y a la corrosión [23]. Para los componentes de un eje, la fractura a la fatiga constituye la principal fuente de falla en cargas cíclicas severas [24-27]. La mejora de estas propiedades se logra teniendo una configuración del material con una superficie dura y un centro suave.

Donde un gradiente de dureza de la superficie hacia el centro es ideal. Existen principalmente dos tipos de procesamiento para producir tales gradientes de dureza:

- Tratamiento de desgaste mecánico superficial (SMAT) [28], tratamiento mecánico de rolado superficial (SMRT) [29] y granallado (shot peening). [30]
- Tratamientos termoquímicos superficiales como carburización y nitruración. [31,32]

Debido a su bajo costo, las operaciones fáciles y que logren alcanzar gran profundidad de endurecimiento, los tratamientos termoquímicos superficiales como la nitruración que es un proceso de difusión controlada es más comúnmente utilizada para lograr altas calidades en engranes y formar altas durezas sobre la superficie controlando la temperatura y el tiempo del

tratamiento lo que dará como resultado una capa de endurecimiento profunda y alta resistencia a la fatiga, desgaste y corrosión. [33-35]

La nitruración es a menudo usada para componentes particularmente susceptibles a distorsión dimensional [36,37]. La nitruración por plasma y sus variantes como la nitruración gaseosa y baño de sales, tiene la gran ventaja de un bajo costo y permite tener un control de la microestructura y sus propiedades superficiales [38-43]. Los aceros de aleación cromo-molibdeno son usados ampliamente en las industrias estructural, automotriz y de gas, debido a su templabilidad superior y alta resistencia. [44,45]

Casi todos los materiales ingenieriles o sistemas sufren de poseer bajas propiedades tribológicas, donde la reducción de la fricción y el desgaste es una de las preocupaciones más importantes de los métodos de ahorro de energía. Por ejemplo, una tercera parte de los automóviles gastan su energía que se obtiene del combustible por fricción. Por esa razón, la reducción de la fricción o, en otras palabras, el mejoramiento de las propiedades tribológicas de los materiales es uno de los desafíos más importantes en el ámbito industrial. [46]

Para superar esta deficiencia los aceros bajo carbono se han usado ampliamente durante varias décadas debido a poseer una estructura fácilmente modificada y poseer buenas propiedades electroquímicas, tribológicas y mecánicas. [47-51]

Celik et al [52] reportaron que incrementando la temperatura de 400 a 600 °C y tiempo de nitruración por plasma de 1 a 4 horas, se incrementan los espesores de las capas tanto de la capa compuesta como de la zona de difusión. La capa compuesta es formada por los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N, incrementado con el tiempo de nitruración la formación de la fase γ' -Fe₄N, lo cual coincide con otros resultados [53]. Por otra parte, el valor de la microdureza se incrementa después del tratamiento de nitruración por plasma con el incremento de la temperatura y tiempo de nitruración, obteniendo los valores más altos a temperaturas mayores de 550 °C con tiempos de permanencia de más de 4 horas, observando un decremento gradual de los valores de dureza hacia el centro de la muestra para todas las condiciones de nitruración por plasma. [54,55]

Los valores del coeficiente de fricción disminuyen con el incremento de la temperatura de nitruración y el tiempo de proceso. Staia et al. [56] reportaron que la capa compuesta formada durante el tratamiento de nitruración contribuye a la disminución del coeficiente de fricción, debido

a que durante la nitruración se forman fases de nitruros duros que reducen la velocidad de desgaste en comparación a la muestra sin nitrurar. Diversos autores reportaron que el incremento en la dureza del acero por la nitruración incrementa la resistencia al desgaste debido al incremento de la capacidad de carga del material. [57-59]

Durante los tratamientos de nitruración por plasma el material sufre diferentes cambios microestructurales. El mejoramiento de la eficiencia en los tratamientos de desgaste mecánico superficial puede ser debido al incremento de la densidad de dislocaciones, nanocrystalización o refinamiento de grano [60-66]. Sin embargo, en la nitruración por plasma de aceros no hay información relacionada al desempeño del tamaño de cristalita y microdeformación producidos en las capas nitruradas y su efecto en el mejoramiento de las propiedades mecánicas, tribológicas y la resistencia a la corrosión de aceros baja aleación. [67-73]

Por otra parte, desde los años 60's el método de Rietveld se ha desarrollado ampliamente y se ha usado para determinar los parámetros estructurales y microestructurales en materiales policristalinos, además de cuantificación de fases cristalinas y amorfas. [74] Este método se ha aplicado exitosamente a una gran variedad de materiales (metales, aleaciones, cerámicos y polímeros) y está basado en la minimización de una función residual utilizando un algoritmo de mínimos cuadrados no lineal que involucra parámetros físicos involucrados en el fenómeno de la difracción de rayos X. Más específicamente, esto se hace para ajustar los parámetros estructurales y microestructurales minimizando los errores.

Por otra parte, Giovanardi et al [75] estudiaron el efecto de un tratamiento de impregnación en dos aceros ($\text{Fe}_{20}\text{MnCr}$ y $\text{Fe}_{42}\text{CrMo}_4$) después de ser nitrocarburiados y post-oxidados. Ellos encontraron que el tratamiento de impregnación incrementa la resistencia a la corrosión tanto en medios ácidos como clorados. Sola [76] aplicó dos post-tratamientos al acero 41CrAlMo7) después de una nitruración gaseosa y nitrocarburiación: a) oxidación y b) oxidación + impregnación de aceite usando dos diferentes aceites en emulsiones de agua (10 wt% y 30 wt% de aceite).

El tratamiento de impregnación de aceite exhibió una alta influencia sobre la resistencia a la corrosión, debido a que el aceite actúa como una barrera aislante. Medina et al [77] nitruraron acero AISI 4140 mediante post-descarga. Ellos obtuvieron una capa continua compuesta de una mezcla de fases de $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ y $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ después de 15 minutos de nitruración la cual mejoró las propiedades

mecánicas y a la corrosión del acero. En este sentido la modificación superficial es esencial para mejorar las propiedades mecánicas, tribológicas y a la corrosión de un acero AISI 4140.

Debido a las grandes aplicaciones industriales del acero AISI 4140 y dónde la nitruración por plasma del acero AISI 4140 generalmente es realizado a temperaturas arriba de 550 °C con tiempos largos de nitruración para modificar la configuración de la capa nitrurada ocasionando un costo muy elevado de las piezas nitruradas. En este trabajo, se presentan los resultados del tratamiento de nitruración por plasma sobre un acero AISI 4140 llevado a cabo a temperaturas entre 400 y 420 °C durante 1 y 3 horas de tratamiento con diferentes composiciones del gas (nitrógeno + argón + hidrógeno) para producir una configuración de una capa compacta nitrurada para reducir costos de producción sin comprometer las aplicaciones y propiedades del acero nitrurado, así como generar conocimiento del desempeño del tamaño de cristalita y microdeformación producidos en las capas nitruradas y su efecto en el mejoramiento de las propiedades mecánicas, tribológicas y la resistencia a la corrosión de aceros baja aleación.

2.4. Estructura de los nitruros de hierro.

2.4.1. Nitruro γ' -Fe₄N_{1-x}.

El nitruro γ' -Fe₄N_{1-x} 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_{1-x} es cúbica centrada en las caras; con las siguientes posiciones atómicas: cuatro átomos de hierro en coordenadas (0 0 0), (½ 0 ½), (½ ½ 0) y (0 ½ ½) y un átomo de nitrógeno en (½ ½ ½). Los átomos de nitrógeno ocupan ¼ del número de sitios octaédricos dentro de una celda. La figura 2.5 presenta la esquematización de la estructura.

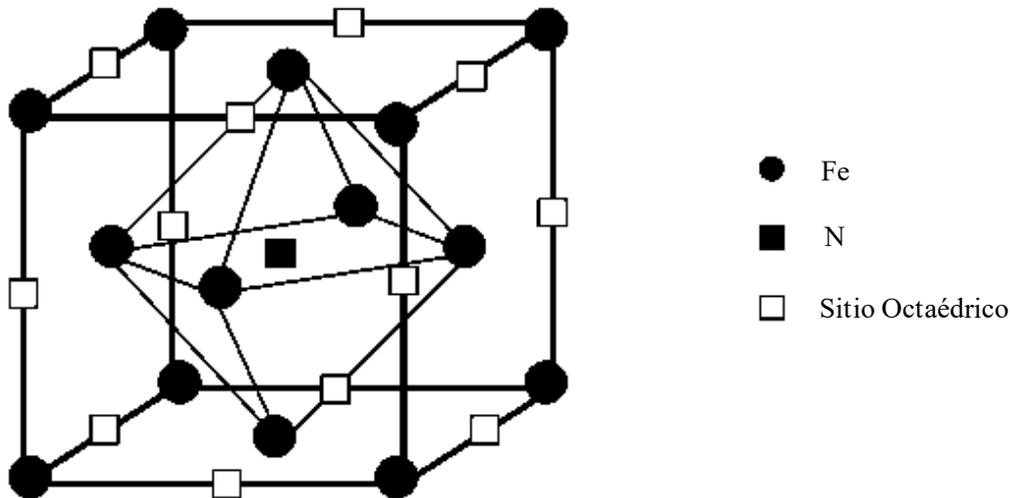


Figura 2.5. Representación de la estructura del nitruro de hierro γ' - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$. El nitrógeno ocupa un sitio octaédrico de la red del hierro, cúbica centrada en las caras

2.4.2. Nitruro ϵ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}_{1-x}$.

La fase ϵ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}_{1-x}$, 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 [78], sugieren que $\text{Fe}_{(3-x)}\text{N}_{(1-y)}$, existe en una región con contenidos de nitrógeno desde 7 hasta 11% en peso. En la fase ϵ - Fe_{2-3}N , 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 2.6 muestra la estructura cristalina de este nitruro.

En la composición Fe_3N 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 - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}_{1-x}$ se extiende casi la composición de Fe_2N , 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 Inokuti et al [78] en nitruración por plasma, muestran que los nitruros ϵ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}_{1-x}$ 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 , $a = 2.705 \text{ \AA}$ y $c = 4.376 \text{ \AA}$ ($c/a = 1.618$) en el rango de concentración 7.5 -11 (%at). Además, observaron que la formación del nitruro Fe_3N 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 NH_3 . Sus observaciones, revelan que no hubo regiones en el interior del hierro donde se presente Fe_3N de manera aislada, por lo que se establece que este nitruro crece desde la superficie del hierro hacia el interior de este en forma de cuña.

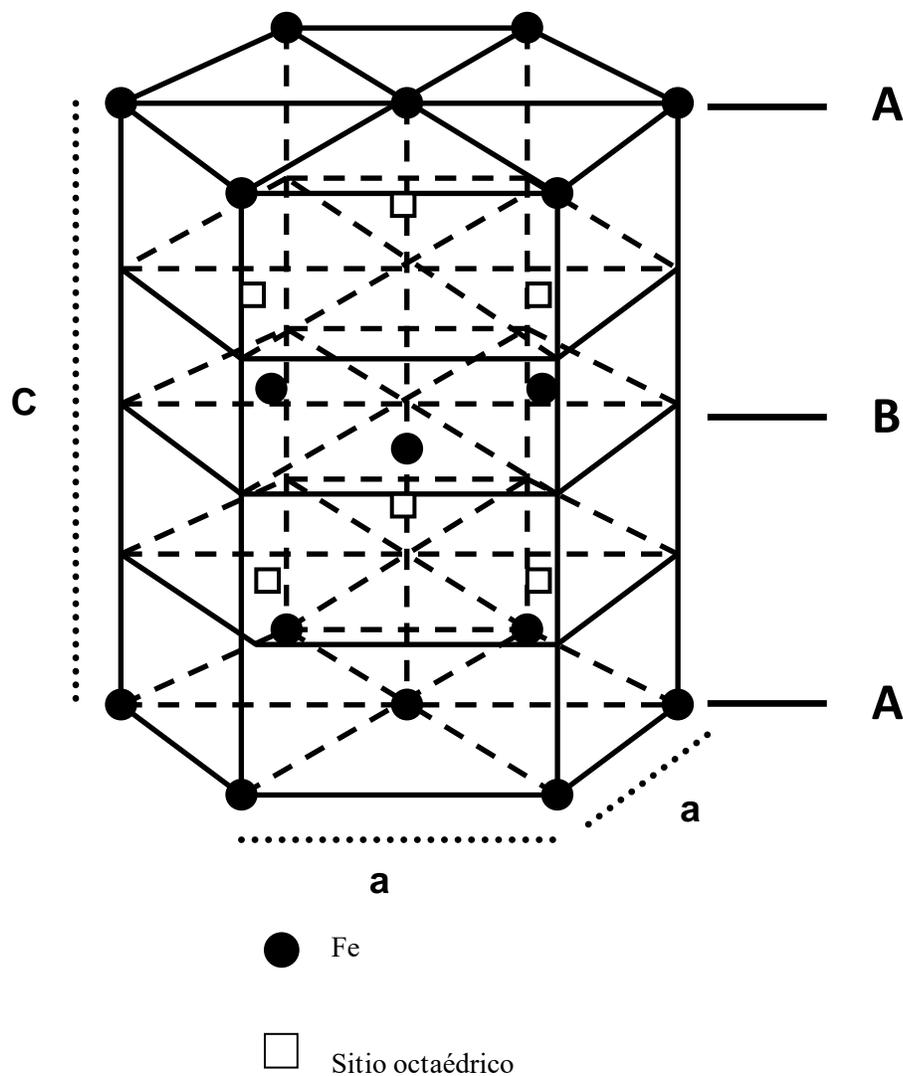


Figura 2.6. Estructura cristalina de la celda hexagonal compacta del nitruro $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}_{1-x}$. La sustitución de los sitios octaédricos está en función de la composición.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El material utilizado para esta investigación fue un acero AISI 4140, cuya composición química se muestra en tabla 3.1.

Tabla 3.1. Análisis químico del acero AISI 4140 utilizado, de acuerdo con la Norma Nacional Mexicana B-300 (%en peso).

C	Si	Mn	P máx.	S máx.	Cr	Mo
0.38 – 0.43	0.15 – 0.35	0.75 – 1.00	0.035	0.040	0.80 – 1.10	0.15 – 0.25

3.1. Tratamientos Térmicos.

De una barra pulida de 19 mm de diámetro se cortaron pequeñas piezas tipo “moneda” y se rectificaron en ambas caras hasta obtener una altura homogénea de aproximadamente 5 mm. Posteriormente, las probetas fueron tratadas térmicamente siguiendo el siguiente orden:

- **Normalizado:**
 1. Calentamiento desde temperatura ambiente hasta 650 °C, manteniendo la temperatura durante 15 minutos.
 2. Incremento de la temperatura a 850 °C, manteniendo la temperatura durante 25 minutos.
 3. Enfriado lento a temperatura ambiente fuera del horno.

- **Templado:**
 1. Calentamiento desde temperatura ambiente hasta 850 °C, manteniendo la temperatura durante 25 minutos.
 2. Enfriado rápido en aceite.

- **Revenido:**
 1. El revenido se realizó a dos temperaturas diferentes, el calentamiento fue desde la temperatura ambiente hasta 200 °C y 400 °C manteniendo las temperaturas durante 60 minutos.
 2. Enfriado lento fuera del horno.

Se fabricaron un total de 33 piezas, las cuales se distribuyeron de la siguiente manera:

- 2 fueron de “llegada”, a estas piezas no se les realizó tratamiento térmico.
- 4 piezas normalizadas.
- 9 piezas templadas.
- 9 piezas revenidas a 200°C.
- 9 piezas revenidas a 400°C.

Para la identificación de las piezas se utilizaron las letras del abecedario, el tratamiento de nitruración realizado y la nomenclatura se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Identificación de piezas de acuerdo a su tratamiento térmico y superficial.

NOMENCLATURA	T. TÉRMICO	T. SUPERFICIAL
A	Llegada	Nitrurado
A'	Llegada	Sin Nitrurar
B, C, C'	Normalizado	Nitrurado
B'	Normalizado	Sin Nitrurar
D, D', E, E', E'', F, F', F''	Templado	Nitrurado
D''	Templado	Sin Nitrurar
G', G'', H, H', H'', I, I', I''	Revenido a 200°C	Nitrurado
G	Revenido a 200°C	Sin Nitrurar
J, J', J'', K, K'', L, L', L''	Revenido a 400°C	Nitrurado
K'	Revenido a 400°C	Sin Nitrurar

3.2. Preparación de muestras para la nitruración.

Teniendo listas las muestras con sus respectivos tratamientos térmicos, las muestras antes de ser sometidas al proceso de nitruración se prepararon para eliminar cualquier impureza, rayas profundas o defectos que puedan afectar el proceso de nitruración; este proceso de preparación se llevó a cabo por el método tradicional de lijado, utilizando lijas de agua del número 280 hasta el

2000, después, se pulieron a un término de acabado tipo espejo mediante paños y alúmina de 0.5 y 0.03 μm . El desbaste y pulido se realizaron en todas las caras de las muestras. Posteriormente las muestras se sometieron a un baño ultrasónico en acetona durante 15 minutos,

3.3. Tratamiento de Nitruración por Plasma.

El plasma para la nitruración se generó mediante una descarga de tipo diodo entre las paredes del reactor (ánodo) y el sustrato a nitrurar (cátodo). Se llevó a cabo una serie de corridas para investigar la respuesta de nitruración iónica del acero aleado AISI 4140. Las nitruraciones se realizaron a temperatura entre 300 °C y de 420 °C y una permanencia de 8 horas, la mezcla de gases permaneció constante en ambos casos, siendo de 70% Nitrógeno y 30% Hidrógeno utilizando Argón para limpiar la atmósfera antes y después del tratamiento.

Como se mencionó anteriormente, la superficie a exponer se lijo con lijas de SiC de diferente granulometría, posteriormente se pulieron con paños y alúmina para obtener una rugosidad menor a 2 μm , la cual, se comprobó mediante un rugómetro Mitutoyo SurfTest SJ-410 y se limpió a fondo en un baño ultrasónico de acetona antes de la nitruración.

3.4. Caracterización Microestructural.

3.4.1. Difracción de Rayos X (DRX).

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. Es importante mencionar que las muestras utilizadas para este análisis no sufrieron ninguna preparación metalográfica. Se analizaron directamente al salir del tratamiento de nitruración.

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 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

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.

3.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La finalidad de realizar el ensayo de microscopía es la de observar la capa compacta de nitruros, además, al realizar análisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y mapeos dónde podemos conocer la composición química y distribución de los elementos de la superficie hacia el interior del material y de la capa compacta. Para realizar estos ensayos, se cortaron secciones transversales de las probetas redondas de acero AISI 4140 normalizado templado y revenido aproximadamente por la mitad, quedando con de forma semicircular, con 9.5 mm de diámetro y 5 mm de espesor aproximadamente. Posteriormente la sección transversal cortada se pulió con papel de lija de grano 320, 400, 500, 600, 1000, 1500 y 2000 mesh para finalizar con paño y alúmina 0.3 y 0.05 μm hasta obtener un acabado tipo espejo, posteriormente se atacaron las caras pulidas con nital al 3%. Los equipos utilizados para este análisis fueron el microscopio JEOL JSM-7600F y el JEOL JSM-6400

3.5. Caracterización Mecánica.

3.5.1. Microdureza Vickers.

Se realizaron ensayos de microdureza vickers en las probetas nitruradas, dichos ensayos se realizaron en la superficie y sobre la sección transversal de las muestras. Se realizaron cortes transversales de las piezas y se prepararon metalográficamente por el método tradicional de desbaste y pulido. Se utilizó un durómetro Mitutoyo HM-200. Para el análisis de dureza superficial, se realizaron 10 indentaciones en diferentes lados de la probeta como se muestra en la figura 3.1A, posteriormente se obtuvo el promedio y la desviación estándar. Para el caso de las lecturas para obtener el perfil de dureza sobre la sección transversal (figura 3.1B), las indentaciones se hicieron en intervalos de 50 micras desde la superficie hasta el centro de la pieza, empezando a una distancia

de la superficie de aproximadamente $20\ \mu\text{m}$. Las cargas realizadas fueron de 100 g durante 15 s de acuerdo con la norma ASTM E-384 para ambos casos.

Para las mediciones de la microdureza sobre la capa nitrurada se realizaron sin que el material sufriera ningún tipo de preparación metalográfica sobre la superficie nitrurada. Las mediciones se realizaron tal y como la muestra se obtuvo después del tratamiento de nitruración. Para realizar las mediciones de microdureza sobre las diferentes zonas producidas después del tratamiento de nitruración, las muestras fueron cortadas con disco de diamante y preparadas de acuerdo con el siguiente procedimiento que incluyó un desbaste con lijas de SiC desde 120 hasta lija número 2000 y entonces pulidas en paños con alúmina de $0.3\ \mu\text{m}$ y $0.05\ \mu\text{m}$ y finalmente atacadas con una solución de nital al 3 % (preparado con 97 ml de alcohol y 3 ml de HNO_3).

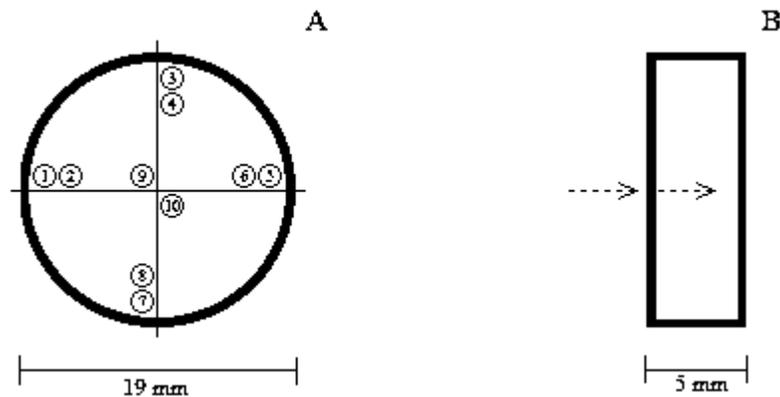


Figura 3.1. Esquema de indentaciones sobre la probeta de acero para la medición de dureza: A, superficial, B, perfil de dureza.

3.6. Caracterización Tribológica.

3.6.1. Técnica Scratch.

La caracterización tribológica del material por esta técnica se basa en la determinación de la fuerza tangencial generada entre una punta de diamante y la superficie de la probeta analizada debido a una fuerza normal. Dicha carga está dada por el peso del equipo más algún peso extra que se agregue al sistema con el fin de generar una rasgadura bien definida, posteriormente, se determina una distancia de deslizamiento y una velocidad lineal y el equipo realiza el ensayo. Un sensor detecta la fuerza tangencial existente entre la superficie de prueba y la punta de diamante y se obtienen valores de una curva.

Las probetas de acero AISI 4140 se fijaron a una prensa la cual está ensamblada al componente móvil del equipo como se observa en la figura 3.2, el movimiento se realiza una sola vez y en una sola dirección, la velocidad de avance y la distancia de deslizamiento se establecen previamente en el software del equipo; para la carga normal, se tiene que considerar el peso de 0.250 kg del brazo y se puede agregar peso extra mediante bloques, para este ensayo, la carga normal total fue de 11.36 N, la distancia de deslizamiento de 8 mm y la velocidad de avance de 5 mm/s, posteriormente, la huella generada en la probeta se analiza con un perfilómetro NANOVEA en donde se obtienen los parámetros de profundidad de grieta y volumen perdido, siendo este último el de mayor importancia para la investigación, ya que con esa información podemos determinar la influencia de la nitruración sobre las probetas de acero AISI 4140, teniendo en cuenta, que a menor volumen perdido, serán mejores las propiedades físicas del material, tales como: dureza, resistencia al desgaste y reducción del coeficiente de fricción.

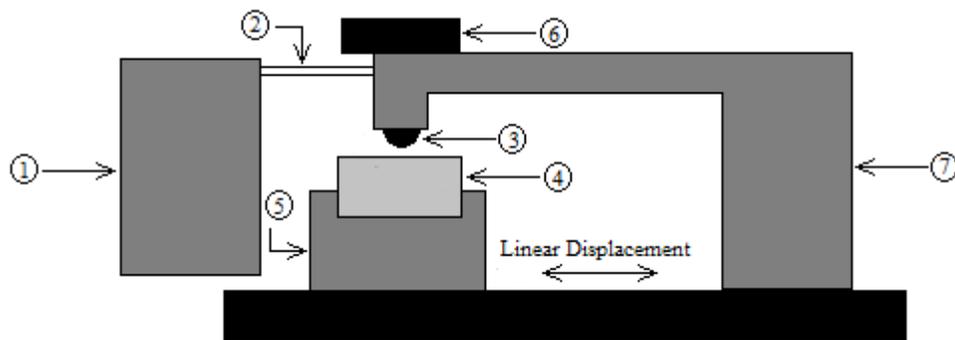


Figura 3.2. Esquema del equipo utilizado para scratch: 1. Módulo de control, 2. Conexión del sensor, 3. Indentador, 4. Probeta de acero, 5. Prensa, 6. Carga normal, 7. Brazo.

3.7. Corrosión.

Para los análisis de corrosión se cortaron especímenes de las muestras no nitruradas y nitruradas de dimensiones de 1 x1 x 0.5 cm, las cuales fueron embebidas en resina epóxica. La superficie de las muestras no nitruradas fue lijada usando lijas de SiC de 600 mesh y la superficie de las muestras nitruradas no fueron lijadas. Ver figura 3.3. Después del ensayo de corrosión, las superficies de las muestras corroídas fueron analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

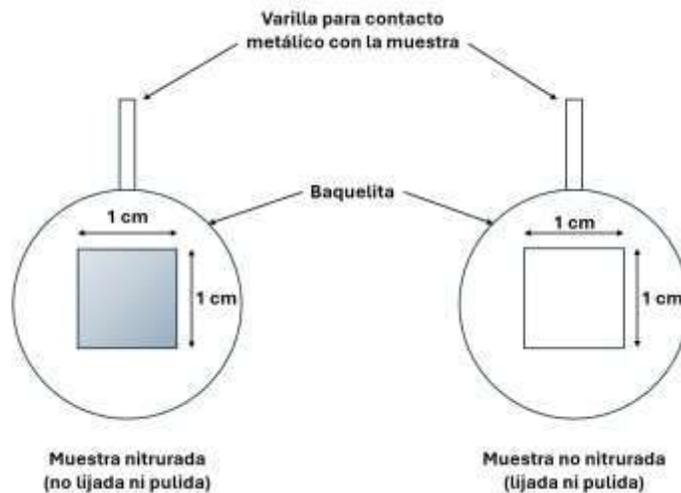


Figura 3.3. Montaje de las muestras nitrurada y no nitrurada para los ensayos de corrosión.

3.7.1. Pruebas electroquímicas.

El equipo utilizado para los ensayos de corrosión fue un Potenciostato automatizado marca GILL de ACM Instruments. Las muestras fueron analizadas en una solución de agua de mar sintética con un p.H de 8.4. La composición química de la solución se muestra en la tabla 3.2 de acuerdo con la norma ASTM D 1141-98. La temperatura de la solución se mantuvo a temperatura ambiente en todos los experimentos. Las pruebas potenciodinámicas y de espectroscopía de impedancia electroquímica fueron realizadas en una celda de tres electrodos; la muestra como el electrodo de trabajo (área expuesta de 1 cm²), un electrodo de calomel saturado (SCE) como referencia y un electrodo auxiliar de grafito.

Todos los potenciales fueron medidos contra el electrodo de calomel saturado (SCE) que fue usado como el electrodo de referencia. Los especímenes fueron inmersos en la solución por 30 min, con la intención de obtener un potencial estable. La tabla 3.3 muestra la información relacionada a las condiciones para las pruebas electroquímicas realizadas.

Tabla 3.3. Composición química del agua simulada utilizada en las pruebas electroquímicas del acero 4140.

COMPUESTO	CONCENTRACION (g/L)
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027
SrCl ₂	0.025
NaF	0.003

Tabla 3.4. Pruebas electroquímicas.

Técnica electroquímica	Velocidad de barrido (mV/s)	Rango (mV vs OCP)	Amplitud mV vs OCP	Frecuencia (Hz)	Medidas (h)
Polarización lineal	1	-15 to 15			Cada 0.25 h
Resistencia (LRP)	1	-1500 to 1500			Durante 24 h
Tafel (Polarización Potenciodinámica)	10 mV/min	-250 a 250 mV			Cada 0.5 h
Impedancia (IES)			20	10 kHz to 0.05 Hz	0.5h, 12 h and 24 h

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La manera en que se presentan los resultados es siguiendo el orden presentado en el capítulo III. Inicialmente se presentan los resultados obtenidos por difracción de Rayos X, identificando las fases cristalinas formadas en la superficie de los aceros nitrurados, así como los resultados obtenidos por el refinamiento Rietveld realizado a los aceros nitrurados. Estos resultados nos permitieron obtener parámetros microestructurales como el parámetro de red, tamaño de cristalita, microdeformaciones y cuantificación de fases de los aceros sin nitrurar y nitrurados que nos permitió correlacionar estos resultados con los obtenidos por scratch, dureza y corrosión.

Posteriormente, se observan los resultados de microscopía electrónica de barrido mostrando el cambio microestructural producido por la nitruración a diferentes condiciones de nitruración; Seguido de los resultados obtenidos por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), mapeo de elementos y dureza Vickers, mostrando los perfiles de concentración de los elementos y dureza desde la superficie hasta una profundidad de 250 μm hacia el interior del material.

Para finalizar se presentan los resultados de corrosión y rayado (Scratch) de los diferentes ensayos aplicados a las muestras no nitruradas y nitruradas, permitiendo correlacionar los cambios sufridos en sus propiedades con los cambios microestructurales sufridos por los tratamientos de nitruración.

Los resultados incluyen las observaciones más relevantes obtenidas por cada una de las técnicas de análisis de las muestras más representativas.

4.1. Difracción de Rayos X (DRX).

Las gráficas siguientes de la figura 4.1, corresponden a los patrones de DRX de las piezas de acero AISI 4140 de llegada y después de la nitruración. Cabe mencionar que la nitruración se realizó en dos diferentes condiciones, con diferentes temperaturas y tiempos de permanencia. En la figura 4.1, se presentan los difractogramas obtenidos del análisis de las piezas de acero AISI 4140 después de la primera configuración de nitruración.

Podemos observar los difractogramas de las piezas normalizadas, templadas y revenidas a 200°C y 400°C respectivamente tratadas en diferentes posiciones dentro del reactor de nitruración para cada condición, se pueden apreciar la fase Fe- α con una gran intensidad, así como la formación de

nitruros de hierro con muy poca presencia en la muestra normalizada nitrurada, lo que indica que una temperatura de nitruración de 350°C y un tiempo de 8 horas de tratamiento no fueron condiciones suficientes para generar la formación de una capa compacta compuesta de nitruros ϵ - Fe_{2-3}N y γ' - Fe_4N .

Se observa la formación del óxido de hierro Fe_2O_3 en todas las condiciones, lo que indica que pudieron existir fugas de vacío durante la nitruración. En estas condiciones se sugiere que existió la difusión de nitrógeno en las superficies de cada probeta de manera un poco más homogénea, formando una zona de difusión con características microestructurales importantes sin llegar a la transformación de fases. Las gráficas correspondientes a los tratamientos de templeado y revenido muestran un comportamiento similar solo cambiando la fase $\text{Fe-}\alpha$ por la fase α' provocado por el tratamiento de temple con la súper saturación de carbón y elementos de aleación en el acero [79].

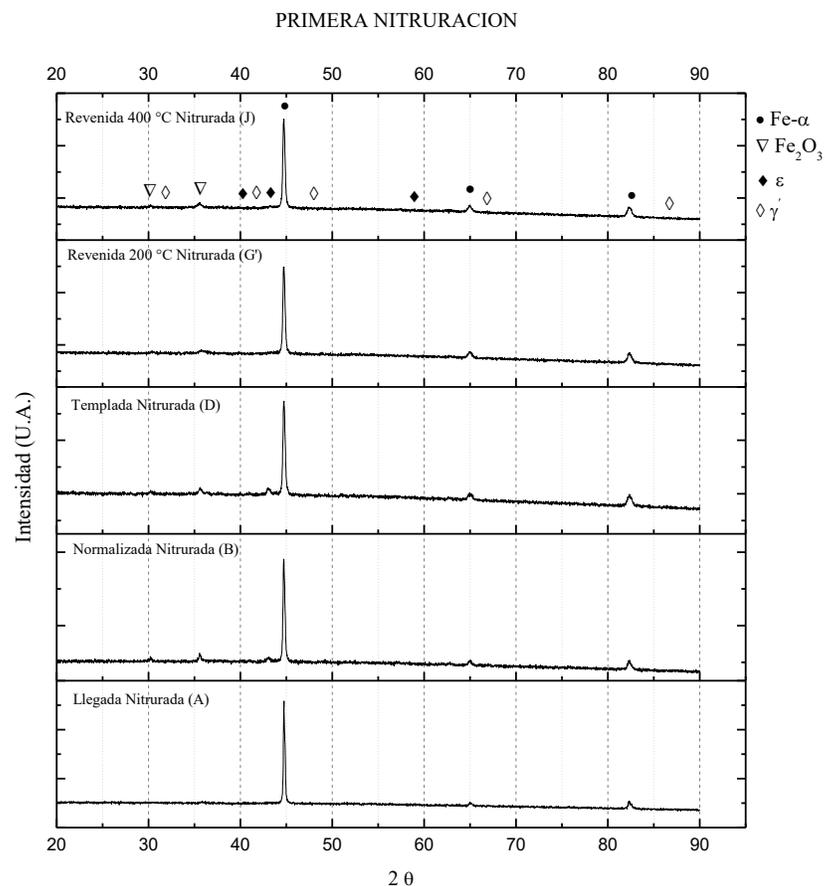


Fig. 4.1. Difractogramas de las piezas normalizadas nitruradas, templadas nitruradas, revenidas a 200°C nitruradas y revenidas a 400°C nitruradas.

Debido a estos resultados se decidió nitrurar con otras condiciones de nitruración, para tratar de formar una capa compacta sobre la superficie del acero. De este modo se decidió nitrurar a 450 °C con un tiempo de 2 h con la mezcla de gases igual a la condición anterior, siendo 70% Nitrógeno y 30% Hidrógeno, utilizando Argón para limpiar la atmósfera antes y después del tratamiento.

En las gráficas de la figura 4.2 se observan los resultados de las muestras normalizadas, templadas, revenidas a 200 °C y 400 °C nitruradas. En la gráfica correspondiente a las piezas normalizadas nitruradas, se puede apreciar la fase Fe- α en el acero normalizado y una presencia baja de los nitruros ϵ y γ' . Esto se debe a que el tiempo de nitruración para este experimento fue de sólo 2 horas, con una temperatura de 450°C, lo que generó una pequeña difusión de nitrógeno hacia el metal base generando una capa compacta muy delgada, por lo tanto, en los difractogramas no se aprecian muy bien definidos los picos correspondientes a estas fases de nitruros. Por otro lado, existen picos con mayor intensidad correspondientes al óxido de hierro (Fe_2O_3), el cual se formó debido a que no se trabajó a valores suficientemente bajos de presión dentro de la cámara del reactor utilizado para la nitración. Esta última condición, se presentó en los dos procesos de nitruración y en todas las piezas nitruradas.

Las gráficas de las piezas templadas, revenidas a 200 °C y 400 °C nitruradas muestran condiciones similares, con la diferencia que la fase Fe- α cambió por la fase martensítica α' después del tratamiento de temple, sin embargo, la baja intensidad de los picos correspondientes a las fases ϵ y γ' y la presencia de los óxidos de hierro permanecieron constantes y similares a los resultados obtenidos mediante las condiciones usadas en la primera nitruración. Indicando que el uso de temperatura más alta con un tiempo menor de nitruración no es efectivo para lograr formar una capa gruesa de nitruros sobre la superficie del acero. Estos resultados sugieren que la nitruración es homogénea dentro del reactor sin importar la posición de las muestras dentro del mismo. Al igual que los resultados de los difractogramas anteriores se observa la formación del nitruro ϵ -Fe- $_{2-3}\text{N}$. Las reflexiones en aproximadamente 30.5° , 35.5° y 63° corresponden a fases del tipo Fe_xO_y que corresponden a fases Fe_3O_4 y γ - Fe_2O_3 que son fases que se confunden porque se traslapan [80]. Yang et al [81] encontraron por análisis de TEM sobre la capa nitrurada la formación de una película de Fe_xO_y ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$) con fases nanocristalinas distribuidas a través de la película de Fe_xO_y . Esto puede atribuirse a efectos de catálisis de oxidación durante la nitruración [82-84].

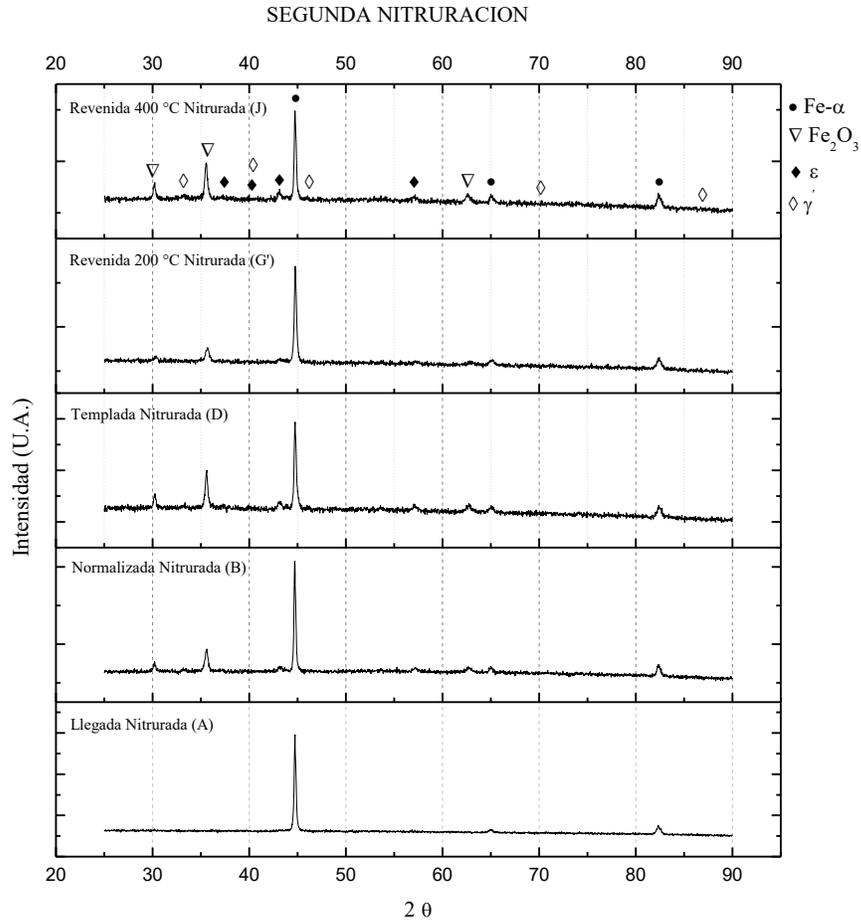


Figura 4.2. Difractogramas de las piezas: a) normalizadas nitruradas, b) templadas nitruradas, c) revenidas a 200°C nitruradas y d) revenidas a 400°C nitruradas.

4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La figura 4.3 muestra una imagen de la sección transversal donde se observan los resultados del acero normalizado nitrurado bajo la segunda condición. La figura 4.3 (a) muestra una imagen tomada por microscopía electrónica de barrido, donde se aprecia la microestructura característica inicial del acero de llegada, el cual consta de ferrita y perlita. De igual manera se observa la presencia de una delgada capa compuesta que podría estar formada de por el nitruro ϵ -Fe₂₋₃N y un óxido de hierro (Fe₃O₄ y Fe₂O₃) de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X. El espesor de la capa es de alrededor 1 μ m de espesor. La figura 4.3 (b) muestra el espectro de energía dispersiva (EDS) tomado de la totalidad de la imagen 4.3 (a) donde se aprecian los elementos

característicos de este acero como el C, Fe, Cr, Mn y N. La figura 4.3 (c) muestra la cuantificación de los elementos presentes en el acero, donde se observa la presencia en mayor medida del Fe, seguido del C, Cr, Mn y N respectivamente.

La figura 4.4 muestra una imagen de la sección transversal donde se observan los resultados del acero templado y nitrurado. La figura 4.4 (a) muestra una imagen tomada por microscopía electrónica de barrido, donde se aprecia la microestructura característica del acero templado la cual consta de martensita. De igual manera se observa la presencia de una delgada capa de menos de 1 μm de espesor, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por difracción de rayos x. La figura 4.4 (b) muestra el espectro de energía dispersiva (EDS) tomado de la totalidad de la imagen 4.4 (a) donde se aprecian los elementos característicos de este acero como el C, Fe, Cr, Mn y N. La figura 4.4 (c) muestra la cuantificación de los elementos presentes en el acero, donde se observa la presencia en mayor medida del Fe, seguido del C, Cr, Mn y N respectivamente.

Resultados similares se obtuvieron para el acero revenido a 200°C y 400°C los cuales se observan en las figuras 4.5 y 4.6 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, 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. Se puede apreciar también, que la cantidad de nitrógeno presente en la muestra es muy baja, lo cual se puede atribuir a que, al momento de realizar la nitruración, no se alcanzaron las condiciones óptimas de temperatura y presión, sin embargo, sí se formó una capa delgada de aproximadamente 1 μm , indicando que el tratamiento de temple al ser una estructura supersaturada de carbón y elementos de aleación impide la difusión libre del nitrógeno hacia el interior del material lo que generó la formación de una capa nitrurada con el menor espesor de todas las condiciones bajo las condiciones de nitruración usadas [79].

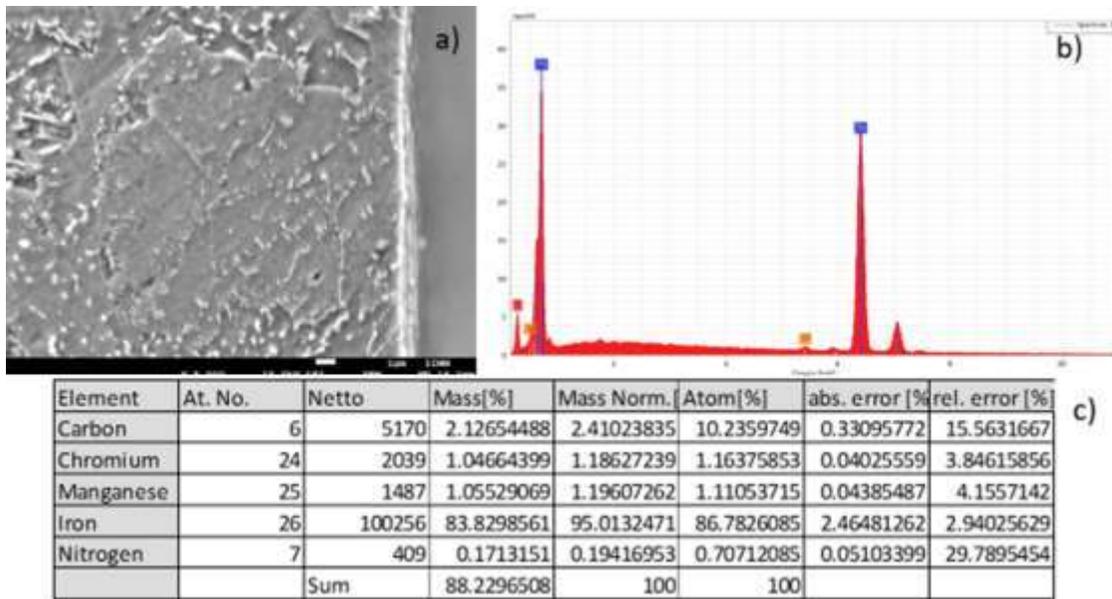


Figura 4.3. Acero normalizado. (a) Micrografía del acero tomada mediante microscopía electrónica de barrido, (b) espectro de energía dispersiva y (c) resultados de la cuantificación de los elementos.

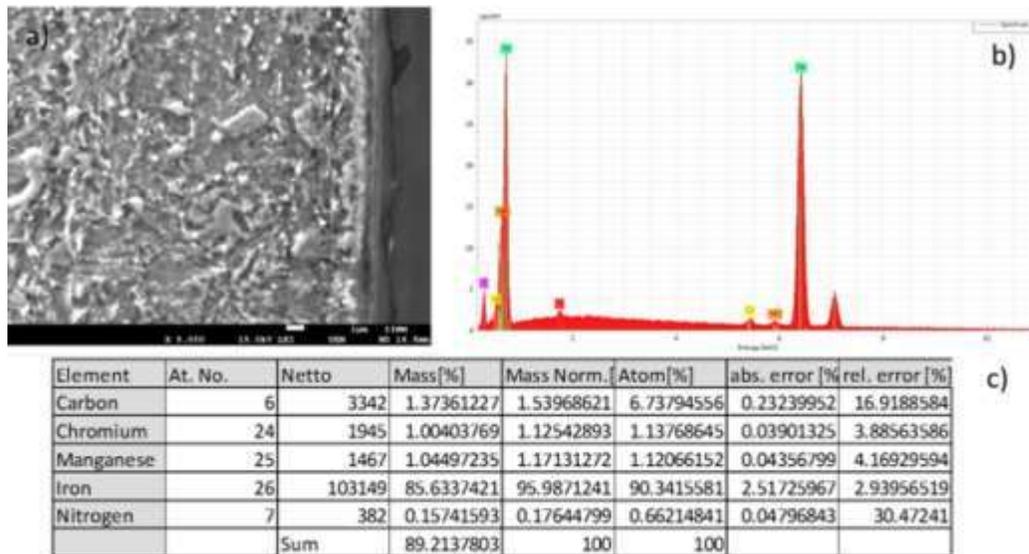


Figura 4.4. Acero templado. (a) Micrografía del acero tomada mediante microscopía electrónica de barrido, (b) espectro de energía dispersiva y (c) resultados de la cuantificación de los elementos.

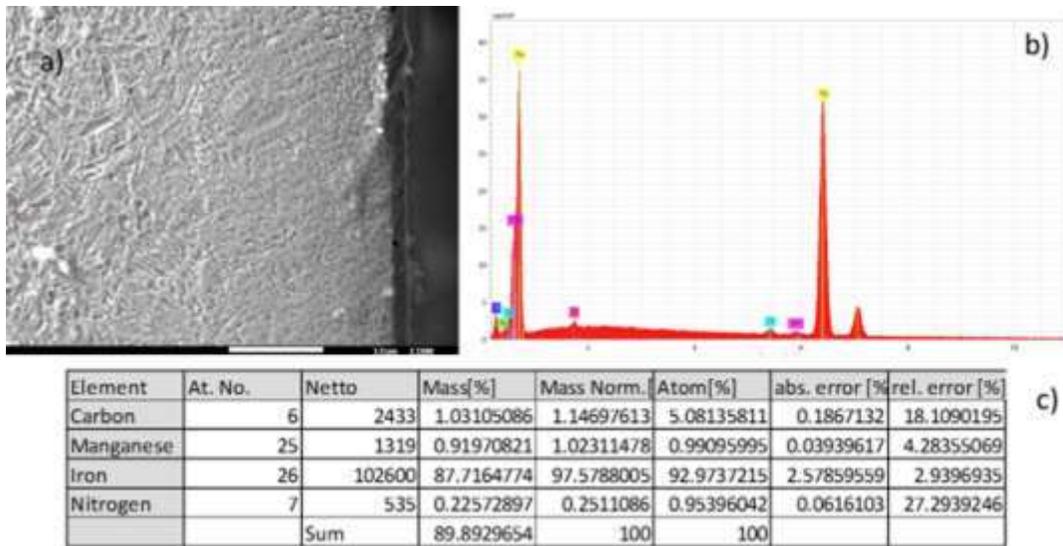


Figura 4.5. Acero revenido a 200°C. (a) Micrografía del acero tomada mediante microscopía electrónica de barrido, (b) espectro de energía dispersiva y (c) resultados de la cuantificación de los elementos.

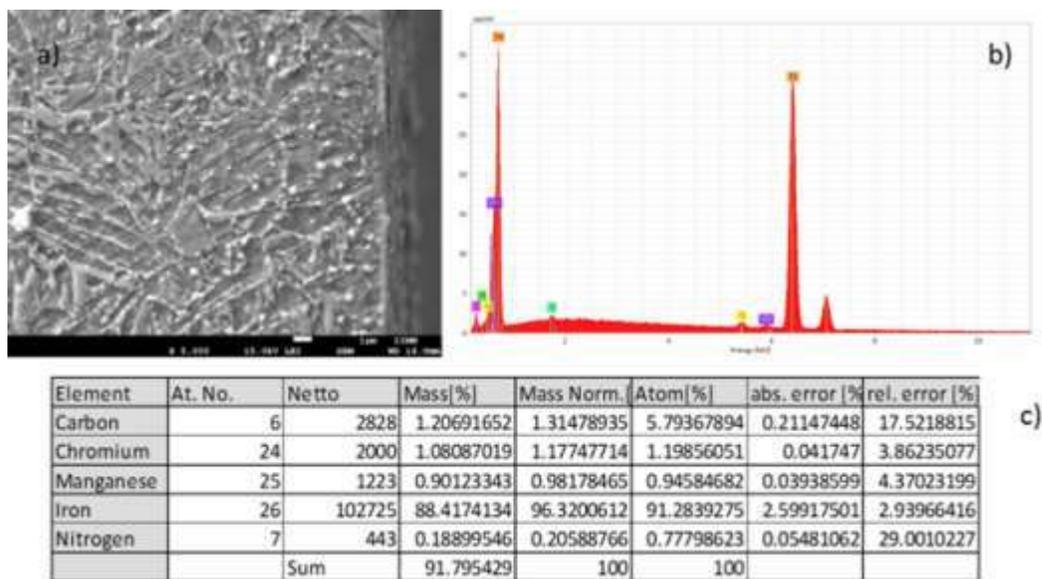


Figura 4.6. Acero revenido a 400°C. (a) Micrografía del acero tomada mediante microscopía electrónica de barrido, (b) espectro de energía dispersiva y (c) resultados de la cuantificación de los elementos.

En las figuras 4.7 a la 4.10, se muestran los mapeos para las piezas normalizada, templada, revenida a 200°C y revenida a 400°C respectivamente. En la pieza normalizada y nitrurada de la figura 4.7 se observa la presencia de nitrógeno en la capa nitrurada lo cual concuerda con los resultados

obtenidos anteriormente, donde se obtuvo la formación de una delgada capa de nitruros de hierro con la presencia de una zona de difusión hacia el interior del material. En las imágenes (4.8-4.10) se observa que sobre la superficie no hubo una saturación de los elementos como en la anterior. La concentración de nitrógeno está menos definida, confirmando que la capa compacta no se formó de manera regular, y que la cantidad de nitrógeno que difundió hacia el material base fue en un porcentaje bajo, estando por debajo del 1% de acuerdo con la cuantificación química realizada. Lo cual concuerda con los resultados obtenidos anteriormente.

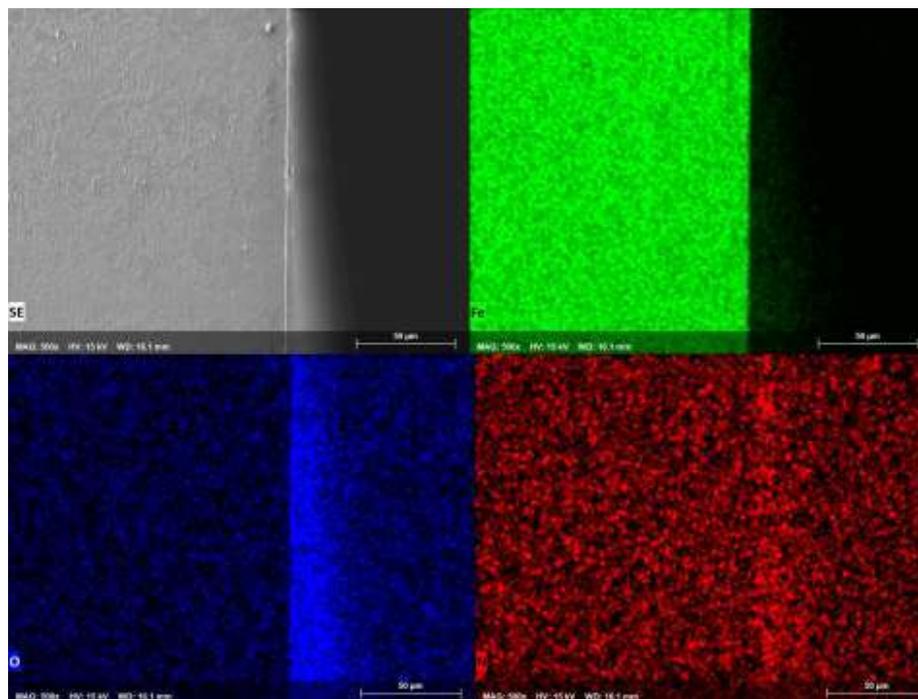


Figura 4.7. Mapeos correspondientes a la pieza Normalizada y Nitrurada.

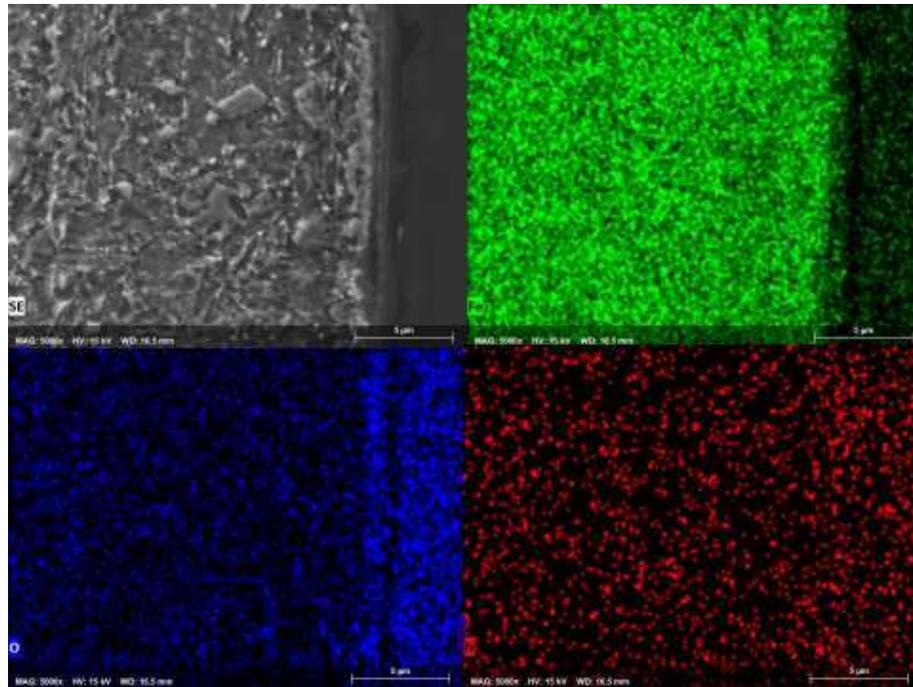


Figura 4.8. Mapeos correspondientes a la pieza Templada y Nitrurada.

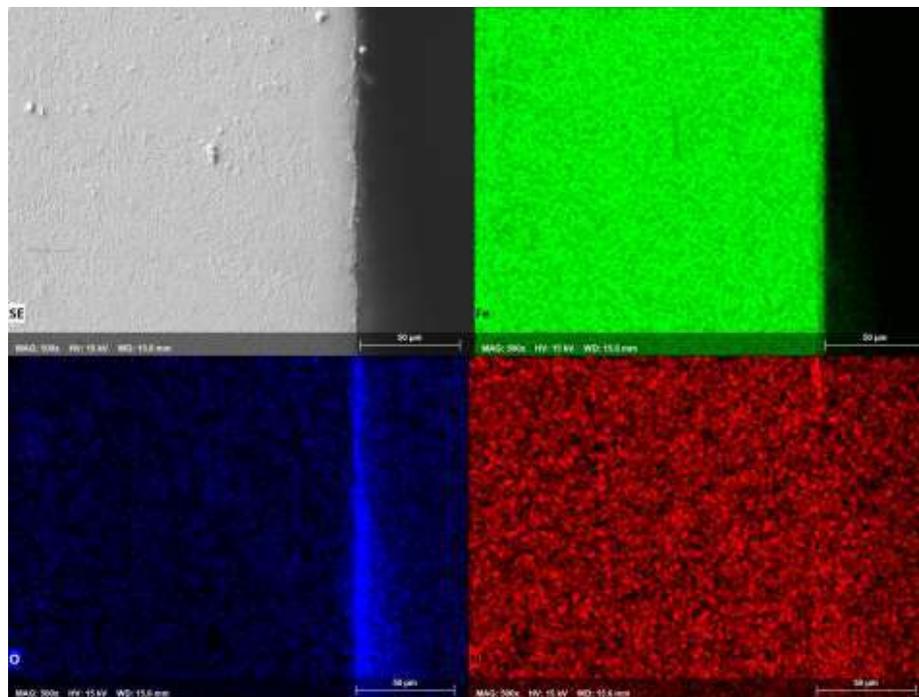


Figura 4.9. Mapeos correspondientes a la pieza Revenida a 200°C y Nitrurada.

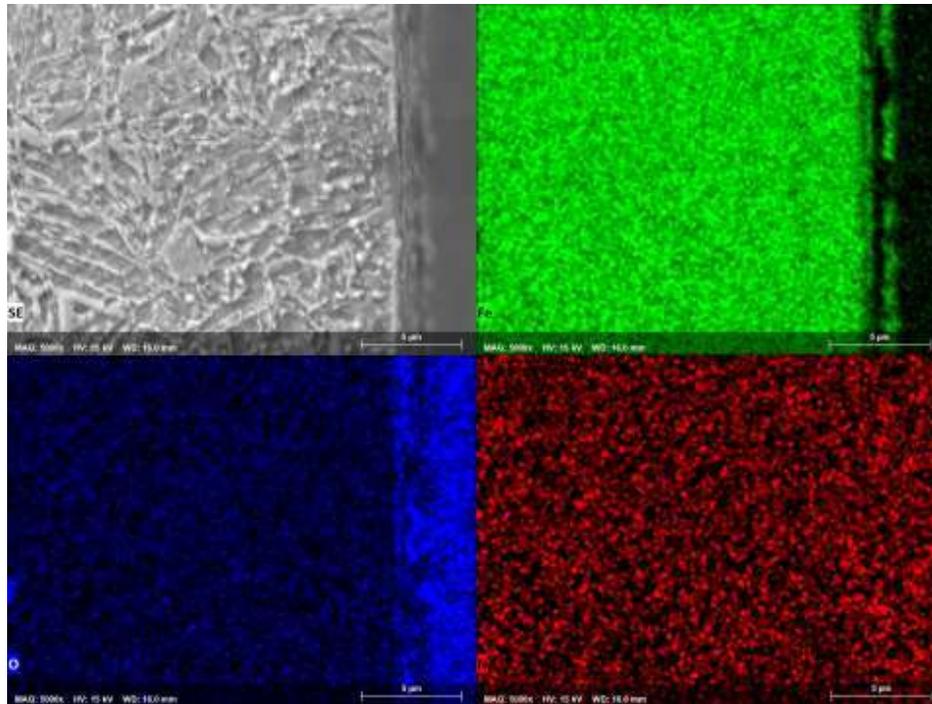


Figura 4.10. Mapeos correspondientes a la pieza Revenida a 400°C y Nitrurada.

Las imágenes de la sección transversal de las piezas normalizada, templada, revenida a 200°C y revenida a 400°C, correspondientes a las imágenes identificadas con las letras A, B, C y D se muestran en la figura 4.11. Se puede apreciar la capa compacta formada en la superficie del material del material normalizado y nitrurado, la cual tiene un espesor aproximado de 1 µm, sin embargo, de acuerdo con lo visto en los difractogramas presentados anteriormente y al análisis de microscopía, sobre el acero nitrurado en todas las condiciones se presenta también la formación de óxido ferroso. Se puede observar que la capa más homogénea se logró en las piezas normalizadas a diferencia de la templada y revenida a 200°C y 400°C en donde la capa no se puede observar de manera regular u homogénea, lo cual tiene relación con los mapeos realizados.

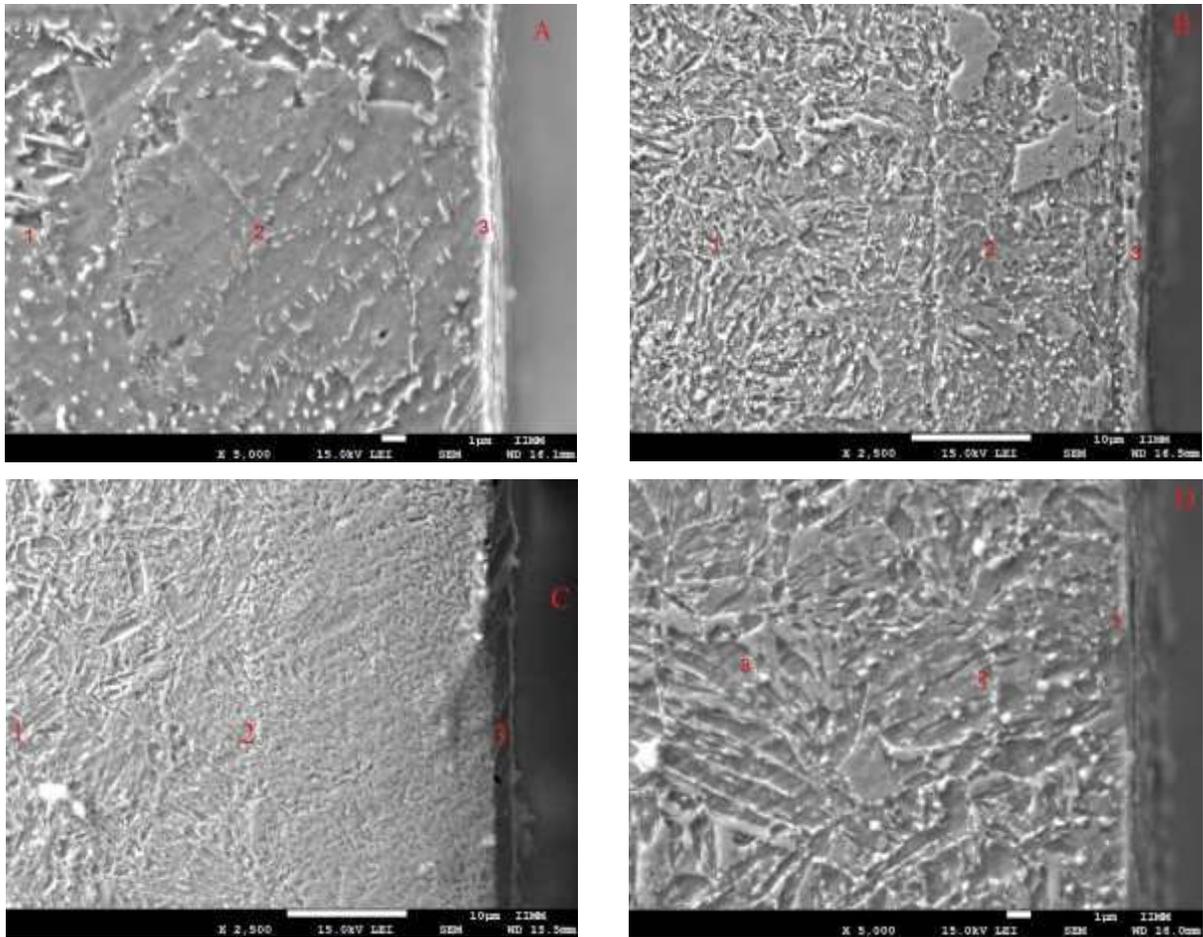


Figura 4.11. Corte transversal y análisis de capa compacta en las piezas nitruradas y normalizadas (A), templadas (B), revenidas a 200°C (C) y revenidas a 400°C (D).

4.2.1. Line Scan.

El análisis del line scan se realizó sobre la sección transversal de las piezas que se cortaron a la mitad, analizando desde la superficie nitrurada con dirección al centro de la pieza, a través una profundidad aproximada de 35 μm .

En las figuras 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15, se muestran los resultados obtenidos del line scan para las piezas de acero nitrurado AISI 4140 con los distintos tratamientos térmicos. Se puede observar claramente que sí hay presencia de nitrógeno, sin embargo, en un porcentaje muy bajo, coincidente con la información obtenida en los análisis EDS, por tal motivo, la capa compacta no presenta una cantidad considerable de nitruros, por otro lado, en la pieza normalizada nitrurada de la figura 4.12 se puede apreciar un pico bien definido de nitrógeno con una intensidad mayor a la de las demás

muestras que coincide con la formación de una capa compacta. Se puede apreciar también de manera clara, la presencia de un pico intenso de oxígeno en todas las piezas analizadas, por lo tanto, la presencia de oxígeno generó los óxidos que se encontraron en los patrones de Difracción de Rayos X.

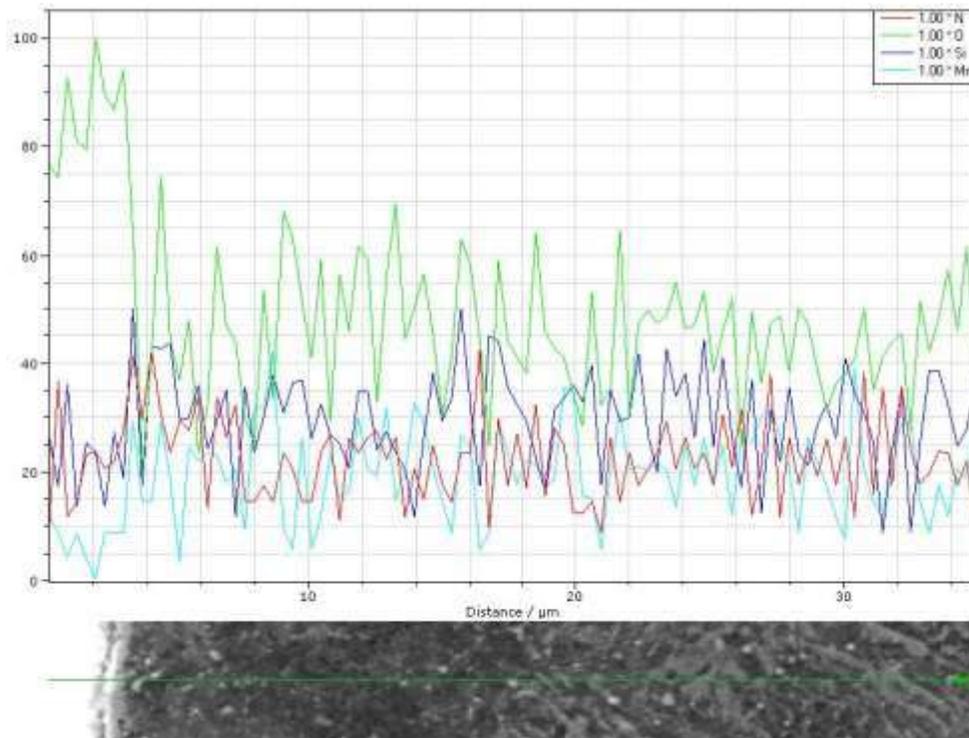


Figura 4.12. Line Scan pieza normalizada nitrurada.

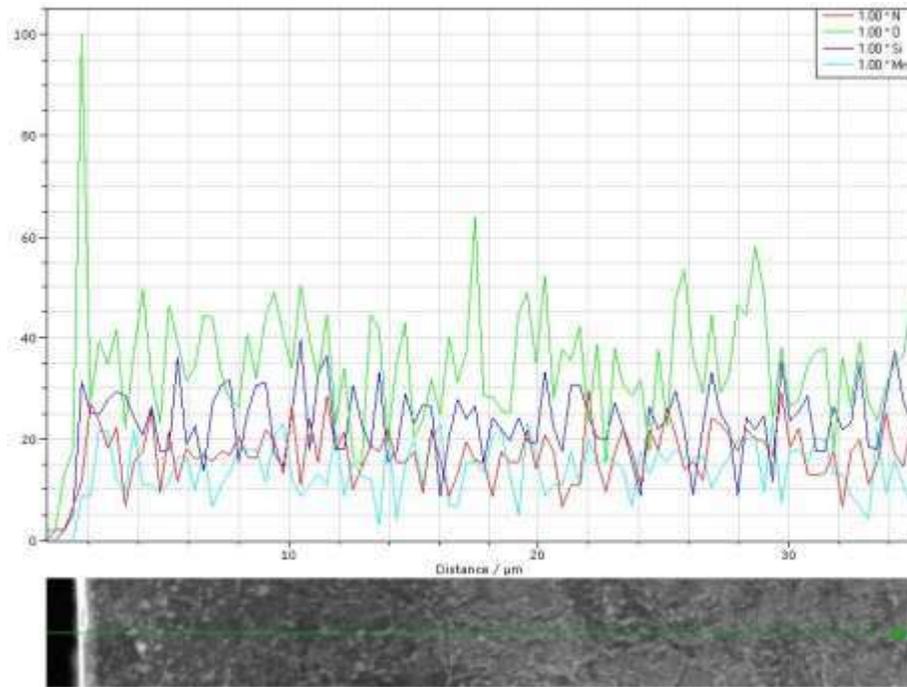


Figura 4.13. Line Scan pieza templada y nitrurada.

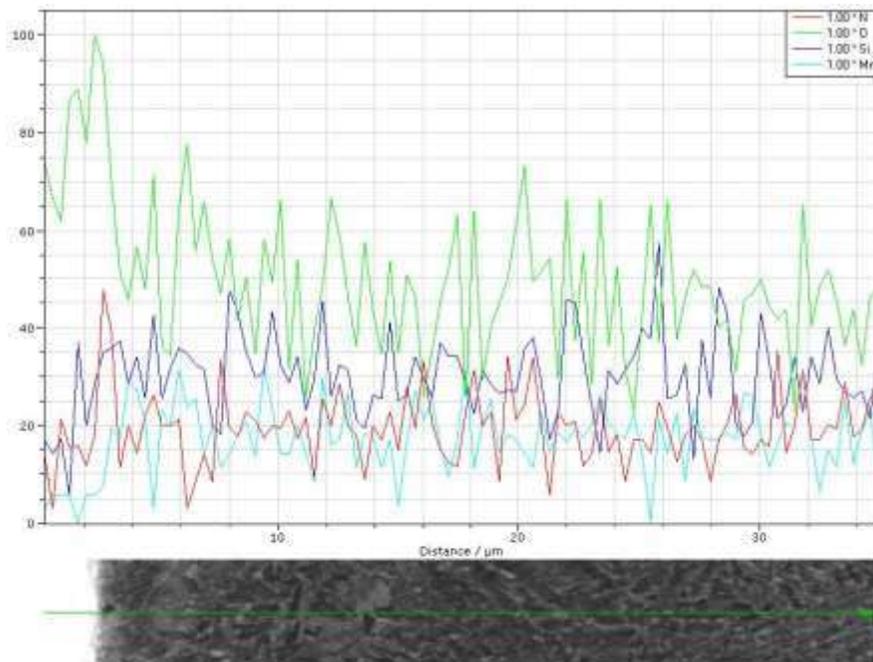


Figura 4.14. Line Scan pieza revenida a 200°C y nitrurada.

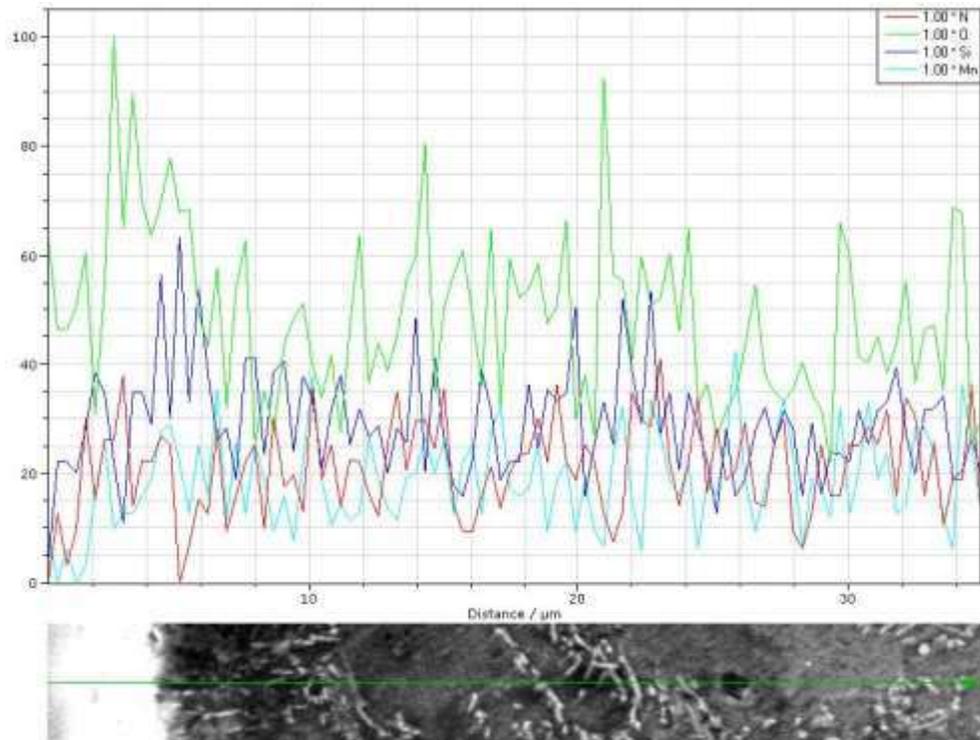


Figura 4.15. Line Scan pieza revenida a 400°C y nitrurada.

4.3. Microdureza Vickers.

La tabla 4.1 muestra el resumen de los valores obtenidos de la microdureza Vickers de los aceros normalizados, templados y revenidos antes y después de los dos diferentes tratamientos de nitruración en base a un promedio de 10 indentaciones realizadas a cada probeta, los resultados se muestran en las figuras 4.16, 4.17 y 4.18.

La tabla 3.1 del capítulo 3 muestra la nomenclatura utilizada y los tratamientos térmicos y superficiales realizados a cada probeta, misma que se aprecia en los gráficos de las imágenes 4.17 y 4.18.

Tabla 4.1. Datos de Microdureza Vickers.

Tratamiento	Dureza (Sin Nitrurar)	Desviación Estándar	Dureza (Primera Nitruración)	Desviación Estándar	Dureza (Segunda Nitruración)	Desviación Estándar
Llegada	208.24	22.95	239.6752	35.98	242.04	13.86
Normalizado	332.78	22.13	463.2051	70.35	450.1033	42.46
Templado	705.48	20.98	605.0607	68.66	607.5368	47.10
Rev. 200 °C	451.27	12.56	565.6487	37.35	525.1937	38.89
Rev. 400 °C	557.89	11.32	562.1896	37.92	564.935	39.36

Como se puede apreciar en la tabla anterior, la dureza tuvo un mayor incremento en las piezas de llegada, normalizadas y revenidas a 200 °C, las piezas templadas disminuyeron su dureza y para el caso de las piezas revenidas a 400 °C, la dureza no tuvo cambios significativos.

Por otro lado, las lecturas entre los valores de los dos tratamientos de nitruración son muy similares entre sí. A pesar de que la variable principal fue el tiempo de exposición, también hubo un cambio de 100 °C en la temperatura de nitruración, sin embargo, los resultados finales demuestran que no hubo gran diferencia en la dureza superficial de las probetas, por lo que podemos atribuir esta situación directamente a la temperatura de nitruración, ya que este factor es una de las variables principales para lograr una buena nitruración, como se observa en la figura 4.16.

Hay que destacar, que cada una de las 10 indentaciones realizadas en las probetas de la primera nitruración fueron muy dispersas, lo cual podemos observar en las lecturas de la desviación estándar, por el contrario, en las probetas de la segunda nitruración, las indentaciones fueron más homogéneas, esto lo podemos atribuir directamente al tiempo de nitruración, ya que entre los dos procesos hubo un incremento en el tiempo de 6 horas, lo cual, homogenizó la dureza en las superficies de las probetas, comprobándolo con los valores de la desviación estándar. La fase martensita al tener una estructura más densa puede contribuir a tener una dureza más alta que la fase Fe- α [85].

Como se puede observar en las figuras 4.17 y 4.18 en los resultados de dureza, a pesar de no variar mucho entre sí, los valores más altos se emparejaron en el segundo tratamiento de nitruración, atribuido al incremento en la duración del proceso de nitrurado.

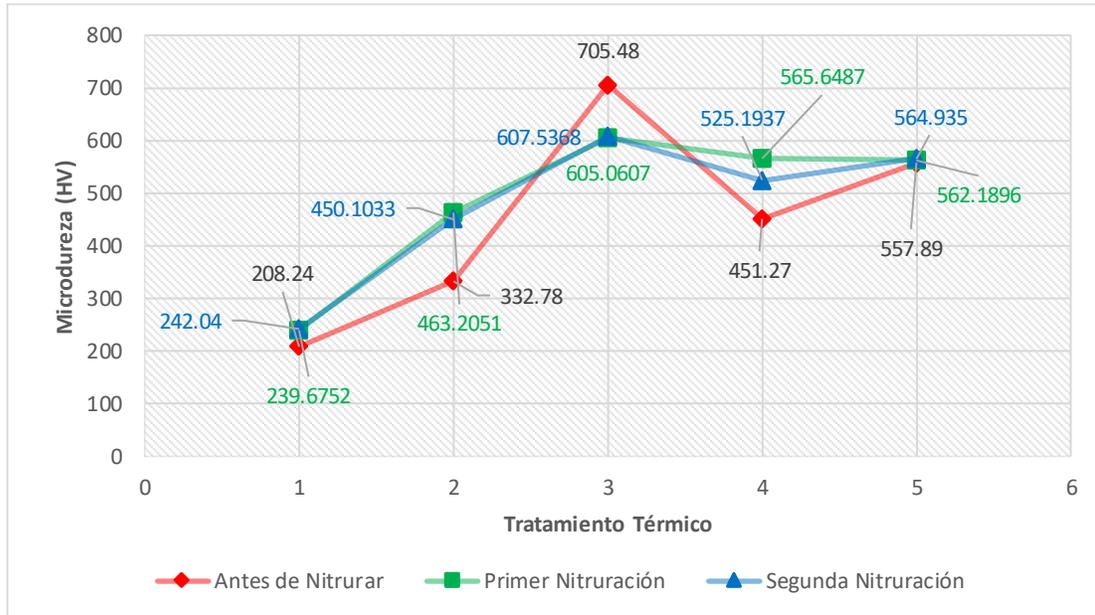


Figura 4.16. Representación de los promedios de dureza superficial en las probetas antes y después de la nitruración.

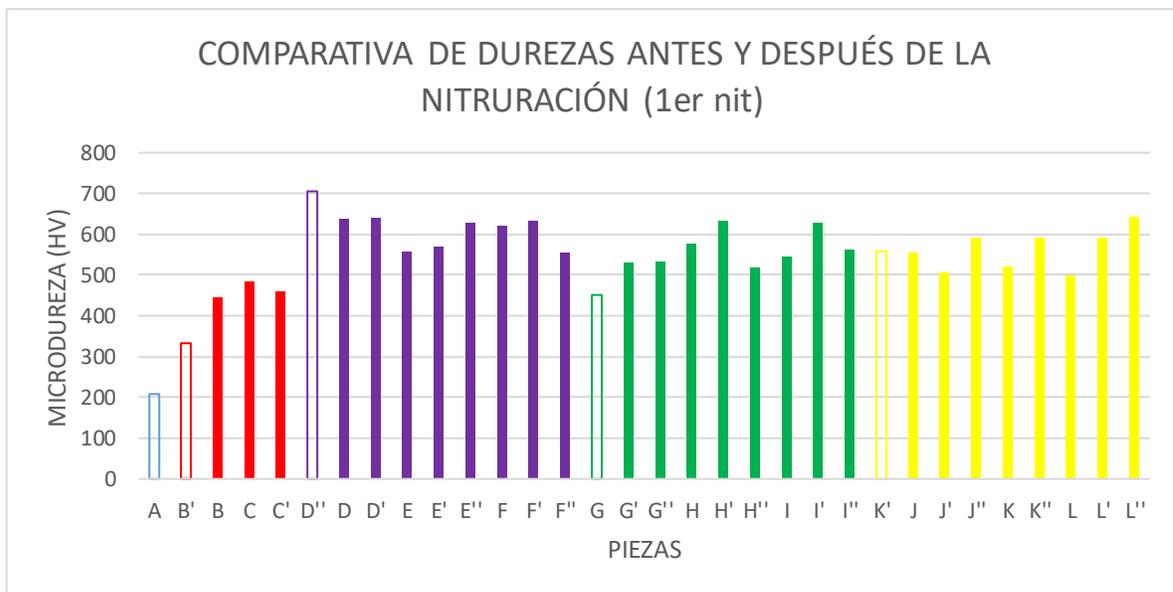


Figura 4.17. Representación gráfica de la dureza individual después del primer tratamiento de nitruración.

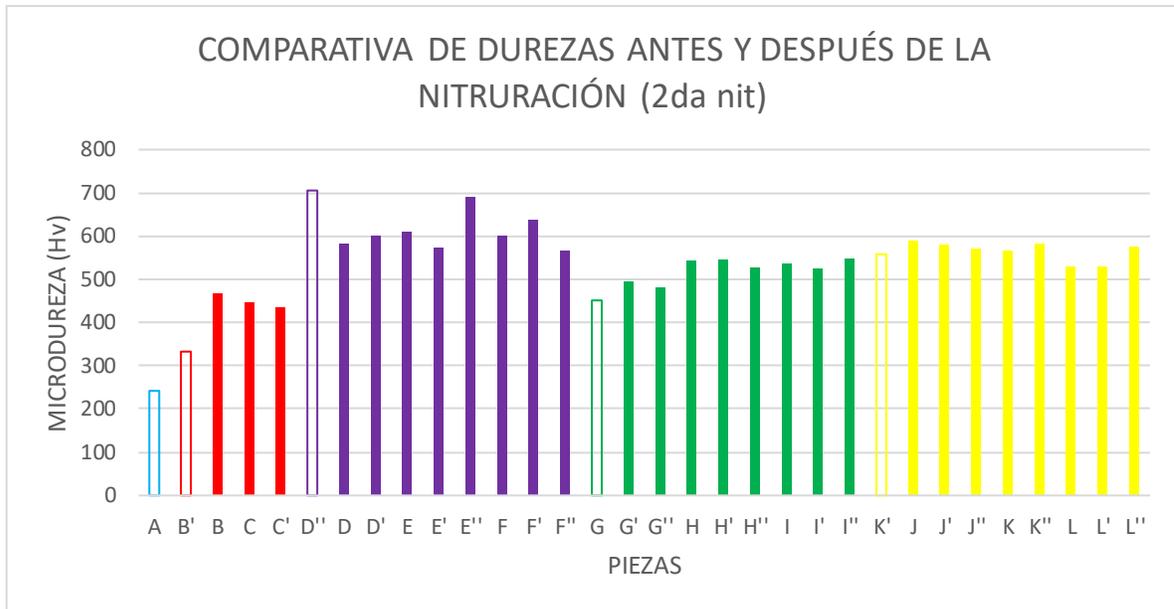


Figura 4.18. Representación gráfica de la dureza individual después del segundo tratamiento de nitruración.

La formación de la capa compacta muy delgada con una zona de difusión con presencia de nitruros, favorecieron el incremento de la dureza superficial en las muestras analizadas. Por el contrario, las probetas que fueron templadas presentaron una ligera disminución en la dureza superficial, esto puede ser debido a que la temperatura de nitruración propició una liberación de esfuerzos residuales [80].

En la figura 4.19, se muestran imágenes de MEB y la gráfica para las lecturas correspondientes al perfil de dureza desde la superficie del material hacia el interior de este. Se cortaron piezas de sección transversal nitruradas y se tomaron lecturas de microdureza aproximadamente a 20 μm de la superficie para seguir hacia el centro de la pieza con lecturas cada 50 μm .

Se puede observar que existe un perfil de disminución de la dureza desde la superficie del material hacia el interior, ocasionado por la disminución del nitrógeno desde la superficie hacia el interior del material, corroborando los resultados obtenidos por line scan y mapeos de elementos.

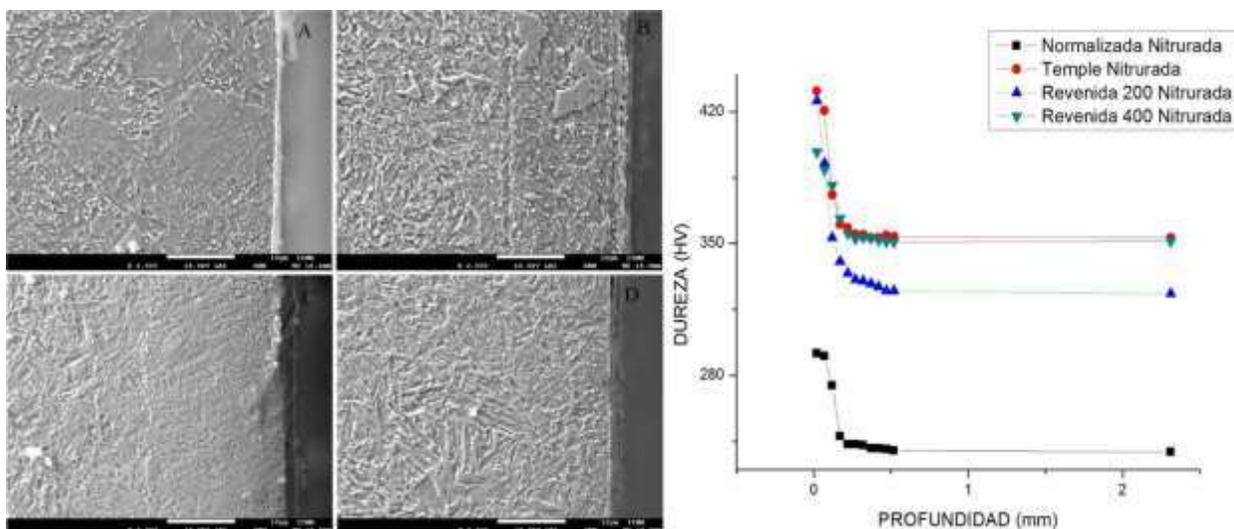


Figura 4.19. Imágenes de SEM para los perfiles de las piezas A) Normalizada, B) Templada, C) Revenida a 200°C y D) Revenida a 400 °C y Gráfica de los Perfiles de Dureza.

Derivado de los resultados anteriores se decidió cambiar las condiciones de nitruración con la intención de formar una capa compacta y homogénea de los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N. A continuación, se presentan las condiciones de nitruración y los resultados de la experimentación realizada. Es importante mencionar que se realizaron experimentos de nitruración solamente sobre la muestra normalizada que de acuerdo con los resultados anteriores nos dieron los mejores resultados de dureza, espesor, homogeneidad de la capa nitrurada y formación de una capa blanca. Como se observa en la tabla 4.2 se nitruraron aceros normalizados AISI 4140 con dos flujos de gases diferentes manteniendo la temperatura, tiempo y presión constantes. Las muestras fueron etiquetadas como S1: Muestra de llegada, Muestra S2 y S3 nitruradas.

Tabla 4.2. Parámetros de tratamiento de nitruración.

Material	Temperatura de nitruración	Flujo de gases (N ₂ -H ₂ -Ar)	Presión	Tiempo
Acero AISI 4140				
S1	-----	-----	-----	-----
S2	420 °C	20-2-68	300 Pa	180 min
S3	420 °C	73-1-26	300 Pa	180 min

La figura 4.20 muestra los resultados de los difractogramas de rayos X realizados a la muestra de llegada (muestra S1) y nitruradas (S2 y S3). Se puede apreciar reflexiones solamente de la fase ϵ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ sobre la superficie de la muestra S2, lo que indica que la formación de la fase inicia en la superficie. Este resultado demuestra que se formó una capa muy fina del compuesto en la superficie y demostró que la mezcla de gases puede evitar la existencia de una capa compuesta. A medida que el contenido de nitrógeno se incrementó a 73% vol., se observó claramente la formación de una mezcla de fases de nitruros ϵ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ y γ' - Fe_4N sobre la superficie de la muestra S3. Este resultado demuestra que el crecimiento de la capa compuesta depende de la concentración de nitrógeno [81]. La reflexión más fuerte de la fase γ' - Fe_4N es la (111) que esta traslapada con la reflexión (002) de la fase ϵ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ a un ángulo de 42° .

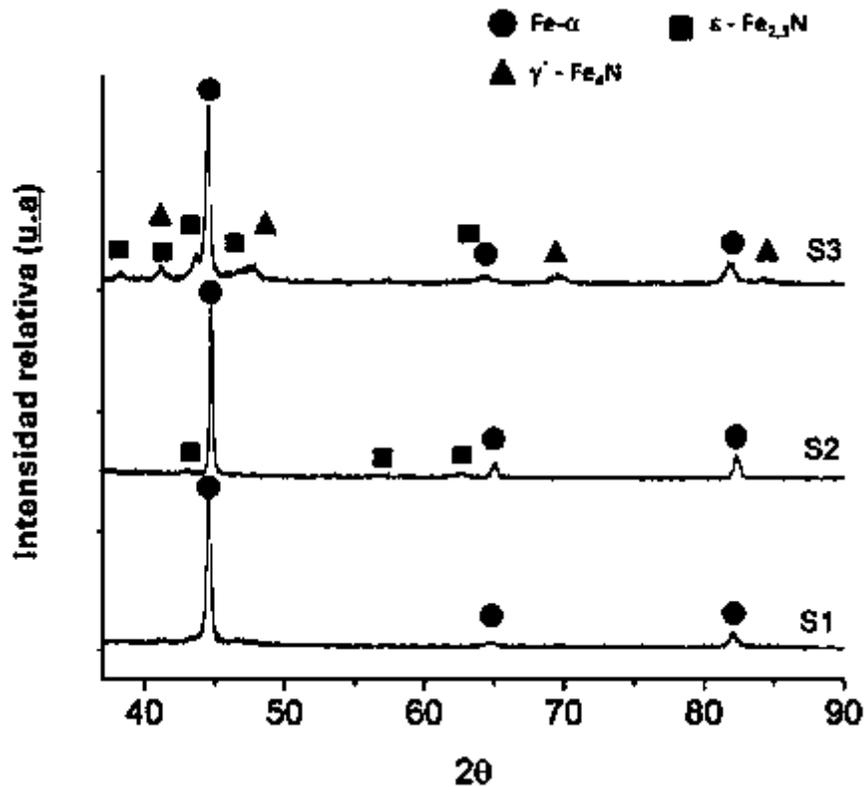


Figura 4.20. Difractogramas de Rayos X de las muestras de llegada (S1), y nitruradas (S2 y S3).

El espesor y homogeneidad de la capa nitrurada formada sobre la muestra S3 se muestra en la figura 4.21(a) y los análisis de line scan por espectroscopia de energía dispersada (EDS) se muestran en la imagen 4.21(b).

La figura 4.21(a) muestra una imagen de la sección transversal de la muestra nitrurada. Se observa una capa nitrurada compacta señalada con una flecha azul. Aunque las muestras se enfriaron lentamente dentro del horno no se observan precipitaciones en la zona de difusión. El espesor de la capa nitrurada es alrededor de 4 μm . La figura 4.21(b) muestra un perfil de concentración de elementos de la superficie del material hacia el interior del acero. El contenido de N decrece con la profundidad y la concentración de Cr se incrementa hacia la superficie debido a que es un elemento fuerte formador de nitruros. A pesar de esto, no se detectó alguna fase como el CrN en los difractogramas de rayos x. Esto podría deberse a la baja concentración de Cr en el acero que no presenta un cambio significativo en función de la distancia o que la concentración de CrN es muy baja para ser detectada por esta técnica.

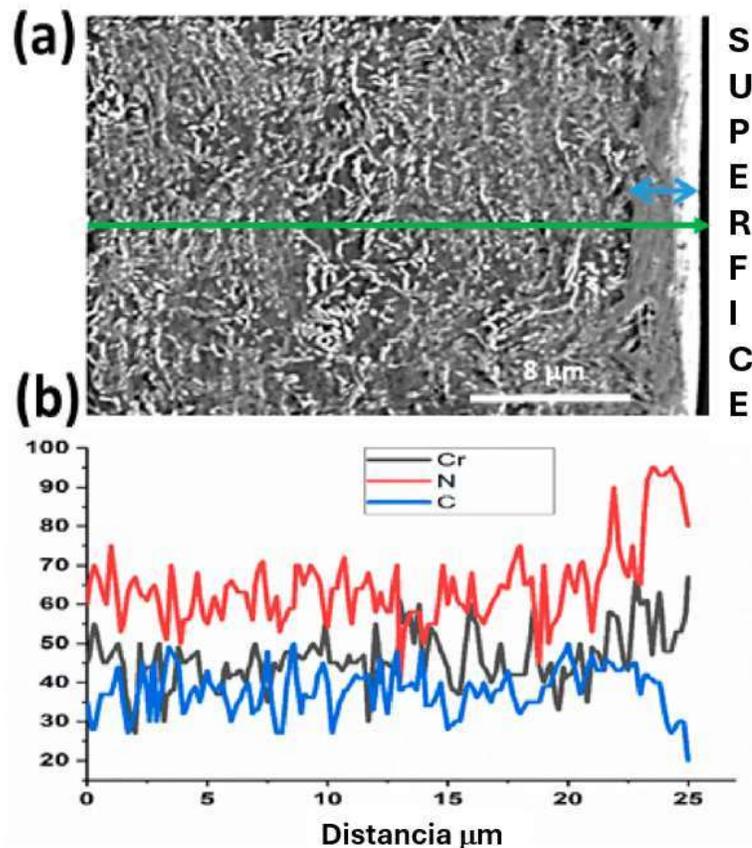


Figura 4.21. (a) Sección transversal por SEM de la muestra nitrurada (S3) y (b) line scan del C, N y Cr.

La figura 4.22 muestra un mapeo de elementos del C, N y Cr sobre la muestra nitrurada S3. Se puede observar que el contenido de nitrógeno se incrementa sobre la capa nitrurada y que decrece hacia el interior de la muestra y que el contenido del C y Cr no presentan un cambio significativo en su concentración.

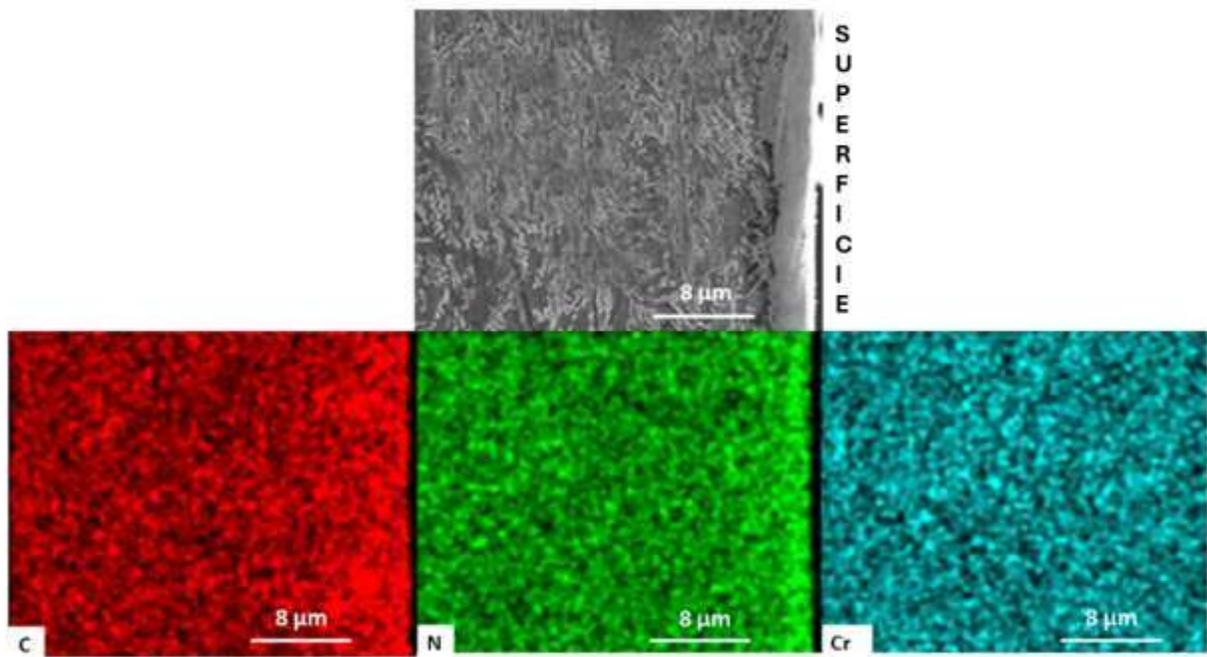


Figura 4.22. Análisis por mapeo de los elementos C, N y Cr sobre la muestra nitrurada S3.

La figura 4.23, muestra los parámetros microestructurales obtenidos por refinamiento Rietveld de los cambios sufridos del tamaño de cristalita, microdeformaciones (r.m.s) y la cuantificación de las fases de nitruros formados sobre la superficie de la muestra S3 debido al tratamiento de nitruración.

Las condiciones para el refinamiento de las muestras y obtener sus parámetros microestructurales fueron realizadas bajo las siguientes consideraciones en el software MAUD:

- Ajuste al modelo de ensanchamiento de línea del tipo Popa [86].
- Textura arbitraria.
- Un modelo isotrópico para el tamaño-deformación de la fase ferrita y de la fase γ -Fe₄N.
- Un modelo anisotrópico de tamaño deformación para la fase ϵ -Fe₂₋₃N.

El tamaño de la cristalita de la ferrita para todas las muestras fue de alrededor 260 nm, para el nitruro ϵ -Fe₂₋₃N fue de alrededor de 55 nm, mientras que para la fase γ' -Fe₄N para la muestra S3 fue de alrededor de 10 nm. Los valores de microdeformación fueron de 4.1×10^{-4} , 1.75×10^{-3} y 1.92×10^{-3} para las muestras S1, S2 y S3 respectivamente. Los resultados de las cuantificaciones de las fases mostraron que la muestra S2 contiene un 20.5 % en peso de la fase ϵ -Fe₂₋₃N y la muestra S3 contiene un 34.1 % en peso de la fase ϵ -Fe₂₋₃N y un 25.6 % en peso de la fase γ' -Fe₄N. De la figura 4.23 se observa que los valores de la microdureza se incrementan cuando los valores de la microdeformación (r.m.s) de la ferrita incrementan, así como del aumento de la cantidad de fases de nitruros en la muestra. Demostrando que la elevación de la microdureza en los tratamientos de nitruración es producido por un efecto combinado de la cantidad de nitruros en la capa compuesta y la microdeformación en la ferrita producida durante los procesos de nitruración [87].

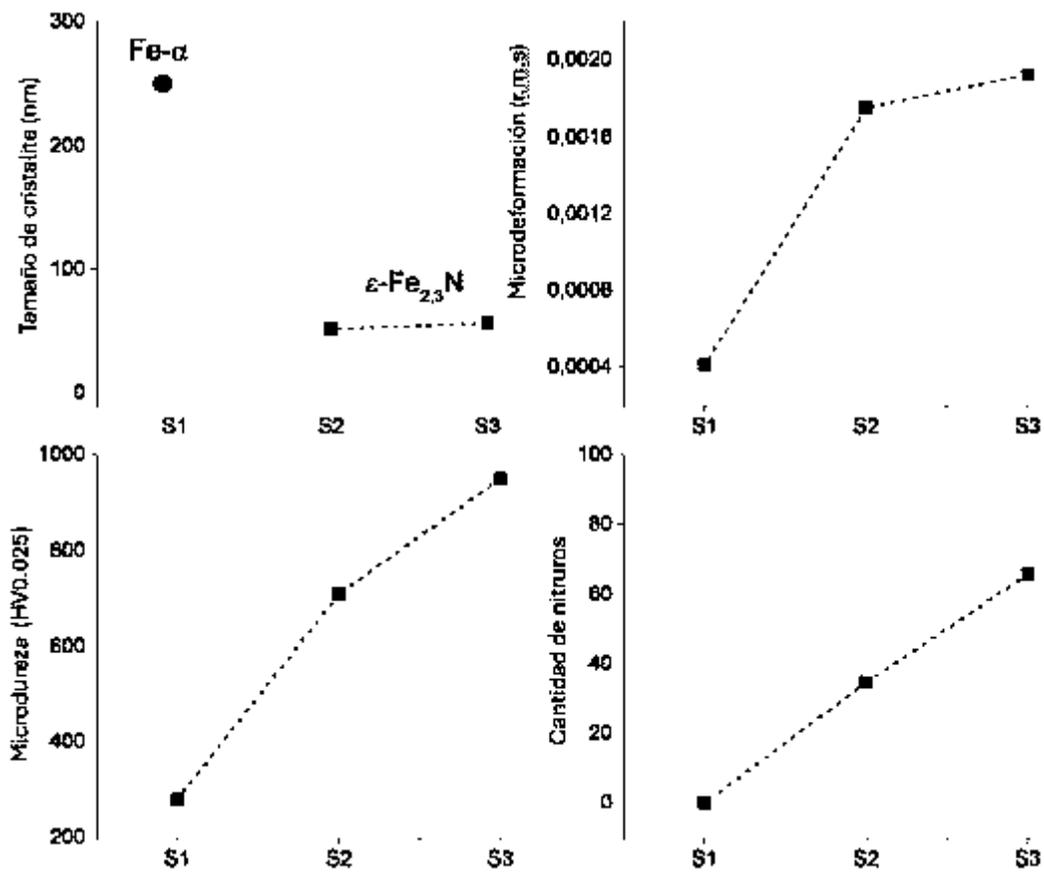


Figura 4.23. Evolución del tamaño de cristallita, microdeformación (r.m.s de la ferrita), microdureza y cuantificación de los nitruros en la capa compuesta (ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N).

La figura 4.24 muestra el perfil de microdureza para cada condición analizada. En las muestras S2 y S3 se observa un comportamiento esperado. La alta concentración de N_2 en la mezcla del gas, genera un valor alto de la dureza sobre las capas nitruradas obtenidas. Este resultado confirma que el centro del material no se suaviza debido al tratamiento largo de nitruración, es decir, la microestructura del centro permanece inalterada después del proceso de nitruración. Los perfiles de microdureza indican que la dureza decrece a medida que nos movemos de la superficie hacia el interior del material, debido a los efectos de endurecimiento y atrapamiento de los nitruros ϵ - $Fe_{2-3}N$ y γ' - Fe_4N en la capa nitrurada, con la concentración de este último disminuyendo hacia el interior del material [87]. La disminución gradual de la dureza desde la superficie hacia el interior del material favorece la eliminación de concentración de esfuerzos mejorando la resistencia a la fatiga. [88,89]

El comportamiento del perfil de disminución de la microdureza en las muestras nitruradas S2 y S3 no presentan una disminución de la microdureza muy pronunciada cerca de la superficie lo que sugiere que la capa formada no presentara problemas de fallas bajo cargas de impacto. El perfil mostrado de la muestra S3 demuestra un perfil de microdureza óptimo con un gradiente de distribución y alta dureza superficial (sobre los 900 Hv). Esta dureza puede resultar de la alta presencia de la fase ϵ - $Fe_{2-3}N$ la cual es más dura comparada con otros nitruros. Chen et al [90] calculó que la dureza de la fase ϵ - $Fe_{2-3}N$ es de 9.48 GPa y la de la fase γ' - Fe_4N es de 6.01 GPa. Jiang et al [91] demostró por cálculos de densidad de electrones de valencia que la fase Fe_2N tiene el mejor efecto de endurecimiento, seguido por la fase Fe_3N y Fe_4N . Por lo que la fase $Fe_{2-3}N$ es más dura que la fase γ' - Fe_4N . Lo cual concuerda con nuestros resultados obtenidos.

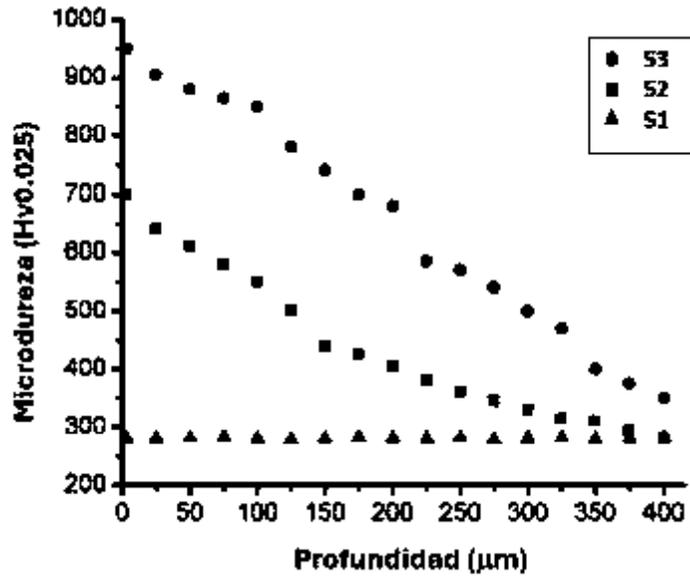


Figura 4.24. Perfil de microdureza contra profundidad de capa del acero de llegada (S1) y aceros nitrados (S2 y S3).

En un cuarto intento de obtener una capa compacta más gruesa y homogénea y compuesta de una mayor cantidad de nitruros se realizó un cuarto experimento de nitruración con las condiciones mostrada la tabla 4.3, en el cual, se modificaron las variables experimentales, con la finalidad de incrementar el espesor y cantidad de nitruros en la capa compacta. De esta manera como se observa en la tabla 4.3 se nitruraron aceros normalizados AISI 4140 con dos flujos de gases diferentes manteniendo la temperatura, tiempo y presión constantes. Las muestras fueron etiquetadas como S1: Muestra de llegada, Muestra S2 y S3 nitruradas.

Tabla 4.3. Parámetros de Nitruración.

Material	Temperatura de nitruración	Flujo de gases (N ₂ -H ₂ -Ar)	Presión	Time
Acero AISI 4140				
S1	-----	-----	-----	-----
S2	400 °C	30-5-65	300 Pa	180 min
S3	400 °C	60-15-25	300 Pa	180 min

La figura 4.25 muestra el patrón de difracción de rayos x de la muestra de llegada y nitruradas. Se observa la formación de diferentes nitruros dependiendo de la composición del gas. La figura 4.25(a) muestra los picos del Fe- α característicos del acero 4140 normalizado. Se observa que para las nitruraciones de las muestras S1 y S2 la migración de nitrógeno de la superficie al sólido a baja temperatura produce la formación de nitruros. En la figura 4.25(b) se observa la formación de una monocapa formada del nitruro ϵ -Fe₂₋₃N y en la figura 4.25(c) se muestra la formación de una mezcla de fases nitruradas compuesta por los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N [92,93].

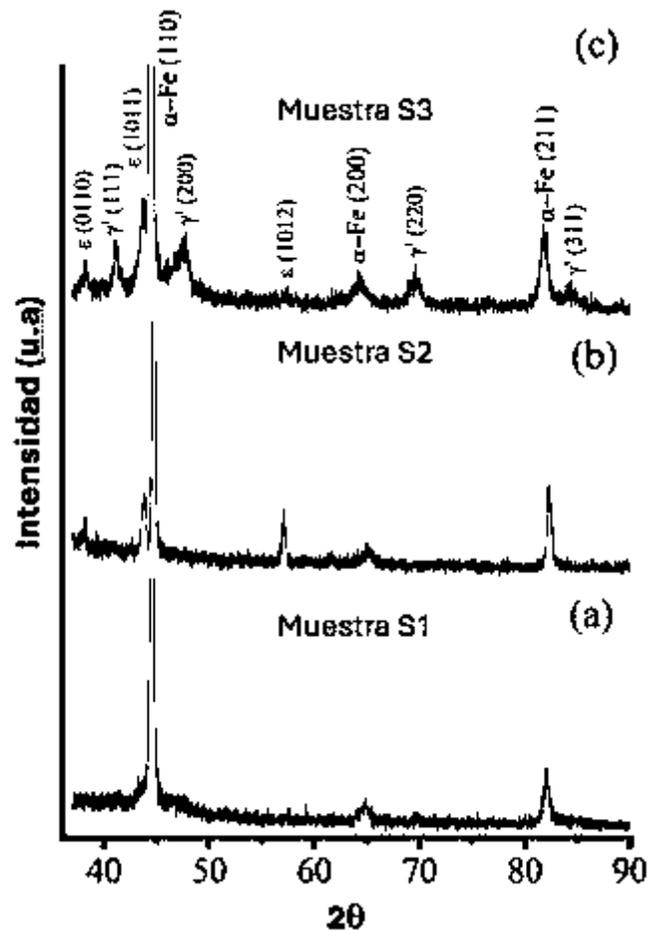


Figura 4.25. Difractogramas de Rayos X, a) muestra de llegada, b) muestra nitrurada S2 y c) muestra nitrurada S3.

La figura 4.26 Muestra una vista de la sección transversal de la capa nitrurada compacta para las dos composiciones diferentes de gases (N₂-H₂-Ar). Se puede observar que el espesor de la capa nitrurada se incrementa con el incremento de la cantidad de nitrógeno y Ar en el gas [93]. Esto se

debe que a baja temperatura la difusión del nitrógeno se mejora a través de las fronteras de grano en lugar de un crecimiento controlado por difusión. [94]

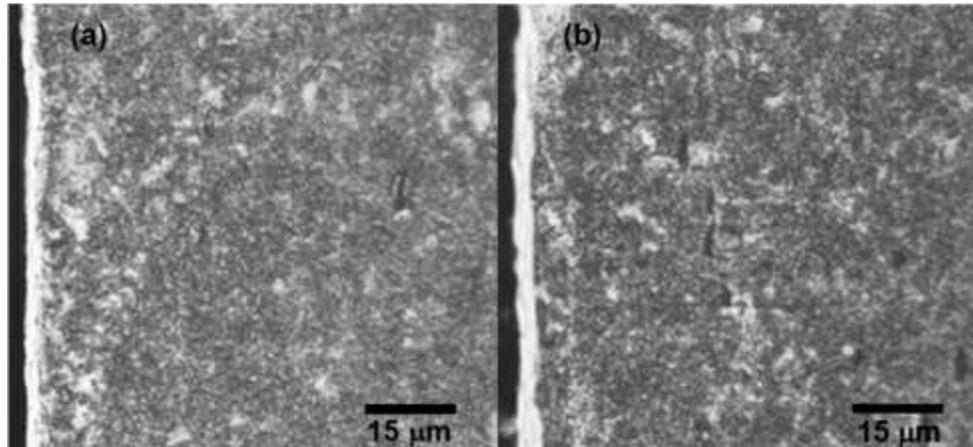


Figura 4.26. Micrografías ópticas de la capa nitrurada de las muestras a) S2 y b) S3.

Los resultados de las curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de llegada y nitruradas se muestran en la figura 4.27. Los resultados muestran que en la muestra S1 (llegada) presenta un potencial E_{corr} más activo de alrededor de -901 mV, mientras que en las muestras nitruradas (S1 y S2) se presentan potenciales de E_{corr} más positivos de alrededor de -406 mV y -369 mV respectivamente. Se observó un comportamiento de activación durante los experimentos potenciodinámicos reportados por varios autores [95,96]. Este comportamiento fue asociado a la presencia de nitruros sobre la superficie de las muestras S2 y S3 [93]. Las muestras S2 y S3 muestran un comportamiento activo dentro de los primeros 200 mV del potencial de polarización anódica, seguido de una densidad de corriente limitada controlada por reacciones de reducción.

La muestra de llegada S1 muestra una densidad de corriente limitada que se incrementa en la polarización anódica inicial (de alrededor 500 mV, de -850 a -350 aproximadamente referido como un rango semipasivo) pero presenta una pendiente corriente/potencial que se incrementa de manera similar que las muestras tratadas S2 y S3. Se observan bajos valores de densidades de corriente (i_{corr}) por el método de los interceptos de Tafel. En la muestra S3 se obtuvo el valor más bajo de i_{corr} comparado con las muestras S2 y S1, con un valor de 0.18×10^{-6} A/cm² aproximadamente, el valor de i_{corr} para S2 y S1 fue de 0.5×10^{-6} mA/cm² y de 2.38×10^{-6} mA/cm² respectivamente.

Estos resultados están en congruencia con los obtenidos por Jiqiang Wu et al. [97] indicando que se presenta una actividad baja y consecuentemente se genera una velocidad de corrosión baja. Mientras que en la región catódica las muestras S2 y S3 mostraron una velocidad de disolución controlada por la difusión de la reacción de reducción de oxígeno (ORR), que alcanzó un valor de densidad de corriente límite i_{lim} de $5 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$. Por otra parte, la muestra S1 fue controlada por la velocidad de reducción en dos rangos de polarización y la reacción de reducción de 2H^+ a H_2 en el mecanismo de transferencia de carga. La tabla 4.4 presenta los valores obtenidos de E_{corr} y de i_{corr} obtenidos por el método de interceptos, las pendientes de Tafel fueron determinadas mediante ajuste lineal de los datos de polarización potenciodinámica en el rango $\pm 100 \text{ mV}$ vs OCP (Potencial de circuito abierto) y de S1 después del rango semipasivo en la rama anódica.

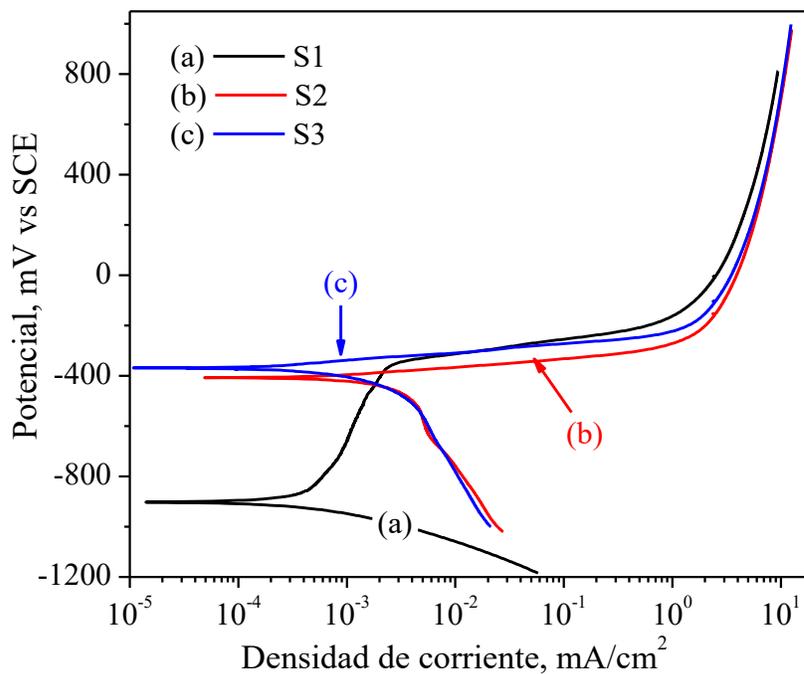


Figura 4.27. Curva de polarización potenciodinámica de las muestras a) de llegada S1, b-c) nitruradas S2 y S3.

Tabla 4.4. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización electroquímicas.

Sample	E_{corr} (mVSCE)	i_{corr} (A/cm ²)	Semipassive Range (mVSCE)	Range i (mA/cm ²)	β_a mV/dec	β_c mV/dec	i at 800 mV SCE (mA/cm ²)
S1	-901	2.38×10^{-6}	-850 to -345	4.1×10^{-4} 2.2×10^{-3}	38*	-206	9.23
S2	-406	0.5×10^{-6}	-----	----	27	-170	10.6
S3	-369	0.18×10^{-6}	-----	----	33	-152	10.6

Pruebas a largo plazo

La figura 4.28 muestra los resultados de la variación del potencial de corrosión E_{corr} vs tiempo de inmersión en la solución salina. La muestra S1 muestra un decremento gradual del E_{corr} a valores más negativos desde el momento inicial hasta la finalización de la prueba, siendo un valor inicial de -658 mV hasta un valor de -712 mV. Esto es asociado a una disolución del material incluyendo la formación de sitios de corrosión [98-100]. Las muestras S2 y S3 muestran un comportamiento opuesto al de la muestra S1. Inician con valores de E_{corr} más nobles o positivos de -665 mV y -638 mV respectivamente.

La muestra S2 presenta un valor casi constante del potencial de corrosión E_{corr} durante las primeras 14 horas, posteriormente empieza una disminución gradual del E_{corr} hasta un valor final de -661 mV y la muestra S3 presenta un aumento gradual del valor del potencial de corrosión hasta las primeras 12 horas del ensayo, se mantiene constante hasta las 15 horas del ensayo y posteriormente se observa una disminución gradual del potencial de corrosión E_{corr} de -624 mV a las 22 horas del ensayo. Estos resultados demuestran que la formación de la capa compuesta incrementa la resistencia a la corrosión del acero nitrurado bajo las condiciones experimentales realizadas [101]. El incremento gradual del valor del potencial de corrosión pudo ser debido a la formación de una capa estable pseudopasiva sobre la superficie del acero nitrurado durante las primeras horas del ensayo que pudo ser debido a un enriquecimiento de Cr en la superficie después de la disolución del Fe en las regiones activas induciendo a un comportamiento pseudopasivo [102].

Posteriormente esa capa estaba siendo destruida por lo que el valor del potencial de corrosión aumento [103-105]. En el caso de la muestra S2 se obtuvo un valor más bajo del potencial de corrosión al final de la prueba, comparado con el valor de inicio, indicando el inicio de la degradación de la capa nitrurada compuesta. No se observaron la formación de picaduras en las superficies ensayadas al finalizar los experimentos en las muestras S2 y S3.

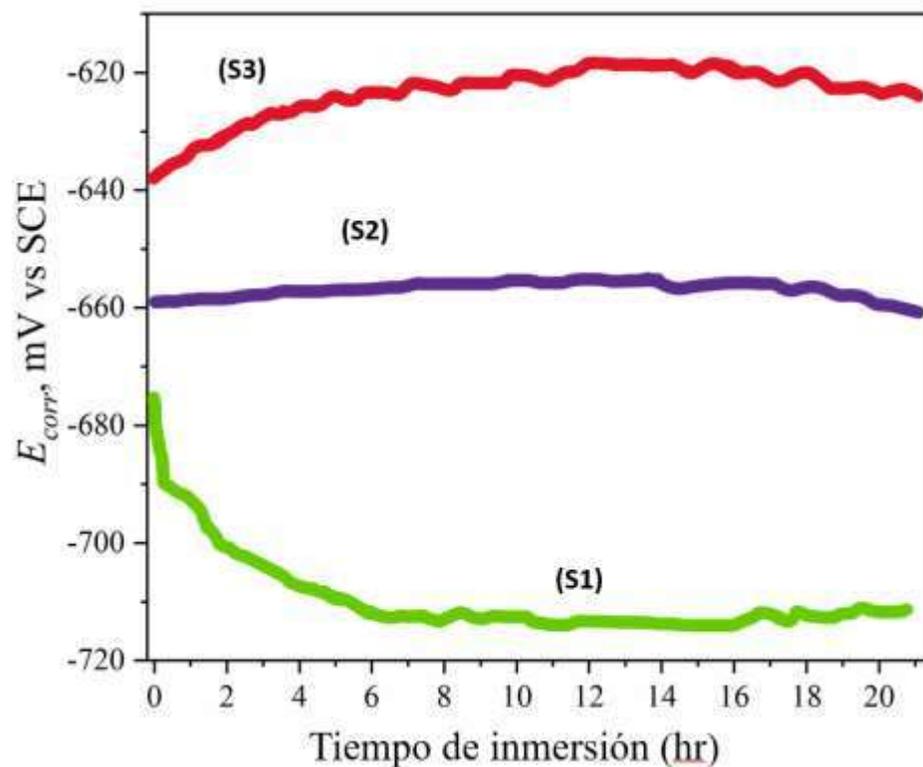


Figura 4.28. Potencial de corrosión contra tiempo de inmersión del acero 4140 a) S1, b) S2 y c) S3 inmersas en agua de mar sintética.

De los resultados de la resistencia a la polarización lineal (LPR) descritos en la tabla 4.4 (variables experimentales iniciales de corrosión), la cinética de la velocidad de corrosión (Corrosion rate, CR) fueron calculados de acuerdo con la norma ASTM G102 [106], donde la velocidad de corrosión (CR) se expresa mediante la ecuación 1.

$$CR = k \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (1)$$

Dónde:

EW = peso equivalente de la aleación.

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión.

ρ = densidad de la aleación.

k = constante.

El peso equivalente fue obtenido de las ecuaciones (2) y (3)

$$EW = \frac{1}{Q} \quad (2)$$

$$Q = \sum \frac{n_i f_i}{w_i} \quad (3)$$

Donde:

f_i = fracción de masa del elemento i -th de la aleación.

n_i = valencia del elemento i -th de la aleación.

w_i = peso atómico del elemento i -th de la aleación.

La densidad de corriente de corrosión se obtuvo de los valores de LPR, como se muestra en la ecuación (4).

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (4)$$

Dónde:

B = Constante de Stern-Geary, la cual es obtenida de las pendientes catódica y anódica de Tafel y con la ayuda de la ecuación (5):

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (5)$$

La figura 4.29 muestra la cinética de la velocidad de corrosión (corrosión rate, CR) de la muestra de llegada (S1) y de las muestras nitruradas (S2 y S3) obtenidas de las mediciones de LPR. La velocidad de corrosión de la muestra S3 aumenta de 15 $\mu\text{m/año}$ a 17.5 $\mu\text{m/año}$ antes de la primera hora de permanencia, posteriormente incrementa su valor a 18.3 $\mu\text{m/año}$ antes de las primeras 3 horas de permanencia, observándose un incremento muy ligero en la velocidad de corrosión hasta un tiempo de 22 horas de permanencia con valor final de la velocidad de corrosión de 23.5 $\mu\text{m/año}$. La muestra S2 muestra un valor inicial de la velocidad de corrosión de 27 $\mu\text{m/año}$, fluctuando su valor durante las primeras 3.5 horas y con un incremento gradual de la velocidad de corrosión alrededor de este valor de velocidad de corrosión durante el resto de la prueba presentando un valor final de la velocidad de corrosión de 35 $\mu\text{m/año}$. Finalmente, la muestra S1 presenta el valor más alto de velocidad de corrosión de 36.7 $\mu\text{m/año}$, observándose un incremento de la velocidad de corrosión con respecto al tiempo de permanencia hasta un valor de 42 $\mu\text{m/año}$.

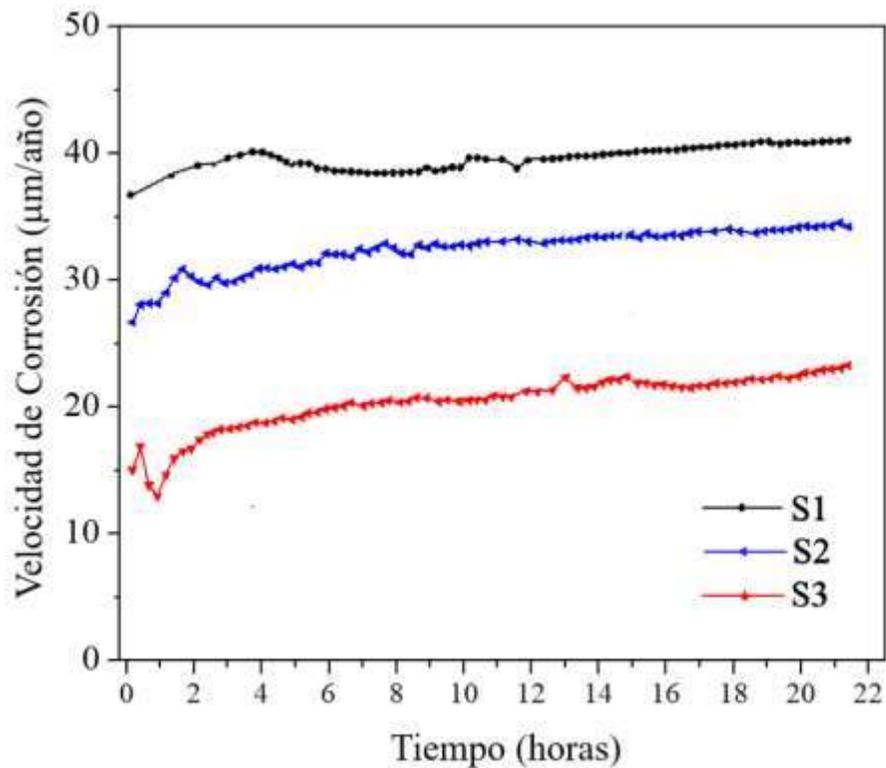


Figura 4.29. Velocidad de corrosión cinética del acero 4140 contra el tiempo de inmersión a) S1, b) S2 y c) S3 inmersas en agua de mar sintética.

La figura 4.30 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las superficies corroídas en agua de mar. La figura 4.30(a) que corresponde a la muestra S1 se observan la formación de picaduras distribuidas sobre la superficie del acero, debido a la presencia de áreas activas sobre la superficie, las cuales están de acuerdo con lo obtenido por W. Jiqiang y colaboradores [97]. Estos resultados también concuerdan con lo obtenido en nuestros ensayos de pruebas a largo plazo. En las figuras 4.30 (b) y (c) de las muestras S2 y S3 respectivamente no se observan la presencia de picaduras sobre la superficie. No obstante, se observa que se depositaron productos de corrosión sobre la superficie de las muestras nitruradas que se analizan a continuación.

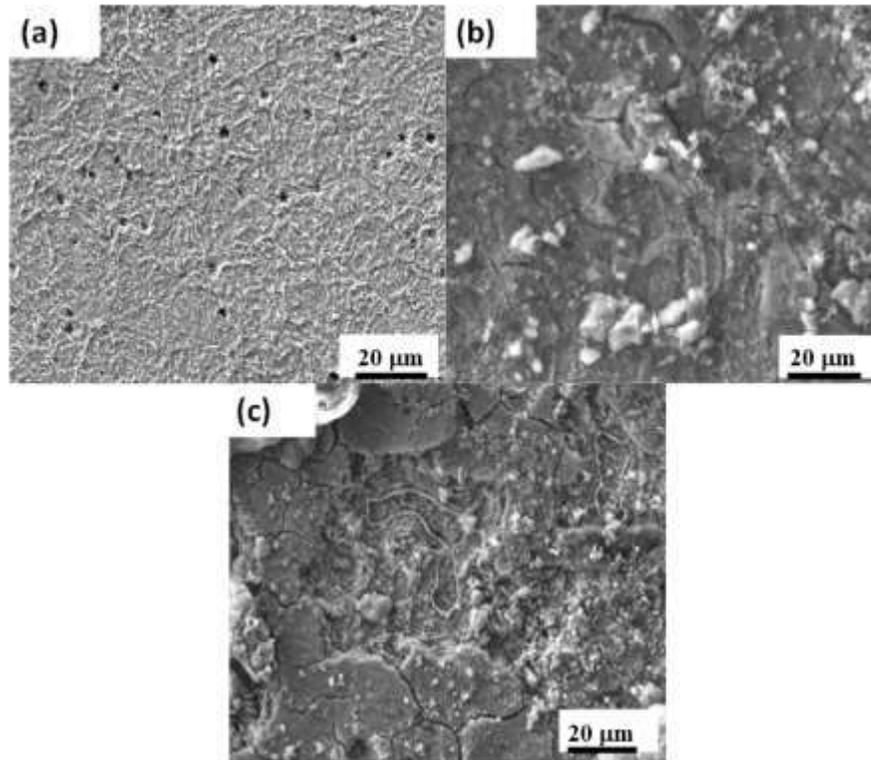
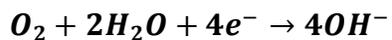
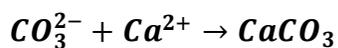
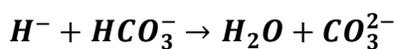


Figura 4.30. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las superficies corroídas de las muestras a) S1, b) S2 y c) S3.

El pH del electrolito es 8.4, se producen iones hidróxilo en la reacción de reducción de acuerdo con la siguiente ecuación:



El pH del agua de mar es controlado por el dióxido de carbono y los OH^- son adicionados como resultado del proceso catódico, teniendo las siguientes reacciones:



Estas reacciones de arriba fueron corroboradas por los resultados de EDS mostrados en la figura 4.31. Las zonas blancas sobre la superficie de las muestras corroídas son depósitos de carbonato

de calcio (CaCO_3) [105,106] y las zonas oscuras son ricas en elementos como el Mg, Fe, Cr, Si, Na.

Muchos de los compuestos disueltos en la solución de agua de mar están presentes como pares iónicos o complejos y no como simples iones. Cerca del 13% de Mg y el 9% de Ca están como sulfatos de magnesio y calcio, mientras que los complejos del Si y el Fe se encuentran como hidróxilos [107,108]. Basso et al. [109] reportaron que la presencia de los nitruros $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ and $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ en la capa nitrurada incrementan la resistencia a la corrosión, pero también la rugosidad de la superficie juega un papel importante en la resistencia a la corrosión, debido a que la concentración de oxígeno es diferente en los valles y puntas en un acabado rugoso, donde los valles actúan como cátodos y las puntas como ánodos, lo que indica que las superficies de las muestras nitruradas son rugosas.

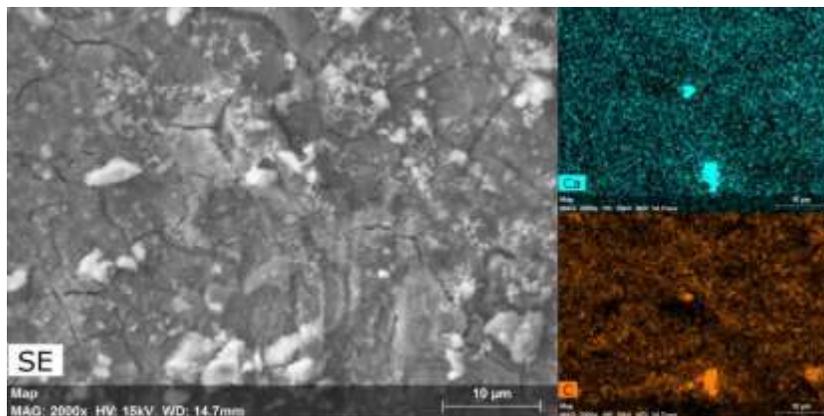


Figura 4.31. Micrografías de las superficies corroídas de la muestra S3, con el mapeo por EDS de los elementos Ca y C.

La figura 4.32 muestra las curvas de polarización potenciodinámica, curvas de Nyquist e imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras S1 y S3. En la figura 4.32 (a) se observa que la muestra S1 se corroe siguiendo un mecanismo de corrosión uniforme [110]. Se observa un comportamiento de activación en las muestras S2 y S3 que está asociada a la presencia de nitruros sobre la superficie de los aceros nitrurados [111]. La figura 4.32 (b) muestra una micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra de llegada, donde se observa la presencia de productos de corrosión sobre la superficie metálica después del lavado de los electrodos de trabajo con la presencia de picaduras sobre la superficie del acero.

En la figura 4.32 (c) se muestran los resultados del comportamiento de la impedancia después de 12 y 14 horas de inmersión. La muestra sin nitrurar (S1) muestra una cúpula que no cierra en ambos tiempos de inmersión indicando que el proceso puede estar relacionado a mecanismos de difusión, esto concuerda con el comportamiento pseudopasivo que se observa en la curva potenciodinámica. Mientras que las muestras S2 y S3 se presenta un domo cerrado para ambos tiempos de inmersión, lo que indica una resistencia a la transferencia de carga debido a la formación de una capa compacta nitrurada [112]. Las figuras 4.32 (d-e) muestran las micrografías de las superficies expuestas a la corrosión de la muestra S2 y S3 respectivamente.

Se observa que la muestra S3 presentó la resistencia más alta a la corrosión que la muestra S2 sin presentar la formación de picaduras debido a la formación en mayor medida de una capa compacta compuesta de una mezcla de nitruros ϵ -Fe_{2.3}N y γ' -Fe₄N comparada con la muestra S2 que presento una capa menos gruesa compuesta solo del nitruro ϵ -Fe_{2.3}N donde se observa la formación en menor medida de picaduras sobre la superficie del acero comparada con la muestra S1.

No se observaron las presencias de productos de corrosión sobre la superficie de las muestras nitruradas, lo que pudo ser debido a que fueron solubles y disueltos durante el lavado de los electrodos de trabajo. La tabla 4.5 Resume los parámetros electroquímicos obtenidos del ensayo de corrosión.

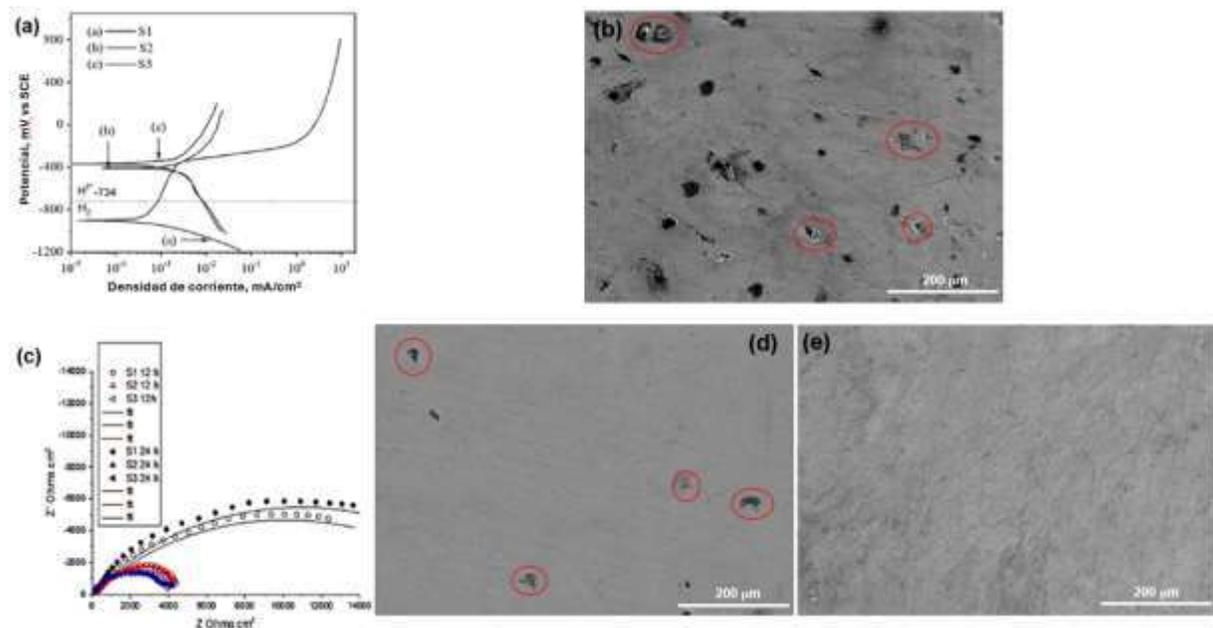


Figura 4.32. (a) Curvas de polarización potenciodinámica, (b) Micrografía de SEM de la muestra S1, (c) curvas de Nyquist y (d-e) micrografías de SEM de las muestras S2 y S3 respectivamente en agua de mar.

Tabla 4.5. Parámetros electroquímicos del acero AISI 4140 de llegada y nitrurado en agua de mar simulada.

Muestra	E_{corr} (mV _{SCE})	I_{corr} (A/cm ²)	R_s (Ohms cm ²) _{12 hr}	R_p (Ohms cm ²) _{12 hr}
S1	-901	2.38×10^{-6}	35.42	—
S2	-406	2.38×10^{-6}	133.9	4798
S3	-369	2.38×10^{-6}	23.88	2192

4.4. Perfilometría y Scratch.

Para esta técnica, se analizaron las piezas de llegada, normalizadas nitruradas, templadas nitruradas, revenidas a 200°C nitruradas y revenidas a 400°C nitruradas obtenidas de la segunda nitruración. Cada una de las muestras analizadas fue sometida a las mismas condiciones de scratch (carga, avance y velocidad de avance) obteniendo imágenes de la huella de rasgado, así como el volumen de material perdido para cada una de las rasgadas generadas sobre el material, este valor, se obtuvo con la ayuda del software de análisis del equipo, primero se selecciona mediante un área circundante a la grieta y el equipo calcula el volumen perdido con base en el área seleccionada y la geometría de la misma.

En la figura 4.33 (A, B, C, D y E) se muestran las imágenes de las pistas donde se obtuvo el cálculo del volumen de material perdido correspondientes a las piezas de llegada, normalizada, templada, revenida a 200 °C y revenida a 400°C respectivamente, después de 1 pasada con una carga de 11.36 N para todas las condiciones, para una distancia total de deslizamiento de 8 mm con una velocidad de avance de 5 mm/s.

Se observa que la formación de una capa compacta de nitruros formada por los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N mejoraron el desempeño tribológico de los aceros nitrurados comparados con el acero de llegada de la figura 4.33 (a). En el caso del acero de llegada de la figura 4.33 (a) al tener una fase dúctil (Fe- α) presento una mayor huella de desgaste en longitud y profundidad. Por otra parte, la formación de una capa nitrurada compuesta de los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N con mayor espesor sobre los aceros estudiados incrementó el desempeño a la prueba de scratch. No se observó

fragilidad en la capa nitrurada, que pudiera ser atribuida a la formación de nitruros de cromo, estos resultados concuerdan y son coherentes con los resultados obtenidos por los análisis realizados mediante difracción de rayos x, que se mostraron en la primera parte de la sección de resultados.

El mejor desempeño se observó en el acero revenido a 200 °C y nitrurado, que concuerda con los resultados obtenidos anteriormente, el cual mostró un espesor y homogeneidad mayor de la capa compuesta de una mezcla de los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N y en mayor cantidad comparados con los demás aceros nitrurados que presentaron una capa menos compacta, homogénea y de menor espesor, presentando además un alto valor de microdureza superficial sobre la capa nitrurada comparado con los demás aceros nitrurados y el de llegada, mostrando que un material más duro es más resistente a la prueba de scratch.

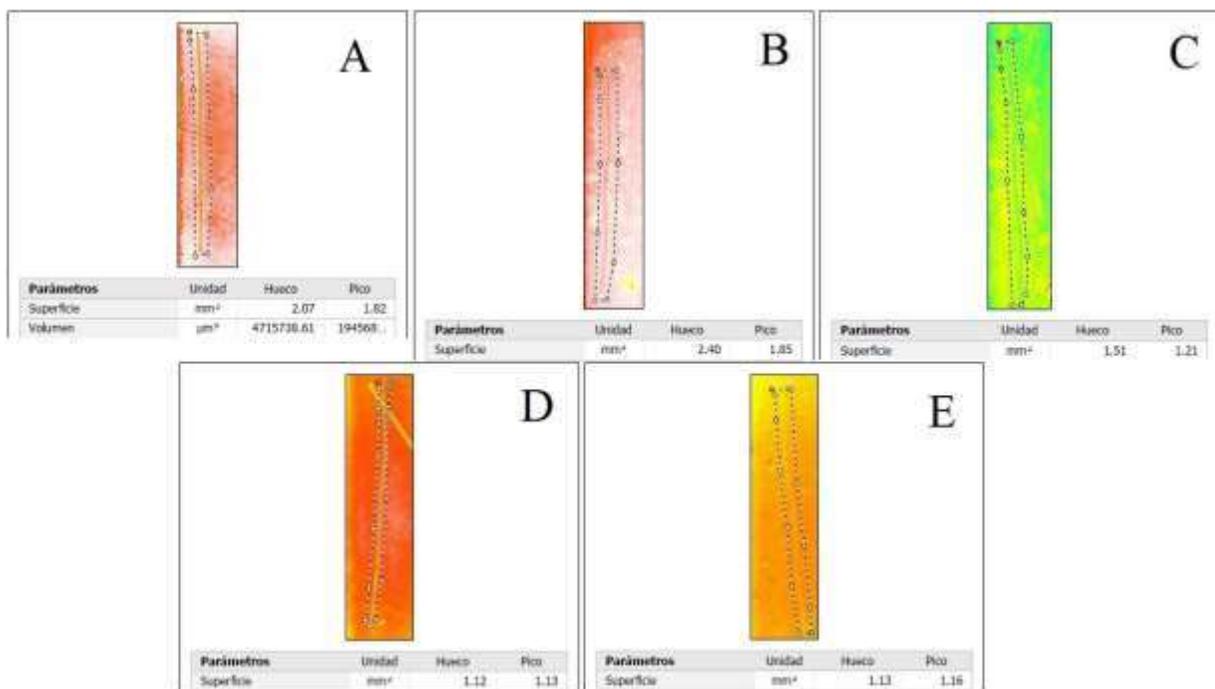


Figura. 4.33. Cálculo de volumen de material perdido para las muestras: a) de llegada, y nitruradas b) normalizada, c) templada, d) revenida 200 °C y e) nitrurada 400 °C.

Para la identificación de los tipos de mecanismos de desgaste que se originaron al realizar el ensayo de scratch a las muestras, dependieron de la morfología de la superficie desgastada [113]. La figura 4.34 muestra imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) mostrando detalles

de las pistas después de 1 pasada con una carga de 11.36 N para todas las condiciones de llegada y nitruradas que revelan detalles de la contribución de los mecanismos de desgaste. En la imagen 4.34 (a) que es de la muestra normalizada y nitrurada se observa el inicio de la generación de pequeñas grietas por tensión y angulares formadas en la pista de desgaste. En la muestra templada y nitrurada de la figura 4.34 (b) y la muestra revenida a 400 °C y nitrurada de la figura 4.34 (d) se observa que hay muy poca delaminación y la formación de algunos surcos tenues paralelos a la dirección de deslizamiento. En la muestra revenida a 200 °C y nitrurada de la figura 4.34 (e) se puede apreciar que las huellas generadas en las probetas son más tenues, es decir, que el desgaste en esas probetas es menor que en el resto de las probetas ensayadas. Aunque se observa un mecanismo de desgaste similar que para las muestras nitruradas mencionadas anteriormente esta muestra presento una mejor resistencia al desgaste debido a la formación de una capa más compacta, homogénea de mayor dureza que fue eficaz para evitar la descamación quebradiza de la superficie y el posterior desgaste abrasivo. Analizando las imágenes de la figura 4.34, se observan tres mecanismos diferentes de desgaste coexistiendo, que son abrasión, delaminación y adhesión. [114]

La generación de microgrietas con un pequeño ángulo a la superficie de contacto de la muestra desgastada sugiere la existencia de un gran esfuerzo cortante subsuperficial durante la prueba de scratch y mostró una característica típica de fatiga por contacto. [115,116]

La formación de las grietas por tensión es debida a que al estar realizando los ensayos de scratch se generan esfuerzos radiales alrededor del indentador. Se forman grietas angulares debido a una alta concentración de esfuerzos atrás del indentador en el borde de la pista. El material se deforma plásticamente y los esfuerzos de compresión en este punto son liberados una vez que el indentador ha pasado. La falla por desprendimiento de material se inicia con la formación de grietas por compresión delante del indentador.

La vibración de la interfaz de contacto, la distribución desigual de los escombros (debris) de desgaste, así como la oxidación pueden desarrollar muchos microcontactos en la superficie de contacto. Esta situación genera localmente una presión de contacto muy alta, que resulta en valores muy altos de esfuerzos cortantes. A estos valores altos de esfuerzos causados por cargas externas se deben de superponer los esfuerzos residuales inducidos por los tratamientos superficiales de nitruración. Finalmente, el desprendimiento máximo del material se origina cuando en un punto

del desplazamiento del indentador se forma una grieta debajo de la superficie y luego se propaga a ambos lados de la pista provocando el desprendimiento de grandes áreas de material [117,118]. Los altos esfuerzos residuales compresivos pueden producir un decremento en la cantidad total de esfuerzos (suma de los esfuerzos residuales y las cargas externas) y la distribución única del estado compresivo de esfuerzos inhiben la propagación de una grieta iniciada [119,120].

En el caso de las muestras revenidas y nitruradas se sugiere que se logró tener una mayor capacidad tribológica debido a que se obtuvo un mayor espesor de la capa de difusión que pudo eliminar el peligro de concentración de tensiones en la interfaz capa compacta-zona de difusión [121]. Debido a una significativa mayor difusión del nitrógeno hacia el interior del material generando una mayor concentración de esfuerzos de compresión, un tamaño nanométrico de nitruros de hierro y numerosos defectos, impidieron en gran medida el desarrollo de grietas en las muestras nitruradas templadas revenidas.

Se observó que el análisis por scratch en las muestras implicó no solo el desgaste de la superficie, sino también el comportamiento de fatiga por contacto. Además de la tensión residual de compresión, el tratamiento de normalizado del acero acompañado de su posterior nitruración reduciría la resistencia al scratch y facilitaría la iniciación de grietas bajo cargas de fatiga. [122,123]

Por otra parte, el desgaste abrasivo es un mecanismo de desgaste primario. Las partículas entran entre el espacio que existe entre dos superficies que se están moviendo y actúan como herramientas de corte para eliminar material de las superficies. Los tamaños de las partículas que causan el mayor daño son aquellas que son iguales o ligeramente mayores que el espacio libre que existe entre las dos superficies que se están moviendo. [124]

En general las muestras nitruradas presentaron una resistencia al desgaste deseable y la característica más importante de la capa nitrurada es el rendimiento integral respaldada por la alta dureza, tenacidad y los significantes esfuerzos compresivos residuales incrementados. Las características del desgaste del acero AISI 4140 bajo las condiciones tribológicas ensayados pueden proporcionar referencias técnicas para el diseño de superficies nitruradas para la fabricación de engranes, piezas de cojinetes de transmisión, pernos, ejes en la industria automotriz, donde se requiere una combinación óptima de propiedades mecánicas con el costo más bajo posible.

Con respecto al hecho de que la capa nitrurada es dura y compacta con mayor dureza que el acero de llegada la porción del mecanismo adhesivo es menor o hasta cierto punto despreciable, la superficie desgastada es más lisa y los surcos son más finos, así como la profundidad total de la deformación es mucho más pequeña comparada con la del acero de llegada.

En la muestra del acero de llegada de la figura 4.34 (e) se observa que el tipo de desgaste producido es por delaminación. El desgaste por delaminación en el estado en el cual la forma de las partículas desgastadas son láminas delgadas en forma de escamas, donde la superficie del material sufre una gran deformación plástica [125] con transferencia de metal a la superficie del disco y la producción de grandes escombros (debris) de desgaste metálicos (Fe). [126]

En el caso del acero de llegada, no se observan surcos y el mecanismo principal que se observa en la superficie del material es el desgaste adhesivo, debido a la baja dureza del acero de llegada, así como a la formación excesiva de áreas delaminadas debido a la cohesión de las partículas durante la prueba de rasgado (scratch) que producen mucha interacción entre los escombros y el penetrador produciendo fracturas que genera un alto valor del coeficiente de fricción [127]. La formación de grandes escamas sobre la superficie desgastada causará un resultado directo de la pérdida de volumen acelerado.

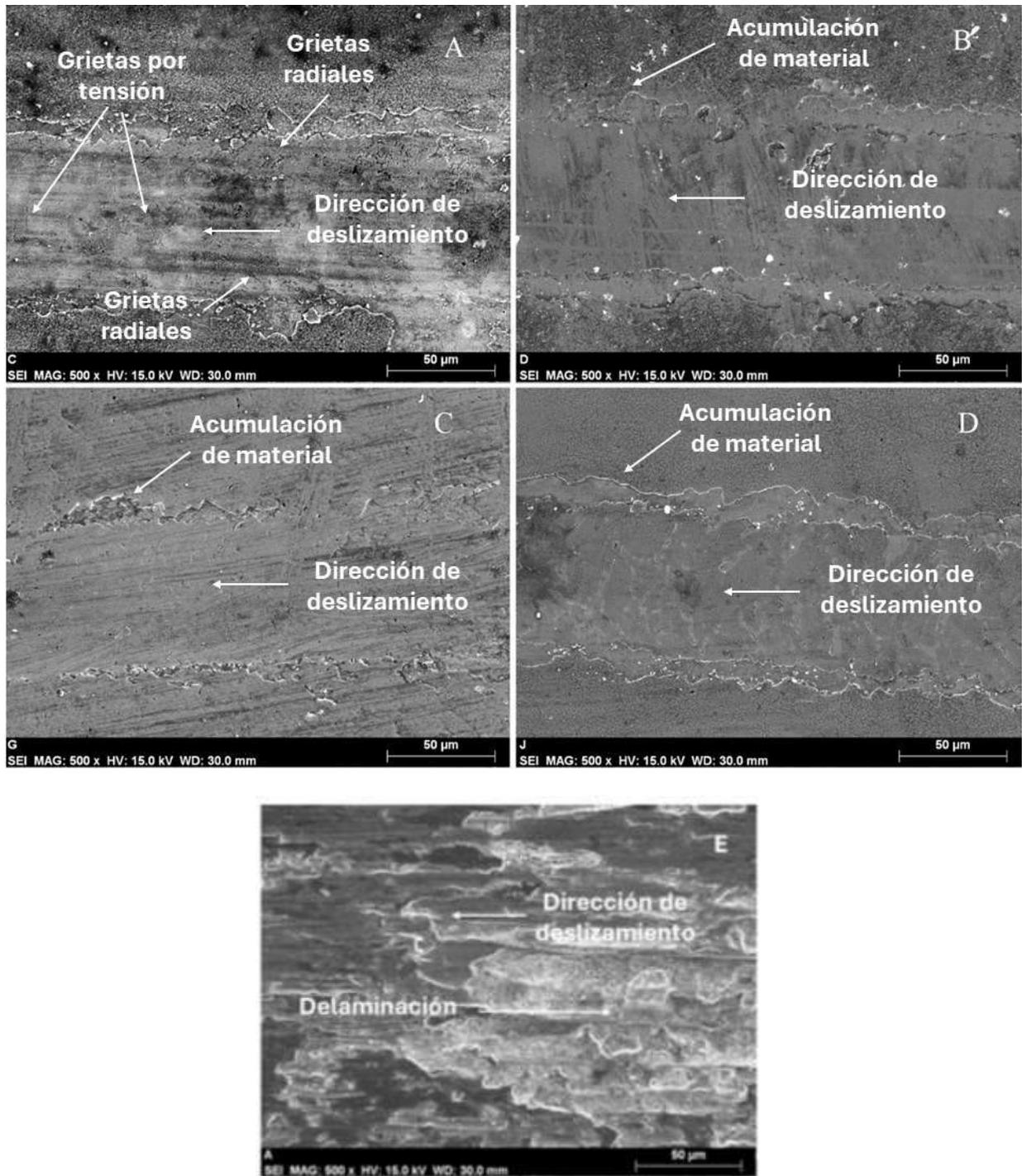


Figura. 4.34. Imágenes de SEM para las huellas de scratch en las piezas A (Normalizada Nitruada), B (Templada Nitruada), C (Revenida a 200°C Nitruada), D (Revenida a 400°C Nitruada), E (llegada).

La tabla 4.6 muestra el volumen perdido de las muestras de llegada y nitruadas calculado después de realizar los ensayos de scratch. El acero de llegada mostró el mayor volumen de material perdido

con un valor de 4.71 mm³ mostrando desprendimiento de material. En contraste con los aceros nitrurados que en general presentaron menor pérdida de volumen comparados con el acero de llegada. Donde se observaron menores mecanismos de fallas en la muestra revenida y nitrurada a 200 °C que obtuvo un valor de pérdida de volumen de 1.47 mm³ que después de 1 pasada carece de delaminaciones.

Considerando la pérdida de volumen después de 1 pasada, el acero revenido y nitrurado a 200 °C mostró el mejor desempeño, seguido del acero templado y revenido, el acero revenido y nitrurado a 400 °C mostró un valor intermedio y finalmente el acero normalizado y nitrurado presentó el más bajo desempeño de los aceros nitrurados. En general los aceros nitrurados presentaron mejor integridad que el acero de llegada, pero una vez que el estrés acumulativo supera su capacidad de carga, la pérdida de volumen aumenta significativamente y se producen delaminaciones y abrasiones [128]. La figura 4.35 muestra el gráfico de la pérdida de volumen para los aceros de llegada y nitrurados con diferentes tratamientos térmicos.

Tabla 4.6. Volumen de Material Perdido por Rasgadura.

Probeta	Volumen perdido (µm³)	Volumen perdido (mm³)
Llegada	4715738.61	4.71573861
Normalizada Nitrurada	2628147.98	2.62814798
Templada Nitrurada	1839821.46	1.83982146
Revenida a 200°C Nitrurada	1472660.18	1.47266018
Revenida a 400°C Nitrurada	1984015.66	1.98401566

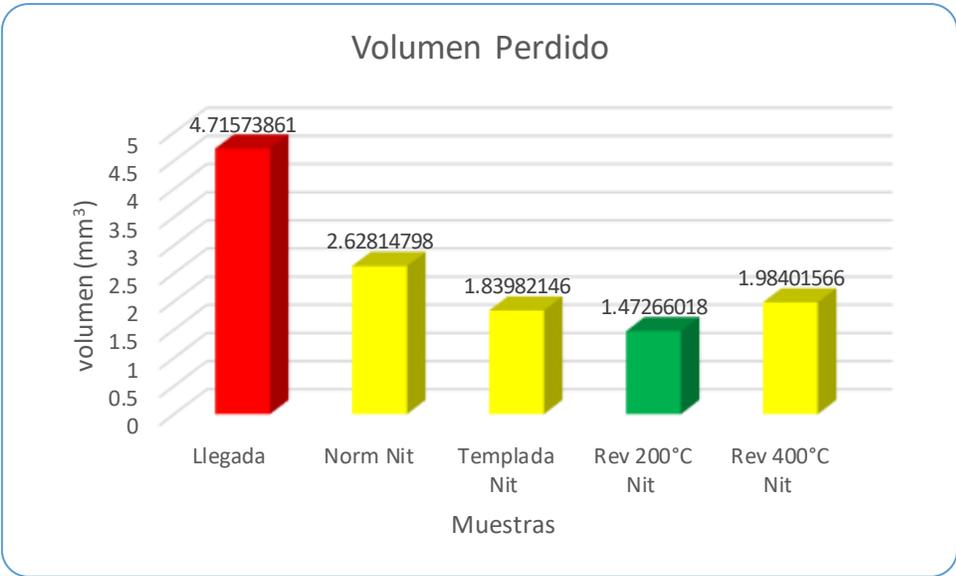


Figura 4.35. Gráfico comparativo de volumen de material perdido durante la rasgadura.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.

- El acero normalizado, templado y revenido a diferentes temperaturas pueden ser modificados superficialmente mediante la nitruración por plasma.
- Se logró nitrurar el acero AISI 4140 a temperaturas bajas de nitruración comparadas con las temperaturas típicas de nitruración por encima de los 500 °C
- Las muestras nitruradas a 300 °C durante 3 horas generaron la formación de una capa compacta muy fina de nitruros
- Al incrementar la temperatura de nitruración de 300 °C a 420 °C fue un catalizador para la formación de la capa compacta, gruesa y homogénea formada por los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N
- La difusividad del nitrógeno a baja temperatura permitió la formación de una capa compuesta cuando la cantidad de nitrógeno se incrementó permitiendo la generación de una capa más gruesa, compacta, homogénea y dura con una cantidad mayor de los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N.
- El espesor y dureza de la capa nitrurada incrementan simultáneamente y fue mayor en los aceros revenidos comparados con las demás condiciones analizadas debido a una mayor difusión del nitrógeno hacia el interior del material, observados en los resultados de semi-line scan realizados por la segunda condición de nitruración.
- Se obtuvo un valor de microdureza de 607 Hv en la muestra templada y nitrurada por la segunda condición, el cual es muy cercano al valor obtenido por otros autores de 690 Hv nitrurando un acero AISI 4140 a 550 °C durante 3 horas [79], a pesar de tener un espesor de capa muy bajo de 1 μ m contra 8 μ m
- Se observó un perfil de concentración del nitrógeno desde la superficie del material hacia el interior produciendo un decremento en la dureza del material de la superficie hacia el interior de este
- El incremento de la microdureza en el acero AISI 4140 nitrurado fue producido por un efecto combinado de la cantidad de nitrógeno, fases de nitruros formadas y el tamaño nanocristalino de los nitruros formados, así como la micro deformación producida en la ferrita durante el tratamiento de nitruración.

- Se observó que a medida que la cantidad de los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N incrementan en la capa compuesta se produce un incremento de la micro deformación de la ferrita.
- La mezcla de gases durante la nitruración juega un papel muy importante en la configuración de la capa de nitruros compacta que se obtiene al final.
- Los resultados potenciodinámicos sugieren que el tratamiento de nitruración decreció la susceptibilidad a la corrosión del acero AISI 4140 y que la capa nitrurada presentó muy buena estabilidad en el electrolito atribuido a la formación de nitruros densos y una cantidad alta de las fases ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N, mejorando la resistencia a la corrosión por el tratamiento de nitruración.
- La capa nitrurada compuesta por una mezcla de los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N presentó una influencia significativa sobre la polarización anódica y catódica.
- Las curvas de Nyquist indicaron que la nitruración bajo las condiciones usadas en este trabajo presentó semi círculos definidos, indicando una alta resistencia a la corrosión comparadas con las muestras de llegada.
- La variación en la resistencia a la polarización de las muestras nitruradas pudo verse afectada por la rugosidad superficial y el tiempo de desarrollo de las pruebas de impedancia.
- La resistencia al scratch se mejoró en el acero AISI 4140 mediante la formación de una capa compacta formada por los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N sobre la superficie del material
- En la evaluación del scratch se observó que la integridad de la capa nitrurada formada sobre los aceros nitrurados después de 1 pasada de rayado fue mejor como se observó de manera contraria para el caso de la muestra de llegada.
- Se observaron mecanismos de falla similares para las muestras nitruradas. Se observaron grietas por tensión y grietas radiales en el acero normalizado y nitrurado presentando mecanismos de falla por delaminación y abrasión.
- De los resultados de scratch, la muestra revenida y nitrurada a 200 °C del acero AISI 4140 se pueden recomendar para usos donde el mecanismo de desgaste abrasivo es más importante.
- Si el desgaste adhesivo es efectivo sobre el sistema tribológico las muestras nitruradas normalizadas, templadas, y revenidas a 400 °C son las que presentaron mejores características debido a una mayor presencia de debris (escombros) en la huella del desgaste.

- La observación de las superficies desgastadas sugiere que el mecanismo de desgaste dominante para el acero de llegada es desgaste por delaminación acompañado por el mecanismo de desgaste adhesivo.
- Al analizar las superficies desgastada de las muestras nitruradas se observó que eran más suaves y la profundidad total de las deformaciones era menor, los surcos eran más finos que los del acero de llegada.
- Se obtuvo un gradiente superficial fuerte y resistente, donde existe una capa de nitruros de hierro en la superficie del acero y una zona de difusión de nitrógeno por debajo
- Las funciones integradoras de alta dureza, tenacidad y el significativo incremento de esfuerzos compresivos residuales pueden inhibir la fractura frágil superficial y suprimir el desarrollo de fracturas subsuperficiales durante el desgaste.
- Se obtuvo una reducción de un poco más de 3 veces en la pérdida de volumen en la muestra revenida y nitrurada a 200 °C comparada con el acero de llegada.
- En general, el tratamiento de nitruración mejoró la pérdida de volumen del material comparado con el acero de llegada como se mostró en los resultados obtenidos por perfilometría.
- El presente tratamiento de nitruración a bajas temperaturas proporcionó un enfoque eficaz para mejorar la resistencia a la corrosión y desgaste de acero AISI 4140 utilizado en aplicaciones para la fabricación de engranes, piezas de cojinetes de transmisión, pernos, ejes en la industria automotriz, donde se requiere una combinación óptima de propiedades mecánicas con el costo más bajo posible.

INDICE DE FIGURAS.

• Capítulo II. Marco teórico.

Figura 2.1.	Ilustración esquemática de un acero nitrurado.	10
Figura 2.2.	Gráfico de voltaje contra densidad de corriente.	13
Figura 2.3.	Mecanismo de nitruración.	14
Figura 2.4.	Componentes de sistema típico de nitruración.	15
Figura 2.5.	Estructura del nitruro γ' Fe ₄ N _{1-x} .	20
Figura 2.6.	Estructura del nitruro ϵ Fe ₂₋₃ N _{1-x} .	21

• Capítulo III. Desarrollo Experimental.

Figura 3.1.	Esquema de indentación para medición de dureza.	26
Figura 3.2.	Esquema del equipo utilizado para scratch.	27
Figura 3.3.	Montaje de las muestras nitrurada y no nitrurada para los ensayos de corrosión.	28

• Capítulo IV. Resultados y Discusión.

Figura 4.1.	Difractogramas de las piezas normalizadas nitruradas (primera nitruración).	31
Figura 4.2.	Difractogramas de las piezas normalizadas nitruradas (segunda nitruración).	33
Figura 4.3.	Micrografía del acero normalizado nitrurado.	35
Figura 4.4.	Micrografía del acero templado nitrurado.	35
Figura 4.5.	Micrografía del acero revenido a 200°C nitrurado	36
Figura 4.6.	Micrografía del acero revenido a 400°C nitrurado	36
Figura 4.7.	Mapeos correspondientes a la pieza Normalizada y Nitrurada	37
Figura 4.8.	Mapeos correspondientes a la pieza Templada y Nitrurada	38
Figura 4.9.	Mapeos correspondientes a la pieza Revenida a 200°C y Nitrurada.	38
Figura 4.10.	Mapeos correspondientes a la pieza Revenida a 400°C y Nitrurada.	39
Figura 4.11.	Corte transversal y análisis de capa compacta en las piezas nitruradas.	40
Figura 4.12.	Line Scan pieza normalizada nitrurada.	41
Figura 4.13.	Line Scan pieza templada nitrurada.	42
Figura 4.14.	Line Scan pieza revenida a 200°C nitrurada.	42
Figura 4.15.	Line Scan pieza revenida a 400°C nitrurada.	43
Figura 4.16.	Representación de los promedios de dureza superficial en las probetas antes y después de la nitruración.	45
Figura 4.17.	Representación gráfica de la dureza individual después del primer tratamiento de nitruración.	45

Figura 4.18.	Representación gráfica de la dureza individual después del segundo tratamiento de nitruración.	46
Figura 4.19.	Imágenes de SEM para los perfiles de las piezas y Gráfica de los Perfiles de Dureza.	47
Figura 4.20.	Difractogramas de Rayos X de las muestras de llegada (S1), y nitruradas (S2 y S3).	48
Figura 4.21.	Sección transversal por SEM de la muestra nitrurada	49
Figura 4.22.	Análisis por mapeo de los elementos C, N y Cr sobre la muestra nitrurada S3.	50
Figura 4.23.	Evolución del tamaño de cristalita, microdeformación (r.m.s de la ferrita), microdureza y cuantificación de los nitruros en la capa compuesta	51
Figura 4.24.	Perfil de microdureza contra profundidad de capa del acero de llegada (S1) y aceros nitrurados (S2 y S3).	53
Figura 4.25.	Difractogramas de Rayos X, a) muestra de llegada, b) muestra nitrurada S2 y c) muestra nitrurada S3.	54
Figura 4.26.	Micrografías ópticas de la capa nitrurada de las muestras a) S2 y b) S3.	55
Figura 4.27.	Curva de polarización potenciodinámicas de las muestras a) de llegada S1, b-c) nitruradas S2 y S3.	56
Figura 4.28.	Potencial de corrosión contra tiempo de inmersión del acero 4140 inmersas en agua de mar sintética.	58
Figura 4.29.	Velocidad de corrosión cinética del acero 4140 contra el tiempo de inmersión.	61
Figura 4.30.	Imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) de las superficies corroídas de las muestras.	62
Figura 4.31.	Micrografías de las superficies corroídas de la muestra S3, con el mapeo por EDS de los elementos Ca y C.	63
Figura 4.32.	Curvas de polarización potenciodinámica, micrografía de SEM de la muestra S1, curvas de Nyquist y micrografías de SEM de las muestras S2 y S3	64
Figura 4.33.	Cálculo de volumen de material perdido para las muestras nitruradas.	66
Figura 4.34.	Imágenes de SEM para las huellas de scratch en las piezas nitruradas.	70
Figura 4.35.	Gráfico comparativo de volumen de material perdido durante la rasgadura.	72

INDICE DE TABLAS.

• Capítulo III. Desarrollo Experimental.

Tabla 3.1.	Análisis químico del acero AISI 4140 utilizado.	22
Tabla 3.2.	Identificación de piezas de acuerdo a su tratamiento térmico y superficial.	23
Tabla 3.3.	Composición química del agua simulada utilizada en las pruebas electroquímicas del acero 4140.	29
Tabla 3.4.	Pruebas electroquímicas.	29

• Capítulo IV. Resultados y Discusión.

Tabla 4.1.	Datos de Microdureza Vickers.	44
Tabla 4.2.	Parámetros de tratamiento de nitruración.	47
Tabla 4.3.	Parámetros de Nitruración.	53
Tabla 4.4.	Parámetros obtenidos de las curvas de polarización electroquímicas.	57
Tabla 4.5.	Parámetros electroquímicos del acero AISI 4140 de llegada y nitrurado en agua de mar simulada.	65
Tabla 4.6.	Volumen de Material Perdido por Rasgadura	71

REFERENCIAS.

- [1] Peng TT, Zhao XB, Chen Y, et al. Improvement of stamping performance of H13 steel by compound layer free plasma nitriding. *Surf Eng.* 2020;36(6):492–497.
- [2] Wang Yi-Xue YM-F, Zhao-Bo C, Cheng-Song Z, et al. Crystallographic texture evolution of γ' -Fe₄N and its influences on tribological property of nitrided steel. *Acta Metall Sinica (English Letters)*. 2018;31(4):371–379.
- [3] Maniee A, Mahboubi F, Soleimani R. Improved hardness, wear and corrosion resistance of inconel 718 treated by hot wall plasma nitriding. *Met Mater Int.* 2019. Published online. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00476-z>.
- [4] Ahmed S, Chakrabarty D, Bhowmik S, et al. Plasma nitriding on titanium surface for adhesion promotion. *Surf Eng.* 2015;31(8):616–622
- [5] K. Taherkhani and M. Soltanieh, *J. Alloys Compd.* 741 (2018) pp.1247–1257.
- [6] Y. Chen, L. Song, C. Zhang, X. Ye, R. Song, Z. Wang, X. Zhao and J. Hu, *Vacuum* 143 (2017) pp.98–101.
- [7] Czerwinski F (ed) (2012) *Heat Treatment-Conventional and Novel Applications*. InTech, Rijeka.
- [8] Totten G E (ed) (2007) *Steel Heat Treatment Handbook, Metallurgy and Technologies*. Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- [9] Krauss G (1990) *Steels Heat Treatment and Processing Principles*. ASM International, Ohio.
- [10]. Chandler H (ed) (1995) *Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels*. ASM International, Ohio.
- [11] Davis J R (ed) (2002) *Surface Hardening of Steels*. ASM International, Ohio.
- [12] Prabhudev K H (2005) *Handbook of Heat Treatment of Steels*. McGraw-Hill, New Delhi.
- [13] Chattopadhyay R (2004) *Advanced Thermally Assisted Surface Engineering Processes*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [14] (1991) *ASM Handbook Vol. 4, Heat Treating*. ASM International, United States of America.

- [15] Negm N Z (2006) A study on rf plasma nitriding at a constant power in different H₂-N₂ mixtures at different temperatures. *Mater Sci Eng B* 129:207–210.
- [16] Bouanis F Z, Jama C, Traisnel M, Bentiss F (2010) Study of corrosion resistance properties of nitrided carbon steel using radiofrequency N₂/H₂ cold plasma process. *Corros Sci* 52: 3180–3190.
- [17] Totten G E (ed) (2007) *Steel Heat Treatment Hand book, Equipment and Process Design*. Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- [18] Rembges W, Oppel W (1993) Process control of plasma nitriding and plasma nitrocarburizing in industry. *Surf Coat Technol* 59:129-134.
- [19] Xia Y, Wang S, Zhou F, Wang H, Lin Y, X Tao (2006) Tribological properties of plasma nitrided stainless steel against SAE52100 steel under ionic liquid lubrication condition. *Tribol Int* 39:635–640.
- [20] Camps E, Becerril F, Muhl S, Alvarez-Fregoso O, Villagr'an M (2000) Microwave plasma characteristics in steel nitriding process. *Thin Solid Films* 373:293-298.
- [21] Sun Y, Haruman E (2006) Effect of carbon addition on low-temperature plasma nitriding characteristics of austenitic stainless steel *Vac* 81:114–119.
- [22] J. Xiao, Y. Huang, Q. Zhou, J. Wang and X. He, *Surf. Eng.* 35 (2019) pp.719–727.
- [23] Yang ZG, Li SXZhang JM, et al. The fatigue behaviors of zero-inclusion and commercial 42crmo steels in the super-long fatigue life regime. *Acta Mater.* 2004;52(18):5235–5241.
- [24] Costa JD, Ferreira JM, Ramalho AL. Fatigue and fretting fatigue of ion-nitrided 34CrNiMo6 steel. *Theor Appl Fract Mech.* 2001;35(1):69–79.
- [25] De Los Rios ER, Walley A, Milan MT, et al. Fatigue crack initiation and propagation on shot-peened surfaces in A316 stainless steel. *Int J Fatigue.* 1995;17(7):493–499.
- [26] Limodin N, Verreman Y. Fatigue strength improvement of a 4140 steel by gas nitriding: influence of notch severity. *Mater Sci Eng A.* 2006;435:460–467.
- [27] Suh CM, Hwang BW, Murakami RI. Characteristics of fatigue crack initiation and fatigue strength of nitrided 1Cr-1Mo-0.25V turbine rotor steels. *KSME Int J.* 2002;16(8):1109–1116.

- [28] Wang Z B, Lu J, Lu K 2006 Surf. Coat. Technol. 201 2796.
- [29] Huang H W, Wang Z B, Lu J and Lu K 2015 Acta Mater. 87 150.
- [30] Zhang X D, Hansen N, Gao Y K, Huang X 2012 Acta Mater. 20 5933.
- [31] Wang Z B, Lu J, Lu K 2005 Acta Mater. 53 2081.
- [32] Wang B, Lv Z Q, Zhou Z A, Sun S H, Huang X and Fu W T 2015 36th Risø int. symp. on materials science (Risø, Denmark, 7-11 September 2015) vol 89 p 1.
- [33] C.A. Llanes Leyva, C. Godoy, A.C. Bozzi and J.C. Avelar-Batista Wilson, Surf. Coatings Technol. 206 (2011) pp.1796–1808.
- [34] Genel K, Demirkol M, Capa M. Effect of ion nitriding on fatigue behaviour of AISI 4140 steel. Mater Sci Eng A. 2000;279(1):207–216.
- [35] Terres MA, Mohamed SB, Sidhom H. Influence of ion nitriding on fatigue strength of lowalloy (42CrMo4) steel: experimental characterization and predictive approach. Int J Fatigue. 2010;32(11):1795–1804.
- [36] Hassani-Gangaraj S M, Moridi A, Guagliano M, Ghidini A and Boniardi M 2014 Int. J. Fatigue 62, 67.
- [37] Basu A, Dutta Majumdar J, Alphonsa J, Mukherjee S and Manna I 2008 Mater. Lett. 62 3117.
- [38] Byrkaa OV, Chebotareva VV, Derepovskia NT, Müllerb G, Schumacherb G, et al. Properties of modified surface layers of industrial steel samples processed by pulsed plasmastreams. Vacuum 2000;58:195–201.
- [39] Sartowska B, Piekoszewska J, Wali'sa L, Stanisławski J, Nowicki L, Ratajczak R, et al. Thermal stability of the phases formed in the near surface layers of unalloyed steels by nitrogen pulsed plasma treatment. Vacuum 2007;81:1188–90.
- [40] Podgornik B, Vičintin J. Sliding and pitting wear resistance of plasma and pulse plasma nitrided steel. Surf Eng 2001;17(4):300–4.
- [41] Özbek YY, Durman M, Akbulut H. Wear behaviour of steel modified by pulse plasma technique. Tribol Trans 2009;52:213–22.

- [42] Bolton M, Cockrem J, Farinotti A. Pulse plasma nitriding for plasma vapour deposition coating of high speed steels. *Surf Eng* 2004;20(3):167–73.
- [43] Uglov VV, Anishchik VM, Cherenda NN, Sveshnikov YuV, Astashynski VM, Kostyukevich EA, et al. The formation of a tungsten containing surface layer in a carbon steel by compression plasma flow. *Surf Coat Technol* 2008;202:2439–42.
- [44] Podgornik B, Hogmark S, Sandberg O, Leskovsek V. Wear resistance and anti-sticking properties of duplex treated forming tool steel. *Wear* 2003;254:1113–21.
- [45] Tyurin NY, Kolisnichenko OV, Tsygankov NG. The pulse plasma technology. *Paton Weld J* 2004;1:38–43.
- [46] H. Kovacıa, Ö. Baranb, A.F. Yetimc, Y.B. Bozkurtb, L. Karab, A. Çelik. The friction and wear performance of DLC coatings deposited on plasma nitrided AISI 4140 steel by magnetron sputtering under air and vacuum conditions. *Surface & Coatings Technology* 349 (2018) 969–979.
- [47] L. Tang, F. Sun, X. Miao, J. Li and J. Hu, *Vacuum* 152 (2018) pp.337–339.
- [48] B. Miao, L. Song, Y. Chai, K. Wei and J. Hu, *Vacuum* 136 (2017) pp.46–50.
- [49] D. Berman, S.A. Deshmukh, S.K. Sankaranarayanan, A. Erdemir, A.V. Sumant, Macroscale superlubricity enabled by graphene nanoscroll formation, *Science* 348 (2015) 1118–1122.
- [50] V. Souza, S. Husmann, E. Neiva, F. Lisboa, L. Lopes, R. Salvatierra, A. Zarbin, Flexible, transparent and thin films of carbon nanomaterials as electrodes for electrochemical applications, *Electrochim. Acta* 197 (2016) 200–209.
- [51] W. Zhai, N. Srikanth, L.B. Kong, K. Zhou, Carbon nanomaterials in tribology, *Carbon* 119 (2017) 150–171.
- [52] A. Celik, S. Karadeniz, Improvement of the fatigue strength of AISI 4140 steel by an ion nitriding process, *Surf. Coat. Technol.* 72 (1995) 169–173.
- [53] B. Edenhofer, T. Bewley, Low-temperature iron nitriding, *Heat Treat. Lond. Metals Soc.* (1976) 7–13 (DOI).

- [54] H. Kovacı, Ö. Baran, Ö. Bayrak, A.F. Yetim, A. Çelik, Influence of plasma nitriding treatment on the adhesion of DLC films deposited on AISI 4140 steel by PVD magnetron sputtering, *J. Adhes. Sci. Technol.* 31 (2017) 2015–2027.
- [55] H. Kovacı, A.F. Yetim, Ö. Baran, A. Çelik, Tribological behavior of DLC films and duplex ceramic coatings under different sliding conditions, *Ceram. Int.* 44 (6) (2018) 7151–7158 (DOI).
- [56] M. Staia, A. Fragieli, S. Brühl, J. Feugeas, B. Gomez, Behavior of the pulsed ion nitrided AISI 4140 steel/CVD TiN coatings as tribological pair, *Thin Solid Films* 377.
- [57] Y. Sun, T. Bell, Combined plasma nitriding and PVD treatments, *Trans. IMF* 70.
- [58] H. Kovacı, Ö. Baran, Ö. Bayrak, A.F. Yetim, A. Çelik, Influence of plasma nitriding treatment on the adhesion of DLC films deposited on AISI 4140 steel by PVD magnetron sputtering, *J. Adhes. Sci. Technol.* 31 (2017) 2015–2017.
- [59] S. Hosseini, A. Ahmadi, Evaluation of the effects of plasma nitriding temperature and time on the characterisation of Ti6Al4V alloy, *Vacuum* 87 (2013) 30–39.
- [60] T. Balusamy, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, I. Song Park and M.H. Lee, *Vacuum* 97 (2013) pp.36–43.
- [61] A.M. Gatey, S.S. Hosmani, C.A. Figueroa, S.B. Arya and R.P. Singh, *Surf. Coatings Technol.* 304 (2016) pp.413–424.
- [62] L. Tang, W. Jia and J. Hu, *Mater. Lett.* 231 (2018) pp.91–93.
- [63] L. Song, X. Gu, F. Sun and J. Hu, *Vacuum* 160 (2019) pp.210–212.
- [64] S. Lu, X. Zhao, S. Wang, J. Li, W. Wei and J. Hu, *Vacuum* 145 (2017) pp.334–339.
- [65] J. Li, X. Yang, S. Wang, K. Wei, J. Hu and A. rapid D, *Mater. Lett.* 116 (2014) pp.199–202.
- [66] F.M. El-Hossary, *Surf. Eng.* 16 (2000) pp.491–494.
- [67] K. Taherkhani and M. Soltanieh, *J. Alloys Compd.* 741 (2018) pp.1247–1257.
- [68] N. Tang, M.F. Yan, *J. Mater. Eng. Perform.* (2013).

- [69] G. Castro, A. Fernández-Vicente and J. Cid, *Wear* 263 (2007) pp.1375–1385.
- [70] T. Steiner, S.R. Meka, E. Bischoff, T. Waldenmaier and E.J. Mittemeijer, *Surf. Coatings Technol.* 291 (2016) pp.21–33.
- [71] S.S. Hosmani, R.E. Schacherl and E.J. Mittemeijer, *Acta Mater.* 54 (2006) pp.2783–2792.
- [72] L.F. Zagonel, C.A. Figueroa, R. Droppa and F. Alvarez, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) pp.452–457.
- [73] L.F. Zagonel, E.J. Mittemeijer and F. Alvarez, *Mater. Sci. Technol.* 25 (2009) pp.726–732.
- [74] L.B. Mccusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Loue and P. Scardi, *J. Appl. Phys.* 32 (1999) pp.36–50.
- [75] R. Giovanardi, G. Poli, R. Sola, P. Veronesi, Corrosion resistance improvement of nitrocarburised and post-oxidised steels by oil impregnation, *Corros. Eng. Sci. Techn.* 47 (2012) 107–115, <https://doi.org/10.1179/1743278211Y.0000000027>.
- [76] R. Sola, Post-treatment surface morphology effect on the wear and corrosion resistance of nitrided and nitrocarburized 41CrAlMo7 steel, *Metall. Ital.* 102 (2010) 21–31 http://www.aimnet.it/allpdf/pdf_pubbli/mag10/sola.pdf.
- [77] A. Medina-Flores, J. Oseguera, P. Santiago, Structural analysis of AISI-SAE 4140 steel nitrided by post-discharge microwave plasma, *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 7–12, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.092>.
- [78] Y. Inokuti, N. Nishida, N. Oaci. *Metallurgical Transactions A*, 6 A, (1975), pp. 773-884.
- [79] L.N. Tang and M.F. Yan. Microstructure and corrosion resistance of quenched AISI 4140 steel plasma nitride and nitrocarburized wit and without rare earths. (2012) *Materials Science and Technology* (2013) Vol 29. No. 5. Pag. 610-615. DOI 10.1179/1743284712Y.00000000190.
- [80] Zhang L, Huang Z, Shao H, Li Y, Zheng H. Effects of g-Fe₂O₃ on g-Fe₂O₃/Fe₃O₄ composite magnetic fluid by low-temperature low-vacuum oxidation method. *Mater Des* 2016;105:234e9.

- [81] Yang Yang, Xiang Zhou, X.Z. Dai, Jie Li, S.H. Zhang, C.S. Zhang, J.C. Ding , Jun Zheng. Comparative study of plasma nitriding and plasma oxynitriding for optimal wear and corrosion resistance: Influences of gas composition. *Journal of materials research and technology* 2021; 15; p. 448-459.
- [82] Miao B, Li JC, Liu H, Wei W, Hu J. Kinetics comparison between plasma oxynitriding and plasma nitriding and the application for AISI 1045 steel. *Surf Eng* 2018;34:146e50.
- [83] Liu H, Li J, Chai Y, Wei W, Hu J. Kinetics and enhancement mechanism of plasma oxynitriding for AISI 1045 steel. *Surf Coating Technol* 2016;302:22e6.
- [84] Li J, Yang X, Wang S, Wei K, Hu J. A rapid D.C. plasma nitriding technology catalyzed by pre-oxidation for AISI4140 steel. *Mater Lett* 2014;116:199e202.
- [85] Dong H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni- Cr alloys. *Int Mater Rev* 2010;55:65e98.
- [86] N.C. Popa, *J. Appl. Crystallogr.* 31 (1998) pp.176–180.
- [87] A. Medina, J. Oseguera, H. Carreón, J. Ibarra, C. Aguilar. Analysis of microstructural parameters and quantification of phases in a plasma-nitrided AISI 4140 steel. *Philosophical Magazine Letters* (2020). DOI: <https://doi.org/10.1080/09500839.2020.1799099>.
- [88] Yang Y, Yan MF, Zhang YX. Tribological behavior of diamond-like carbon in-situ formed on Fe₃C-containing carburized layer by plasma carburizing. *Appl Surf Sci* 2019;479:482e8.
- [89] Yang Y, Yan MF, Zhang YX, Zhang CS, Wang XA. Selflubricating and anti-corrosion amorphous carbon/Fe₃C composite coating on M50NiL steel by low temperature.
- [90] Chen JS, Yu C, Lu H. Phase stability, magnetism, elastic properties and hardness of binary iron nitrides from first principles. *J Alloys Compd* 2015;625:224e30.
- [91] Jiang S, Xu H, Sun Y, Song Y. Performance analysis of Fe-N compounds based on valence electron structure. *J Alloys Compd* 2019;779:427e32.
- [92] M. Karakan, A. Alsaran, A. Celik, Effects of various gas mixtures on plasma nitriding behavior of AISI 5140 steel, *Mat. Charact.* 49 (2003) 241–246. [https://doi:10.1016/S1044-5803\(03\)00010-X](https://doi:10.1016/S1044-5803(03)00010-X).

- [93] J. Valdés, E. Huape, J. Oseguera, A. Ruíz, J. Ibarra, J. L. Bernal, A. Medina. Effects of plasma nitriding in the corrosion behavior of an AISI 4140 steel using a seawater medium solution. *Materials Letters* 316 (2022) 131991. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131991>.
- [94] F. Mahboubi, K. Abdolvahabi, The effect of temperature on plasma nitriding behaviour of DIN 1.6959 low alloy Steel, *Vacuum* 81 (2006) 239–243. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.03.010>.
- [95] E. Dobruchowska, A. Gilewicz, B. Warcholinski, L. Libralesso, D. Batory, L. Szparaga, D. Murzynski, J. Ratajski, Al-Mn based coatings deposited by cathodic arc evaporation for corrosion protection of AISI 4140 alloy Steel, *Surf. Coat. Technol.* 362 (2019) 345–354, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.014>.
- [96] J. Wu, H. Liu, X. Ye, Y. Chai, J. Hu, Enhancement of corrosion resistance for plasma nitrided aisi 4140 steel by plain air plasma post-oxidizing, *J. Alloys Compd.* 632 (2015) 397–440, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.221>.
- [97] W. Jiqiang, H. Liu, J. Li, X. Yang, J. Hu, Comparative study of plasma oxynitriding and plasma nitriding for aisi 4140 steel, *J. Alloys Compd.* 680(2016) 642, 645, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.172>.
- [98] A. Albiter, M. A. Espinoza, J. G. González, R. Pérez, Effect of Mo, Ga and Fe on the corrosion resistance of nanocrystalline NiAl alloy in acidic media, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1311 – 1315, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.015>.
- [99] Y. Shu-Hung, C. Liu-Ho, H. Chang, Effects of gas nitriding on the mechanical and corrosion properties of sacm 645 steel, *Eng.* 3 (2011) 942 – 948, <https://doi.org/10.4236/eng.2011.39116>.
- [100] R. Giovanardi, G. Poli, R. Sola, P. Veronesi, Corrosion resistance improvement of nitrocarburised and post-oxidised steels by oil impregnation, *Corros. Eng. Sci. Techn.* 47 (2012) 107–115, <https://doi.org/10.1179/1743278211Y.0000000027>.
- [101] M. Mirjani, J. Mazrooei, N. Karimzadeh, F. Ashrafizadeh, Investigation of the effects of time and temperature of oxidation on corrosion behavior of plasma nitrided aisi 4140 steel, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 4389–4393, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.064>.

- [102] K. Genel, M. Demirkol, M. Urgan, Effect of cathodic polarization on corrosion fatigue behaviour of ion nitrided aisi 4140 steel, *Int. J. Fatigue* 24 (2002) 537–543, [https://doi.org/10.1016/S0142-1123\(01\)00114-1](https://doi.org/10.1016/S0142-1123(01)00114-1).
- [103] H. Kovacı, Y.B. Bozkurt, A.F. Yetim, Ö. Baran, A. Çelik, Corrosion and tribocorrosion properties of duplex surface treatments consisting of plasma nitriding and DLC coating, *Tribol. Int.* 156 (2021) 106823, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106823>.
- [104] F. Mahboubi, K. Abdolvahabi. The effect of temperature on plasma nitriding behaviour of DIN 1.6959 low alloy Steel, *Vacuum* 81 (2006) 239–243. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.03.010>.
- [105] R. L. O. Basso, R. J. Candal, C. A. Figueroa, D. Wisnivesky, F. Alvarez, Influence of microstructure on the corrosion behavior of nitrocarburized aisi h13 tool steel obtained by pulsed dc plasma, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1293–1297, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.10.006>.
- [106] ASTM G102-89 (1999). Standard Practice For Calculation Of Corrosion Rates And Related Information From Electrochemical Measurements.
- [107] Pierre R. Roberge. *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill. 2000.
- [108] S. Elbeik, A. C. C. Tseung, A. L. Mackay, The formation of calcareous deposits during the corrosion of mild steel in sea water, *Corr. Sci.* 26 (1986) 669 – 680, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90032-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90032-6).
- [109] R. L. O. Basso, R. J. Candal, C. A. Figueroa, D. Wisnivesky, F. Alvarez, Influence of microstructure on the corrosion behavior of nitrocarburized aisi h13 tool steel obtained by pulsed dc plasma, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1293–1297, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.10.006>.
- [110] E. Dobruchowska, A. Gilewicz, B. Warcholinski, L. Libralesso, D. Batory, L. Szparaga, D. Murzynski, J. Ratajski, Al-Mn based coatings deposited by cathodic arc evaporation for corrosion protection of AISI 4140 alloy Steel, *Surf. Coat. Technol.* 362 (2019) 345–354, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.014>.

- [111] J. Wu, H. Liu, X. Ye, Y. Chai, J. Hu, Enhancement of corrosion resistance for plasma nitrided aisi 4140 steel by plain air plasma post-oxidizing, *J. Alloys Compd.* 632 (2015) 397–440, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.221>.
- [112] A. Maniee, F. Mahboubi, R. Soleimani, The study of tribological and corrosion behavior of plasma nitrided 34CrNiMo6 steel under hot and cold wall conditions, *Mater. Des.* 60 (2014) 599–604, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.04.018>.
- [113] N. Nemati, R. Khosroshahi, M. Emamy and A. Zolriasatein: *Mater. Des.* 32 (2011) 37183729.
- [114] B. Wang, B. Liu, X. Zhang, J. Gu. Enhancing heavy load wear resistance of AISI 4140 steel through the formation of a severely deformed compound-free nitrided surface layer. *Surface Coatings Technology* 356 (2018) 89-95. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.066>.
- [115] M. Boniardi, F.D. Errico, C. Tagliabue, Influence of carburizing and nitriding on failure of gears—a case study, *Eng. Fail. Anal.* 13 (2006) 312–339.
- [116] C. Santus, M. Beghini, I. Bartilotta, M. Facchini, Surface and subsurface Rolling contact fatigue characteristic depths and proposal of stress indexes, *Int. J. Fatigue* 45 (2012) 71–81.
- [117] S.J. Bull, *Surf. Coatings Technol.* 50 (1991) 25–32.
- [118] A. Laukkanen, K. Holmberg, J. Koskinen, H. Ronkainen, K. Wallin, S. Varjus, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 3824–3844.
- [119] J. Sun, W.P. Tong, H. Zhang, L. Zuo, Z.B. Wang, Evaluation of surface-modified 20CrMo by plasma nitriding coupled with ion sputtering and SMAT, *Surf. Coat Technol.* 213 (2012) 247–252.
- [120] S.M. Hassani-Gangaraj, A. Moridi, M. Guagliano, A. Ghidini, M. Boniardi, The effect of nitriding, severe shot peening and their combination on the fatigue behavior and micro-structure of a low-alloy steel, *Int. J. Fatigue* 62 (2014) 67–76.
- [121] Y. Lin, J. Lu, L. Wang, T. Xu, Q. Xue, Surface nanocrystallization by surface mechanical attrition treatment and its effect on structure and properties of plasma nitrided AISI 321 stainless steel, *Acta Mater.* 54(2006) 5599–5605.

- [122] A.L. Wen, R.M. Ren, S. Wang, J.Y. Yang, Effect of surface nanocrystallization method on fatigue strength of TA2, *Mater. Sci. Forum* 620 (2009) 545–549.
- [123] S. Bagherifard, R. Ghelichi, M. Guagliano, Numerical and experimental analysis of surface roughness generated by shot peening, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6831–6840.
- [124] <http://www.pall.com/main/Aerospace-Defense-Marine/Abrasive-Wear-18134.page>
- [125] N. P. Suh: *Wear* 25 (1973) 111124.
- [126] H. Kato, T.S. Eyre, B. Ralph, Wear mechanism map of nitrided steel, *Acta Metall. Mater.* 42(1994) 1703–1713.
- [127] N. Nemati, R. Khosroshahi, M. Emamy and A. Zolriasatein: *Mater. Des.* 32 (2011) 37183729.
- [128] M.D. Manfrinato, L.S. de Almeida, L.S. Rossino, A. M. Kliauga, L. Melo.Máximo, D. V. Melo-Máximo, R.C. Morón. Scratch testing of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 321 steel: Influence of the treatment temperature. *Materials Letters* 317 (2022) 132083. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132083>.