



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE
HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS



TESIS

**“CARACTERIZACIÓN
ESTRUCTURAL DE UN ACERO AISI
4140 NITRURADO POR PLASMA”**

PARA OTORGAR EL GRADO DE:

Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

PRESENTA:

ING. JUAN CARLOS TOVAR TOVAR

ASESOR:

Doctor en Ciencia e ingeniería de materiales, ARIOSTO MEDINA FLORES

CO-ASESOR

Doctor en Ciencia e ingeniería de materiales, JOAQUÍN OSEGUERA PEÑA

MORELIA, MICHOACÁN

FEBRERO DE 2014

DEDICATORIAS

Este trabajo está dedicado con mucho cariño para mi familia, en especial a mis padres, Pedro Tovar Salas y Lucia Tovar Turrubiartes que con mucha paciencia, esfuerzo y cariño han sabido guiar mi camino y que en los momentos difíciles de mi vida siempre he contado con ellos, hoy he cumplido una de mis metas poder obtener el grado de maestro en metalurgia y ciencias de los materiales respaldado por una gran familia que tengo, también este proyecto está dedicada a mis hermanas, Alejandra Tovar Tovar Y Sayra Beatriz Tovar Tovar que con cariño me han brindado su apoyo en cualquier momento y a mis tíos Benito Tovar Salas y Leticia Gaona Montalban un agradecimiento especial por sus buenos consejos y apoyo que me han dado durante mi vida, gracias a ustedes porque hoy he logrado conquistar un gran sueño.

Juan Carlos Tovar Tovar.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto está dedicado con gran cariño en especial al Dr. Ariosto Medina Flores que gracias a su determinación se logró concluir un gran proyecto de manera exitosa y que en cualquier momento que yo necesite de su apoyo siempre me sentí respaldado por su sustento, al Dr. Joaquín Oseguera Peña y a la empresa TERMOINNOVA S.A de C.V gracias por brindarme y facilitarme los instrumentos necesarios para la realización de este gran trabajo, a CONACYT por haberme otorgado la beca que fue fundamental para lograr esta gran meta y a todos mis profesores de los cuales me llevo una gran enseñanza.

Contenido

RESUMEN.....	11
ABSTRACT	132
INTRODUCCIÓN	13
OBJETIVO GENERAL	14
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
JUSTIFICACIÓN.....	14
HIPÓTESIS.....	16
CAPITULO I.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	17
1.1 ANTECEDENTES.....	17
1.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	19
1.2.1 Sistemas de equilibrio	19
1.2.2 Sistema Fe-C-N.....	20
1.3. ESTRUCTURA DE LOS NITRUROS DE HIERRO	23
1.3.1 Nitruro γ -Fe ₄ N.....	23
1.3.2 Nitruro ϵ -Fe _{2,3} N.....	24
1.4. TRATAMIENTOS DE NITRURACIÓN.....	26
1.5. NITRURACIÓN POR PLASMA	30
1.5.1 Equipo para la nitruración por plasma	30
1.6. PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS	35
1.6.1 Mecanismos por los cuáles se genera el desgaste	37
1.6.2 Fricción y desgaste	41
1.6.3 Equipo de Desgaste – Tribómetro.....	46
1.6.4 Método del pin on disk.....	47
CAPITULO II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	49
2.1 MATERIALES EMPLEADOS.....	50
2.2 NITRURACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ACERO AISI 4140	50
2.2.1 Preparación de las muestras	50
2.2.2 Nitruración por plasma.....	51
2.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	53
2.3.1 Identificación de fases por difracción de rayos-x (DRX).	53
2.3.2 Caracterización por microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB).....	53
2.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DEL MATERIAL	54
2.4.1 Preparación de las muestras para microdureza vickers (Hv) y tribología.....	54
2.4.2 Medición de microdureza Vickers	55
2.4.3 Parámetros del ensayo de tribología.....	55
CAPITULO III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57

3.1 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DRX, MO Y Hv.....	58
3.1.1 Muestra de llegada.	58
3.1.2 Muestra 1.....	59
3.1.3 Muestra 5.....	61
3.1.4 Muestra 6.....	62
3.1.5 Muestra 9.....	64
3.1.6 Muestra 10.....	65
3.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS).	67
3.2.1 Muestra de llegada.	67
3.2.2 Muestra 1.....	68
3.2.3 Muestra 5.....	70
3.2.4 Muestra 6.....	72
3.2.5 Muestra 9.....	74
3.2.6 Muestra 10.....	76
3.4 TRIBOLOGÍA Y DESGASTE	82
3.4.1 Muestra de llegada.	82
3.4.2 Muestra 5.....	84
3.4.3 Muestra 10.....	87
CAPITULO IV.- CONCLUSIONES	93
REFERENCIAS	95

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Evolución de las capas durante el enfriamiento	21
Tabla 2.1 Composición química del acero AISI 4140 de llegada	50
Tabla 2.2. Valores iniciales de experimentación para la nitruración de un acero AISI 4140	51
Tabla 2.3. Valores experimentales finales de las nitruraciones del acero AISI 4140	52
Tabla 2.4. Condiciones de prueba de desgaste	56

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 Isoterma a 590 °C del diagrama de fases Fe-C-N.	22
Figura 1.2 Representación de la estructura del nitruro de hierro γ' - Fe ₄ N. El nitrógeno ocupa un sitio octaédrico de la red del hierro, cúbica centrada en las caras.	23
Figura 1.3 Estructura cristalina de la celda hexagonal compacta del nitruro ϵ -Fe _{2,3} N. La sustitución de los sitios octaédricos está en función de la composición.	25
Figura 1.4 Composición de una capa nitrurada.	27
Figura 1.5. Representación esquemática del mecanismo de reacción para la nitruración por plasma.	31
Figura 1.6. Representación esquemática del reactor de nitruración.	31
Figura 1.7 Reactor de nitruración iónica de la empresa Termoinnova.	32
Figura 1.8. Sistema de control del reactor de nitruración por plasma.	33
Figura 1.9. Cámara interna del reactor de nitruración por plasma.	34
Figura 1.10. Medidor de presión tipo Pirani.	34
Figura 1.11. Representación esquemática de las etapas fundamentales en el desarrollo de materiales con mejores características funcionales.	36
Figura 1.12. Parámetros de entrada que influyen en forma directa la fricción y desgaste.	37
Figura 1.13. Mecanismos básicos de desgaste: (a) adhesivo, (b) abrasivo, (c) fatiga y (d) químico.	38
Figura 1.14. Imagen de la huella del ensayo por el método pin on disk de un material con una película de carburo de tungsteno (WC).	39
Figura 1.15. Huella de un material sometido al ensayo de desgaste por el método pin on disk.	40
Figura 1.16. Imagen de un cangilón de una turbina Pelton.	40
Figura 1.17. Imagen de un engranaje que ha sufrido desgaste por corrosión.	41
Figura 1.18. Esquema de la fuerza de fricción.	42

Figura 1.19. Mecanismos básicos del efecto que tiene la fricción en dos sólidos que se deslizan uno sobre otro: (a) adhesión, (b) arado (<i>ploughing</i>), y (c) deformación de asperezas.	44
Figura 1.20. Una aproximación específica de las etapas del proceso de fricción y desgaste.	45
Figura 1.21. Detalles del equipo de desgaste que trabaja con la técnica de Pin on disk.	46
Figura 1.22. Representación esquemática del pin-on-disk.	48
Figura 2.1. Diagrama general metodología de la experimentación	49
Figura 2.2 Corte transversal de la muestra nitrurada, mostrando las diferentes zonas que se revelan después de un ataque químico con nital al 2 %.	54
Figura 3.1. Muestra de llegada. (a) microdureza vickers, (b) difracción de rayos – x y (c) microscopía óptica respectivamente de la muestra de llegada.	59
Figura 3.2. Muestra nitrurada con la condición 1. (a) microdureza vickers, (b) difracción de rayos – x y (c) microscopía óptica respectivamente de la muestra nitrurada.	60
Figura 3.3. Muestra nitrurada con la condición 5. (a) microdureza vickers, (b) difracción de rayos – x, (c) microscopía óptica del acero nitrurado y (d) zoom de la muestra 4(c) mostrando con detalle la capa nitrurada.	62
Figura 3.4. Muestra nitrurada con la condición 6. (a) microdureza vickers, (b) difracción de rayos – x, (c) microscopía óptica del acero nitrurado y (d) zoom de la muestra 4(c) mostrando con detalle la capa nitrurada.	63
Figura 3.5. Muestra nitrurada con la condición 9. (a) microdureza vickers, (b) difracción de rayos – x y (c) microscopía óptica de la muestra nitrurada.	65
Figura 3.6. Muestra nitrurada con la condición 10. (a) microdureza vickers, (b) difracción de rayos – x y (c) microscopía óptica de la muestra nitrurada.	66
Imagen 3.7. Acero inicial de llegada. (a) Micrografía del acero tomada mediante microscopía electrónica de barrido, (b) espectro de energía dispersiva y (c) resultados de la cuantificación de los elementos.	67
Imagen 3.8. Acero nitrurado bajo la condición 1. (a) Micrografía del acero tomada mediante microscopía electrónica de barrido, (b) espectro de energía dispersiva y (c) resultados de la cuantificación de los elementos.	68
Figura 3.9. Acero nitrurado mediante la condición 1. Mapeos de elementos	

(mapping) del Fe, C, Mn, Cr y Si sobre la sección transversal del acero nitrurado.	69
Imagen 3.10. Muestra nitrurada por la condición 5. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido y (b) escaneo por línea de los elementos presentes en el acero nitrurado.	70
Figura 3.11. Acero nitrurado mediante la condición 6. Mapeos de elementos (mapping) del Fe, C, N, Cr y sobrepuestos sobre la sección transversal del acero nitrurado.	71
Imagen 3.12. Muestra nitrurada por la condición 9. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido y (b) escaneo por línea de los elementos presentes en el acero nitrurado.	72
Figura 3.13. Acero nitrurado mediante la condición 6. Mapeos de elementos (mapping) del Fe, C, N, Cr y sobrepuestos sobre la sección transversal del acero nitrurado.	73
Imagen 3.14. Muestra nitrurada por la condición 9. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido y perfiles de concentración de manera individual de los elementos de aleación y (b) escaneo por línea de los elementos en conjunto presentes en el acero nitrurado.	75
Figura 3.15. Acero nitrurado mediante la condición 9. Mapeos de elementos (mapping) del Fe, C, N, Cr sobre la sección transversal del acero nitrurado.	76
Imagen 3.16. Muestra nitrurada por la condición 10. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido y (b) escaneo por línea de los elementos presentes en el acero nitrurado.	77
Figura 3.17. Acero nitrurado mediante la condición 10. Mapeos de elementos (mapping) del Fe, C, N, Cr y una superposición de todos sobre la sección transversal del acero nitrurado.	78
Figura 3.18. Comportamiento tribológico en términos de fricción del acero 4140 de llegada.	83
Figura 3.19 Ensayo de tribología y desgaste aplicado al acero de llegada.	84
Figura 3.20. Comportamiento tribológico en términos de fricción del acero 4140 nitrurado por el método 5.	

	85
La figura 3.21 muestra una imagen a 800 m de deslizamiento dónde se puede observar deformación plástica de gran tamaño que por el libre transcurso de la prueba se convertiría en desprendimiento de material, lo cual incide en la variación de la fricción.	86
La figura 3.22 muestra una imagen a 1100 m de deslizamiento dónde se observan desprendimientos severos de la capa nitrurada como consecuencia que la deformación de la capa es muy alta.	86
La figura 3.23 muestra una fotografía a 1500 m de deslizamiento en dónde se observa un desprendimiento importante que ocurre en demasiadas zonas de la pista de deslizamiento lo que resultó en el paro de la prueba.	87
Figura 3.24. Comportamiento tribológico en términos de fricción del acero 4140 nitrurado por el método 10.	89
Figura 3.25. Pista desgastada de la capa difundida con carga de 10 N y a una distancia de deslizamiento de 450 m.	89
Figura 3.26 Pista desgastada sobre la región nitrurada con carga de 10 N y a una distancia de 600 m.	90
Figura 3.27. a) Inicio de grieta en la pista desgastada a una distancia de deslizamiento de 360 m, b) ocurre desfragmentación a una distancia aproximada de 750 m.	90
Figura 3.28. Desprendimiento de capa por efecto de crecimiento de grieta por fatiga.	91
Figura 3.29. Desprendimiento de capa por efecto de crecimiento de grieta por fatiga y el desgaste inherente debido al número de pasos.	91
Figura 3.30. Desgaste de la bola o pin de carburo de tungsteno a) sistema bola sobre acero nitrurado por el método 5 o condición 5 y b) sistema bola sobre acero nitrurado por la condición 10.	92

RESUMEN

El objetivo de la investigación realizada fue someter un acero AISI 4140 a un proceso de nitruración por el método de plasma, caracterizar la estructura, fases presentes y analizar su efecto en las propiedades mecánicas.

Para el estudio de los efectos provocados por la nitruración por plasma, las muestras se nitruraron variando el tiempo de nitruración con valores desde 3 hasta 6 hrs, en un rango de temperaturas desde 412 a 550 °C, y mezcla de gases Ar- N₂-H₂ variable. Para el Ar fue de 15-88 %, H₂ de 10-84 % y finalmente para el N₂ fue desde 1 hasta 10 %.

La estructura de la capa nitrurada fue analizada por microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de energía dispersiva (EDS), y difracción de rayos X (XRD). Se realizaron mediciones de la microdureza para determinar las correlaciones de la profundidad de capa vs microdureza alcanzada, se realizaron ensayos de tribología y desgaste mediante la técnica de pin-on-disc.

Los resultados de la caracterización microestructural mostraron que con tiempos de nitruración de 6 hrs y 550 °C se formó una capa compacta y homogénea en espesor, la cual obtuvo el valor más alto de microdureza (744 Hv) con un espesor de capa de aproximadamente 6 μm, formada por pequeños cristales de los nitruros Fe₂₋₃N y γ' - Fe₄N, los cuáles fueron identificados mediante difracción de rayos X.

Los resultados de los análisis de espectroscopia de energía dispersiva mostraron un perfil de disminución de la concentración del N, desde la superficie hacia al centro del material, provocando una disminución de la microdureza hacia el interior del material.

Los resultados de tribología mostraron un aumento de la resistencia al desgaste en los aceros nitrurados respecto al, de llegada.

ABSTRACT

The aim of the investigation was to submit a steel AISI 4140 a process of nitriding plasma method, characterizing the structure, phases present and analyze their effect on mechanical properties.

To study the effects caused by the plasma nitriding, the samples were nitrided nitriding time varying the values from 3 to 6 hours, in a temperature range from 412-550 °C, and mixture of H₂ -N₂- Ar gas variable. For Ar was 15-88 % , 10-84 % H₂ and N₂ was finally for from 1 hasta 10 %.

The structure of the nitrided layer was analyzed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Micro hardness measurements were performed to determine the correlations of micro hardness vs. layer depth reached, tribology and wear tests were performed using the technique of pin -on- disc. The results of the microstructural characterization showed that nitriding times of 6 hours and 550 0C a compact and homogeneous layer thickness was formed , which had the highest value of micro hardness (Hv 744) with a thickness of about 6 microns formed by small crystals of Fe₂ -3N nitrides and γ ' - Fe₄N , those which were identified by X-ray diffraction.

The results of the analysis of energy dispersive spectroscopy showed a profile of decreased concentration of N, from the surface to the center of the material, causing a decrease in micro hardness of the material inwards .Tribology results showed an increase in wear resistance compared to nitrided steels , arrival .

INTRODUCCIÓN

La superficie es quizá, la parte más importante en muchos componentes de ingeniería. Por otro lado los ingenieros y científicos aceptan que la mayoría de las fallas se originan en la superficie, ya sea por desgaste, fatiga o corrosión. Los componentes mecánicos y/o herramientas enfrentan requerimientos de servicio cada vez mayores. El uso de tratamientos superficiales para materiales ingenieriles, abre las posibilidades de aumentar el rendimiento de las propiedades mecánicas en componentes mecánicos inclusive en áreas específicas dónde 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 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.

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

OBJETIVO GENERAL

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

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.- Efectuar el tratamiento termoquímico de nitruración por plasma en un reactor en un acero AISI 4140 bajo diferentes condiciones como: temperatura, mezcla de gases y tiempo de tratamiento.
- 2.- Caracterizar las fases compactas de $\varepsilon - Fe_{2-3}N$ y $\gamma' - Fe_4N$ en un acero AISI 4140 nitrurado por plasma mediante microscopía óptica (MO), difracción de Rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).
- 3.- Evaluar las propiedades mecánicas del acero AISI 4140 nitrurado por plasma mediante ensayos de Microdureza “Vickers” HV y ensayos de tribología con la técnica “Pin on Disc”.

JUSTIFICACIÓN

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

Debido a esto, los elementos que componen las máquinas se deberían diseñar con estricto control del desgaste, fricción y corrosión [1-3], ya que son este tipo de parámetros los que tienen mayor influencia en las superficies de los materiales, dónde regularmente inician las fallas. Es por ello la importancia de utilizar los tratamientos termoquímicos como el nitrurado, los cuáles forman capas nitruradas de nitruros de hierro y nitruros formados con los elementos de aleación que mejoran las propiedades tribológicas y a la corrosión [4-7].

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 dónde 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 templada y revenida, levas de mando, engranajes para máquinas templados por inducción, ejes para carros, camiones, discos para frenos, cardanes, bielas para motores, árboles para carros y ejes de transmisión de grandes dimensiones, etc. [8].

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 mejoran la maquinabilidad, incrementan la productividad por el hecho de reducir el desgaste de la y extiendan su vida útil. Se utilizarán diferentes técnicas de caracterización microestructural (MO, MEB, XRD, EDS) y mecánica (Vickers y Tribología) para contribuir al conocimiento del comportamiento de las capas nitruradas con la última meta de reducir costos e incrementar la vida útil sin reducir las características funcionales.

HIPOTESIS

El acero AISI 4140 es muy utilizado en la industria de manufactura y es muy susceptible a la nitruración iónica por plasma debido a 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 formaran capas compactas de nitruros de hierro sobre la superficie del material. El Ar, inhibirá las reacciones de oxidación evitando la formación de óxidos sobre la material nitrurado, el H₂ mantendrá la formación estable del plasma lo que permitirá una mejor difusión del N atómico hacia el interior del material apoyado por el incremento de la temperatura y el tiempo de nitruración para formar capas resistentes de fases de nitruros de hierro $\epsilon - Fe_{2-3}N$ y $\gamma' - Fe_4N$ en un menor tiempo.

CAPITULO I.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 ANTECEDENTES

La nitruración es un tratamiento termoquímico utilizado en aceros para modificar las propiedades en la superficie a través de la difusión de nitrógeno que genera un gradiente de concentración de nitrógeno desde la superficie hasta alcanzar cierta profundidad. Este gradiente de concentración da como resultado la formación de capas compactas de nitruros, además de una zona de difusión de nitrógeno. El proceso de difusión de nitrógeno en el metal ocurre a temperaturas relativamente bajas (580 °C). En el sistema Fe-N-C, a temperaturas cercanas o inferiores al punto de transformación eutectoide, la nitruración de acero al carbono produce las siguientes fases: $\epsilon - Fe_{2-3}N$ y $\gamma' - Fe_4N$ o una solución sólida de nitrógeno en la ferrita α [9]. Esta configuración produce una mejora notable en las propiedades tribológicas y de la fatiga en el material.

Hace más de 90 años, Fry [10], describió por primera vez el proceso de nitruración en aceros, al realizar nitruraciones en baños de sales. A partir de este momento, el tratamiento de nitruración fue rápidamente implementado en aplicaciones comerciales, aunque aún existía muy poco conocimiento de los fundamentos del proceso.

En 1932 Fry [11], describió, que el endurecimiento producido por el tratamiento de nitruración era debido a la precipitación de nitruros en el acero, paulatinamente el tratamiento de nitruración por sales fue aplicado a materiales ferrosos los cuáles contenían en su composición química Cr, Al y Ti [12]. En 1932 se empezaron a realizar las primeras experimentaciones mediante nitruración iónica [13], pero esta técnica no fue comercializada sino hasta 30 años después [13].

A partir de la década de los sesenta, la nitruración por plasma fue progresando rápidamente y empezó a desplazar a la nitruración por baños de sales [14,15], debido a que tiene grandes ventajas: no contamina, la nitruración es más rápida, no existe distorsión en las partes tratadas, se nitruran áreas selectas y puede ser automatizado.

Las nuevas técnicas del método lo convierten en un proceso fácil y económico de realizar, además de que se puede aplicar en casi cualquier tipo de acero o aleación ferrosa así como en ciertos materiales cerámicos [16,17]; siendo los ferrosos nitrurados los que más predominan en la industria metal-mecánica [18].

Paulatinamente el tratamiento de nitruración, ha evolucionado enormemente y se ha venido realizando mediante diferentes técnicas [19]. En los procesos de nitruración con mezclas gaseosas de amonio e hidrógeno el equilibrio termodinámico puede ser descrito por el potencial de nitruración, en términos de las presiones parciales del amonio, hidrógeno y de la temperatura [20]. El potencial de nitruración y la temperatura son los principales parámetros en estos procesos. El crecimiento de una capa compacta de nitruros sigue un comportamiento parabólico, aunque en etapas iniciales de nitruración una desviación del régimen parabólico ha sido observado [21].

Durante la nitruración con procesos asistidos por plasma, los electrones juegan un papel muy importante en la excitación de las moléculas de nitrógeno [22]. En estos procesos la transferencia de nitrógeno al sólido está relacionada con la absorción de N, erosión de la superficie y la temperatura de la muestra. La temperatura de la muestra resulta de un balance entre el calor transferido del plasma al sólido, principalmente de especies ionizadas y el calor perdido por radiación del sólido a las paredes frías del reactor [23]. En estos procesos desviaciones de un crecimiento parabólico de capas compactas de nitruros ha sido también observado en las etapas iniciales de nitruración [23].

Durante el contacto con la superficie de la muestra, las especies atómicas son adsorbidas, y se establece un perfil de concentración. Cuando la concentración de la superficie alcanza la correspondiente concentración de equilibrio del nitruro, se forma una continua y delgada capa de nitruro. La nucleación de nitruros de hierro es dependiente de la concentración de nitrógeno sobre la superficie de la muestra y la temperatura, esta concentración está relacionada con la distribución de especies activas en el flujo de plasma así como de la temperatura [24-26].

La transferencia de nitrógeno a la superficie del sólido alcanza rápidamente el valor asociado con la formación de los nitruros $\epsilon - Fe_{2-3}N$ y $\gamma' - Fe_4N$. Produciendo la nucleación y crecimiento de nitruros de hierro en la superficie, el crecimiento y coalescencia de estos nitruros produce un crecimiento de una capa compacta de nitruros sobre la superficie [26].

Dependiendo del proceso de nitruración y composición del acero, la zona de difusión del nitrógeno puede penetrar arriba de 0.7 mm dentro del acero, la capa compuesta formada sobre la superficie de la zona de difusión, normalmente tiene espesores en el rango micrométrico. En la zona de difusión, la microestructura cambia por la introducción de átomos de nitrógeno intersticiales en solución sólida y cuando el límite de solubilidad se alcanza, se forman precipitados muy finos y coherentes. Dependiendo de los elementos de aleación los nitruros formados pueden hacer una contribución significativa a la resistencia a la fatiga de los componentes, así como las propiedades mecánicas tales como (tensión, compresión, torsión, dobléz) [8].

En la práctica, la nitruración es utilizada en aceros de baja y media aleación como es el acero AISI 4140, el cual se utiliza principalmente en la industria de manufactura [27,28]. La nitruración mejorara las propiedades mecánicas tales como: desgaste [29-31], fatiga [32], propiedades a la corrosión [33-36], y propiedades tribológicas de los materiales [37-41].

1.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.2.1 Sistemas de equilibrio

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

1.2.2 Sistema Fe-C-N

La figura 1.1 muestra el corte isotérmico del sistema Fe-C-N a 590 °C [42]. Las fases α y γ , forma soluciones sólidas con el C y el N de solubilidad reducida. En adición al nitruro γ' , se observa la presencia de la fase θ (cementita, Fe_3C) y del carbonitruro $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C}_\gamma\text{N}_{1-\gamma})$. La nitruración de aceros al carbono, genera la formación de las fases del diagrama ternario Fe-C-N, representado en una sucesión de capas. El equilibrio de fases que se alcance depende de la presión parcial del nitrógeno, la temperatura y contenido de carbono. Las configuraciones de capas que se obtienen se explican a continuación:

1. Zonas de difusión en α y γ . En aceros la difusión del nitrógeno en los dominios α y γ , sin precipitación de otras fases, ocurre para presiones parciales de nitrógeno muy débiles. La presencia de carbono en solución sólida inhibe la difusión del nitrógeno en α y γ . Este mismo efecto generan las colonias de perlita, probablemente por la presencia de cementita [43].
2. Equilibrios de capas γ'/α y $\gamma'/\gamma/\alpha$. La capa de γ' sólo se obtiene para bajos contenidos de carbono y presiones parciales de nitrógeno lo suficientemente altas, para generar una concentración de nitrógeno en la superficie, en el equilibrio de γ' . Los equilibrios γ'/α y $\gamma'/\gamma/\alpha$, se forman a temperaturas inferiores y superiores, respectivamente, de la temperatura de transformación eutécticoide (590 °C)
3. Equilibrios de capas $\varepsilon/\gamma'/\alpha$ y $\varepsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$. Los equilibrios $\varepsilon/\gamma'/\alpha$ y $\varepsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$, se forman en aceros con bajo contenido de carbono a 550 °C. La presión parcial de nitrógeno debe ser lo suficientemente alta para generar una concentración de nitrógeno, en equilibrio con la superficie, en la región de equilibrio de ε .
4. Equilibrio de capas ε/α y $\varepsilon/\gamma/\alpha$. Los aceros con medio y alto contenido de carbono, de media y baja aleación presentan los equilibrios ε/α y $\varepsilon/\gamma/\alpha$, estos aceros se nitruran a temperaturas inferiores y superiores al punto de transformación eutécticoide, respectivamente. La magnitud de la presión parcial de nitrógeno puede

ser de magnitud intermedia, ya que la formación de γ' se inhibe debido a la presencia de carbono y de elementos aleantes [44].

El enfriamiento lento desde el punto eutectoide tienen a transformarse a mezclas de fases (γ' -difusión, $\gamma'/\gamma/\alpha$, $\varepsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$ y $\varepsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$). El descenso en la temperatura genera cambios en los límites de solubilidad de las fases presentes. La tabla 1.1, presenta los cambios para un acero cuyo equilibrio es $\varepsilon/\gamma/\alpha$ formado durante el enfriamiento a diferentes temperaturas.

Tabla 1.1. Evolución de las capas durante el enfriamiento.

580 °C	575 °C	550 °C
ε	ε	ε
	-----	-----
		$\varepsilon + \gamma'$

	$\varepsilon + \gamma$	$\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \gamma'$

		$\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$
γ	γ	$\alpha + \gamma'$
α	α	$\alpha + \gamma'$

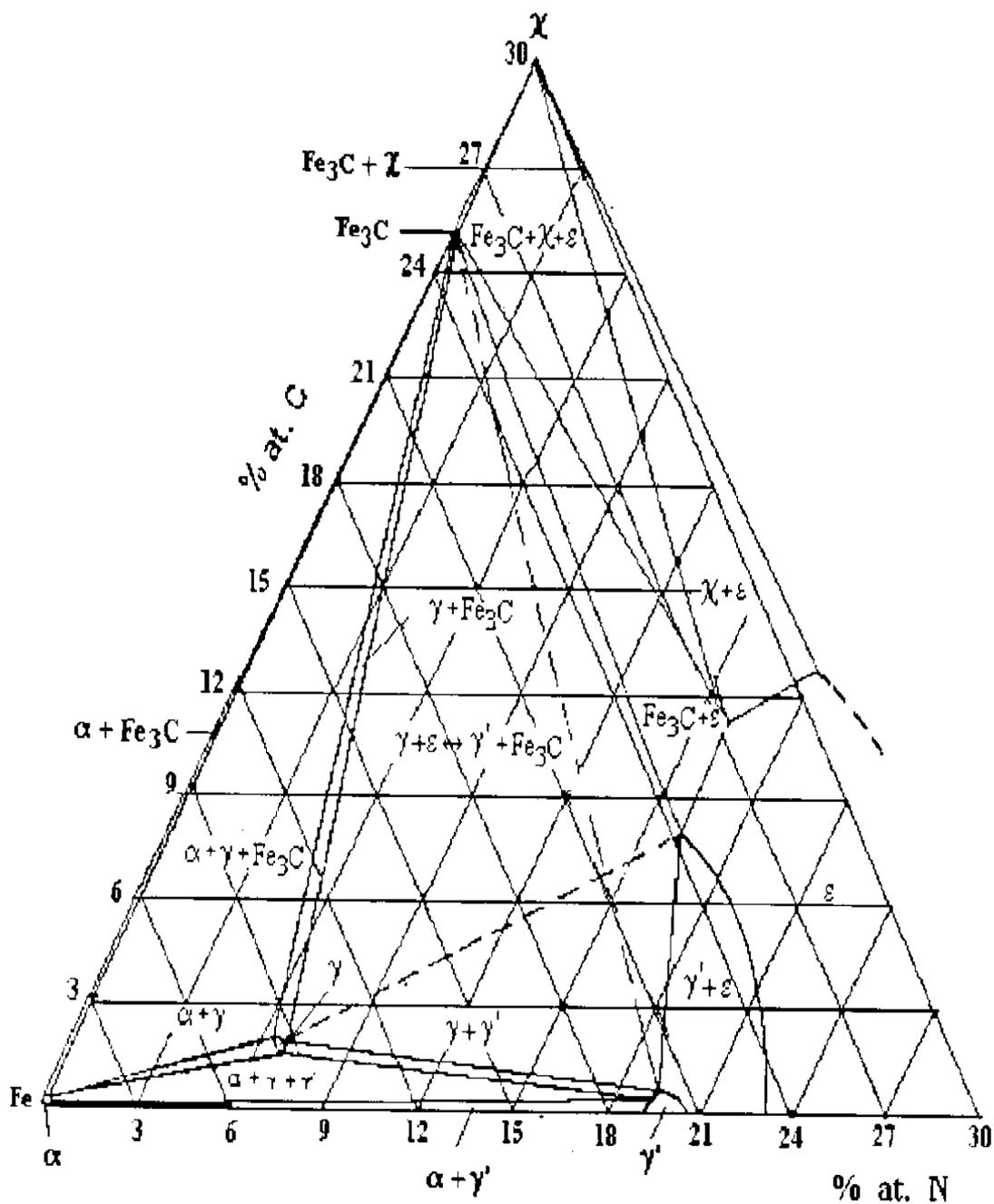


Figura 1.1. Isoterma a 590 °C del diagrama de fases Fe-C-N [42].

1.3. ESTRUCTURA DE LOS NITRUROS DE HIERRO

1.3.1 Nitruro γ' -Fe₄N

El nitruro γ' -Fe₄N tiene un rango limitado de solubilidad, a 590 °C es de 5.7 a 5.9 % en peso. Y es estable únicamente debajo de 680° C. La estructura cristalina de γ' -Fe₄N es cúbica centrada en las caras; con las siguientes posiciones atómicas: cuatro átomos de hierro en coordenadas 0 0 0, $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0 y 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ y un átomo de nitrógeno en $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$. Los átomos de nitrógeno ocupan $\frac{1}{4}$ del número de sitios octaédricos dentro de una celda. La figura 1.2 presenta la esquematización de la estructura.

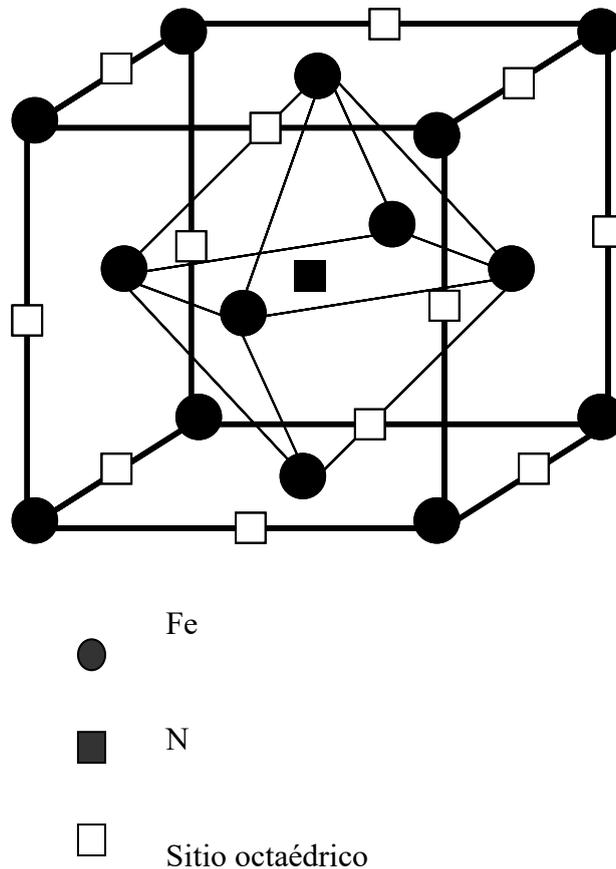


Figura 1.2 Representación de la estructura del nitruro de hierro γ' - Fe₄N. El nitrógeno ocupa un sitio octaédrico de la red del hierro, cúbica centrada en las caras.

1.3.2 Nitruro ϵ -Fe_{2.3}N

La fase ϵ -Fe_{2.3}N, 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 [45], sugieren que Fe_(3-x)N_(1-y), existe en una región con contenidos de nitrógeno desde 7 hasta 11% en peso. En la fase ϵ -Fe_{2.3}N, el arreglo de átomos de hierro ocupan 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 1.3 muestra la estructura cristalina de este nitruro. En la composición Fe₃N un tercio de los intersticios en cada capa están ocupados, de manera tal que cada átomo de nitrógeno está rodeado por seis sitios sin ocupar en su propio plano y otros dos respectivamente arriba y abajo. La homogeneidad de ϵ -Fe_{2.3}N se extiende casi la composición de Fe₂N, y los átomos adicionales de nitrógeno entran en los intersticios sin ocupar únicamente en capas alternadas para dar una secuencia en la cual, capas sucesivas están a 1/3 y 2/3 llenas.

Los trabajos de Inokuti et al [45] en nitruración por plasma, muestran que los nitruros ϵ - Fe_{2.3}N precipitan durante el tratamiento de nitruración en forma prismática, teniendo “tres piernas” que crecen en direcciones <112> de la red ferrítica. La formación de estos precipitados toma lugar sobre la superficie de granos ferríticos teniendo una orientación en [111] o cercana a esta en la ferrita. Estos investigadores, obtuvieron las constantes de red del precipitado ϵ , a = 2.705 Å y c = 4.376 Å (c/a= 1.618) en el rango de concentración 7.5 -11 (%at). Además, observaron que la formación del nitruro Fe₃N ocurre únicamente dentro del rango de temperaturas de 450-550 °C, y que la tendencia de su formación se hace mayor cuando se incrementa la concentración de NH₃. Sus observaciones, revelan que no hubo regiones en el interior del hierro donde se presente Fe₃N de manera aislada, por lo que se establece que este nitruro crece desde la superficie del hierro hacia el interior del mismo en forma de cuña.

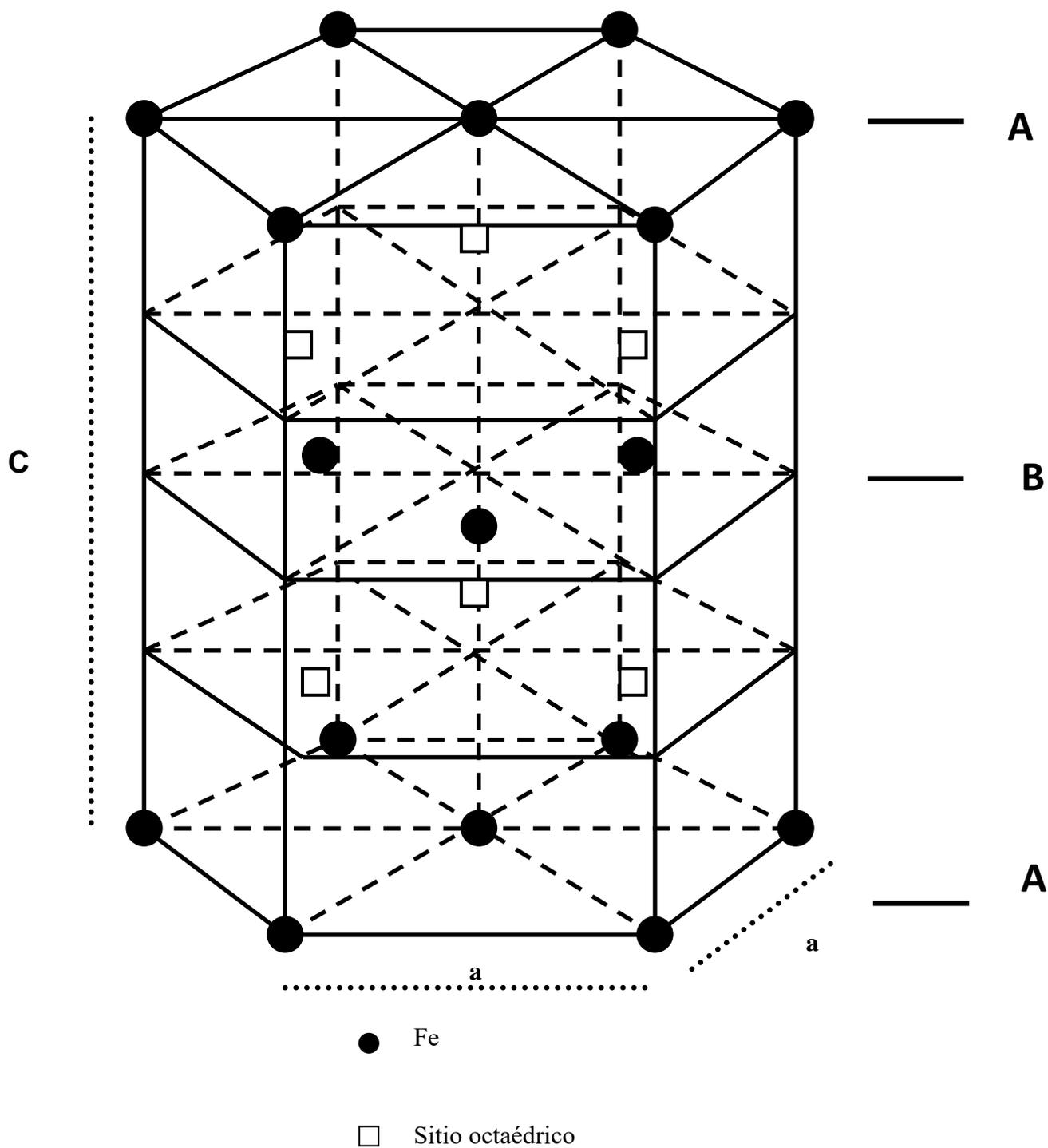


Figura 1.3. Estructura cristalina de la celda hexagonal compacta del nitruro $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$. La sustitución de los sitios octaédricos está en función de la composición.

1.4. TRATAMIENTOS DE NITRURACIÓN

Por otro lado, la nitruración es un proceso que enriquece la superficie de una matriz con nitrógeno y formación de nitruros, esto confiere mayor dureza superficial y resistencia al desgaste. Este tratamiento se utiliza para piezas que son sometidas frecuentemente a grandes fuerzas de rozamiento y carga: ejemplo de esto son camisas de cilindros, rodamientos, moldes, correderas, baleros, matrices metálicas empleadas en los procesos metalúrgicos, etc. En estos casos se busca tenacidad en el núcleo para absorber golpes y vibraciones, mientras que la superficie requiere de dureza para resistir fricción y desgaste [46].

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

Debido a la ausencia de temple, con cambios en volumen y las temperaturas comparativamente bajas empleadas en el proceso, la nitruración de aceros produce menor distorsión y deformación que aún en carburado o endurecimiento convencional. Las capas nitruradas generalmente se componen de dos zonas como se muestra en la figura 1.4.

- ❖ Zona exterior: se caracteriza por la formación de nitruros ϵ - Fe_{2-3}N y γ' - Fe_4N , el grosor de la capa exterior tiene una distancia entre 5 μm y 30 μm , la cual se define como la capa compuesta.

- ❖ Zona de difusión: se caracteriza por la formación de agujas del nitruro γ' - Fe_4N y formación de nitruros con los elementos de aleación, el grosor de la capa oscila entre (0.2 mm y 1.5 mm).
- ❖ Metal base: No existe presencia del N y el material tiene las propiedades del acero inicial

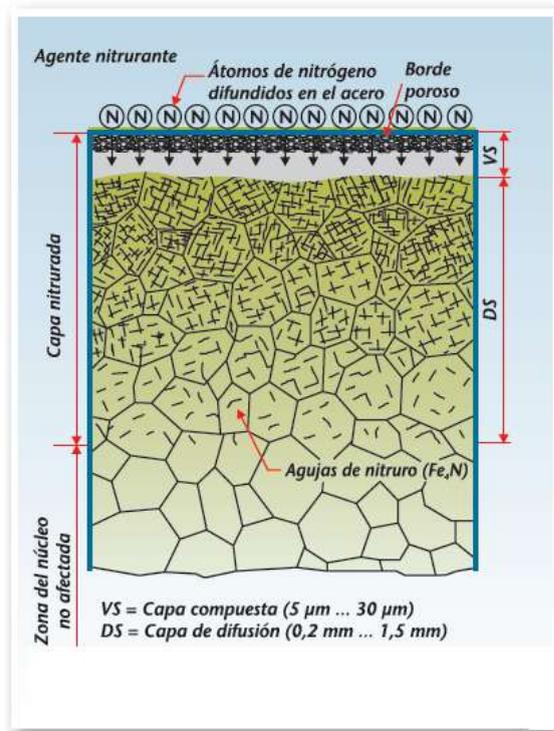


Figura 1.4. Composición de una capa nitrurada [47].

Los métodos tradicionales para nitrurar incluyen nitruración gaseosa dónde se realiza colocando las piezas en un horno del tipo eléctrico a una temperatura en el rango de 495 a 565 °C en presencia de amoniaco disociado, durante un tiempo de permanencia de 60 horas, se obtienen espesores de capa inferiores a 0.50 mm, con una dureza superficial de 600 a 1100 Vickers, que dependen principalmente, de la composición del acero que se ha empleado y que en general suelen ser más elevadas que las que se obtienen en las piezas cementadas. El contenido de carbono de los aceros de nitruración, suelen estar

comprendidos entre 0.25 y 0.50 % de carbono. El nitrógeno que se emplea en el proceso proviene del amoníaco que, al ponerse a elevada temperatura en contacto con el acero caliente que actúa como un verdadero agente catalizador, se disocia en nitrógeno e hidrógeno atómicos produciéndose las siguientes reacciones:



La nitruración también se realiza mediante nitruración líquida (sales fundidas), que se emplea en un rango similar que la nitruración gaseosa (510 – 580 °C). Este tipo de nitruración se lleva a cabo en un baño de sales fundidas de cianuros de sodio, potasio y cianatos [48] con una pequeña cantidad de carbonato de sodio que sirve como fundente. Las masas fundidas de las sales utilizadas para la saturación deben de poseer buena fluidez, baja temperatura de fusión y composición química estable, que asegure una eficiente actividad del baño durante el proceso.

El proceso logra profundidades de penetración cercanas a 0.15 mm. Este proceso se basa en el principio de difusión de partículas a través de la aplicación de energía, en este caso térmica para la activación de los átomos de N y C; a medida que aumenta el tiempo de difusión, aumenta la capa difusiva. Básicamente este proceso que es de nitrocarburation en sales consiste en los siguientes pasos: Pre calentamiento de las piezas a una temperatura de 350 °C. Nitrocarburation en baño de sales a una temperatura entre 570 y 580 °C con un tiempo de 2 horas. Al sacarlos del baño se deben de enfriar las piezas inmediatamente a 400 °C. Se dejan enfriar a temperatura ambiente y se limpian con agua, este proceso puede variar dependiendo de las variables como temperatura, tiempo, composición del material, concentración de sales nitrurantes, por lo que se obtienen diversas propiedades en la capa de los materiales tratados.

La nitruración líquida es uno de los pocos tratamientos térmicos que pueden producir una superficie dura resistente al desgaste, mejora las propiedades de fatiga [12], además de que de este tratamiento se han generado diversas patentes y han sido aplicadas a una gran variedad de metales como aceros de baja aleación, grado herramienta, inoxidable y fundiciones de hierro.

En la nitruración catódica por plasma, las superficies de las partes tratadas son nitruradas (substratos), en donde los cátodos están en corriente directa. El sustrato es enriquecido por material del cátodo, el cual es arrancado en la descarga de nitruración. Como el material del cátodo puede ser diferente de las muestras que son nitruradas, las superficies de substratos nitrurados pueden ser modificadas por la adición de materiales seleccionados, tales como Mo, Cr, Ti, V, C, etc.

El material arrancado es transferido sobre la superficie de la muestra tratada, en la cual se forma una capa de nitruros del material depositado. Esto puede incrementar alrededor de un 40 % la microdureza en la superficie. En la literatura está reportado que se puede llevar a cabo la nitruración por plasma anódica donde el ánodo de descarga es nitrurado y así las partes nitruradas están aún bajo un potencial positivo [49].

Dentro de los procesos para la nitruración se encuentra además el tratamiento en un reactor por post-descarga micro-ondas. Durante este tratamiento, el equilibrio termodinámico entre especies neutras, excitadas o disociadas y el sólido, producen cinéticas elevadas de crecimientos de nitruros, los cuales son mucho más rápidas comparadas con los procesos convencionales [50,51]. La nitruración por plasma post-descarga micro-ondas en un reactor, es un método relativamente nuevo de tratamiento de superficies que ofrece características únicas con respecto a otros procesos de plasma [52-54]. En este método únicamente las especies neutras son las activas, por lo tanto no hay interacciones de especies ionizadas con el sustrato y el análisis de varios aspectos del proceso se facilita grandemente.

El plasma se genera en la zona de descarga de un reactor micro-ondas y desde ahí las especies neutras excitadas se llevan hacia la superficie de la muestra por medio de un flujo de gas. Las reacciones de disociación del nitrógeno se dan a lo largo del dispositivo de traslado de la mezcla [55-57].

La propagación de la onda electromagnética de ultra alta frecuencia (2450 Mhz), ioniza el gas y sirve de vehículo para mantener el plasma. La velocidad del gas debe de ser lo suficientemente alta para que las especies activas no se desexciten antes de llegar a la muestra. El calentamiento de la muestra a la temperatura de nitruración se hace en un horno, quedando de esta manera independiente del proceso de nitruración; en contraste con la nitruración con un plasma débilmente ionizado, en dónde la temperatura de la muestra depende de la densidad de las especies ionizadas.

1.5. NITRURACIÓN POR PLASMA

1.5.1 Equipo para la nitruración por plasma

La nitruración iónica por plasma es una técnica de plasma de endurecimiento superficial termoquímico dónde la probeta es el cátodo de una descarga brillante (*glow discharge*) con corriente directa de gas N_2 y H_2 . Los iones que impactan en la probeta entregan suficiente energía cinética para calentarla hasta una temperatura de nitruración pre-seleccionada. La presión de trabajo varía entre 1 a 10 torr y el voltaje que se aplica en corriente directa se encuentra entre los 300 y 800 V. La corriente necesaria es el producto del área total bajo la descarga brillante y el valor de la densidad de corriente que se requiere para mantener en el rango anormal. La regla es 1 mA/cm^2 . El mecanismo de reacción para la nitruración iónica todavía aún no se establece, es decir, aún hay desacuerdo [58].

Sin embargo, las dos explicaciones que más comúnmente se proponen son: (1) sobre la base del bombardeo iónico dónde el Fe reacciona — como polvo que salpica (*sputtering*) — con el nitrógeno atómico en fase gaseosa, formando FeN inestable, el cual después de

la condensación en la superficie se libera nitrógeno atómico, tal como se muestra en a figura 1.5 y (2) la absorción del nitrógeno atómico, dónde el Fe pulverizado no es el factor controlante. La cuestión básica en todo proceso de descarga brillante es el grado de ionización. Se conoce poco sobre como la ionización mejorada afectaría los procesos de difusión tales como en la nitruración iónica. La figura 1.6 muestra de manera esquemática el reactor de nitruración.

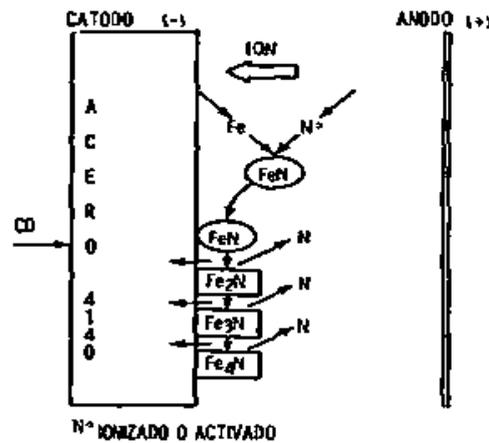


Figura 1.5. Representación esquemática del mecanismo de reacción para la nitruración por plasma [58].

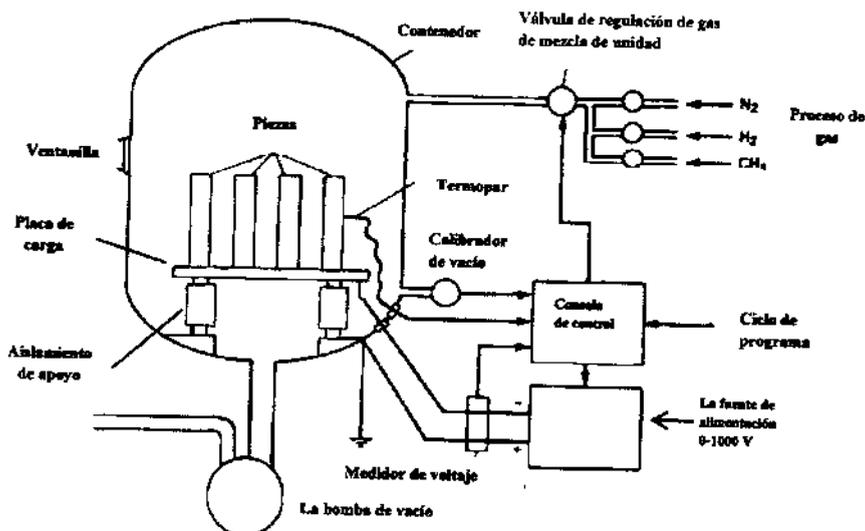


Figura 1.6. Representación esquemática del reactor de nitruración.

El equipo de nitruración dónde se realizó este trabajo, es propiedad de la empresa TERMOINNOVA S.A de C.V, el cual fue diseñado y armado por su empresa matriz, la empresa TRAMES S.A. DE C.V, que es la empresa que brinda soporte técnico al reactor. El reactor se muestra en la figura 1.7. El consiste en una cámara de vacío encapsulada, con las siguientes partes:

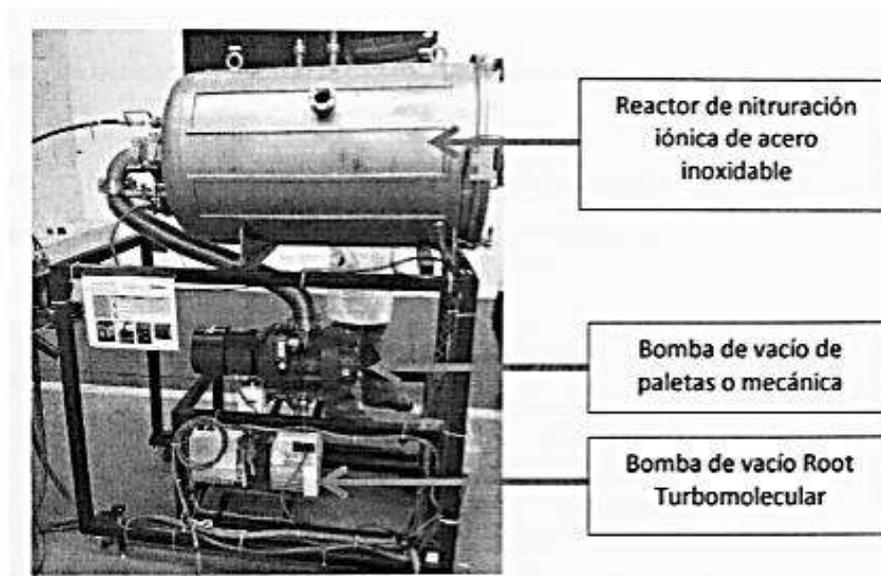


Figura 1.7 Reactor de nitruración iónica de la empresa Termoinnova.

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

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

2. Suministro de gas, normalmente conformado por los contenedores de gases, electroválvulas, medidores de flujo másico y mezclador de gas.
3. Fuente de alimentación, esta suministra de corriente directa para la generación del plasma, se controla mediante el flujo de corriente o la potencia de trabajo. figura 1.8.

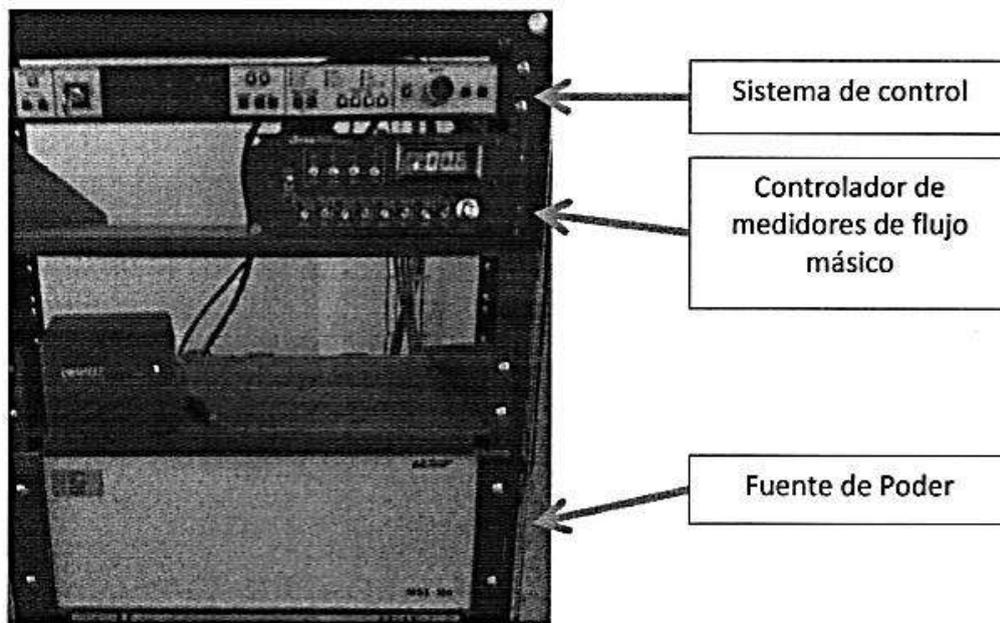


Figura 1.8. Sistema de control del reactor de nitruración por plasma.

En el interior de reactor figura 1.9 es dónde se genera la reacción fundamental que motiva una gran cantidad de trabajos en caminados a mejorar la superficie de materiales metálicos.

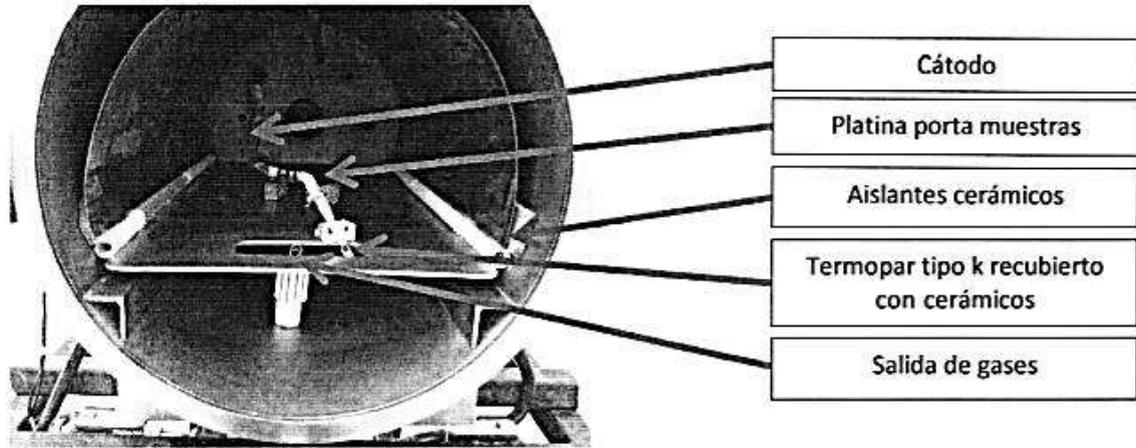


Figura 1.9. Cámara interna del reactor de nitruración por plasma.

Otro de los componentes indispensables es el medidor de presión tipo Pirani, que se muestra en la figura 1.10, el cual se utiliza para medir la presión del sistema de vacío. Se tienen a su vez termopares tipo K recubiertos con cinta de teflón y por refractarios circulares, al igual que el cátodo. Esto con el objetivo de no generar arcos en la generación de plasma y provoquen la inestabilidad del mismo.



Figura 1.10. Medidor de presión tipo Pirani.

1.6. PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS

La tribología es la ciencia y tecnología que estudia la lubricación, la fricción y el desgaste de partes móviles o estacionarias. La lubricación, la fricción y el desgaste tienen una función fundamental en la vida de los elementos de máquinas. La palabra tribología se deriva del griego “*tribos*” que quiere decir fricción o rozamiento y “*logos*”, tratado o ciencia; el cual puede entenderse *como “la ciencia del frotamiento o rozamiento”*. Esta palabra fue utilizada por primera vez el 9 de marzo de 1966, en esta fecha se reconoce como el nacimiento de la tribología como una nueva disciplina científica. En la actualidad la tribología se considera una ciencia interdisciplinaria y sin ella no es posible el avance industrial, eficiente y rentable, ya que se considera como una fuente de gran potencial para economizar recursos financieros, materia prima y materiales energéticos.

En el desarrollo de materiales modernos pueden ocurrir dos grandes etapas: (1) la selección natural del componente o material primario para que se satisfaga las demandas por rigidez, resistencia, formalidad y, (2) la modificación o adición de otros materiales, tal y como sucede cuando se agrega nitrógeno en la superficie a fin de mejorar la funcionalidad de dicho material primario, como se muestra en la figura 1.11. Esta capa superficial o recubrimiento es la portadora virtual de otras propiedades, tales como tribológicas, eléctricas, ópticas, electrónicas, químicas y magnéticas. En el caso de las propiedades tribológicas, los recubrimientos se diseñan para ofrecer características funcionales que pueden incluir: (a) un comportamiento de fricción específico, que puede ser un nivel alto, bajo o estable, (b) resistencia al desgaste y (c) una mejora en la capacidad de carga. El objeto principal de originar características de mejora funcional a los materiales ingenieriles primarios es de incrementar el tiempo de vida y/o alternativamente de reducir costos, vía incremento de la productividad, reducción en el consumo de energía, etc.

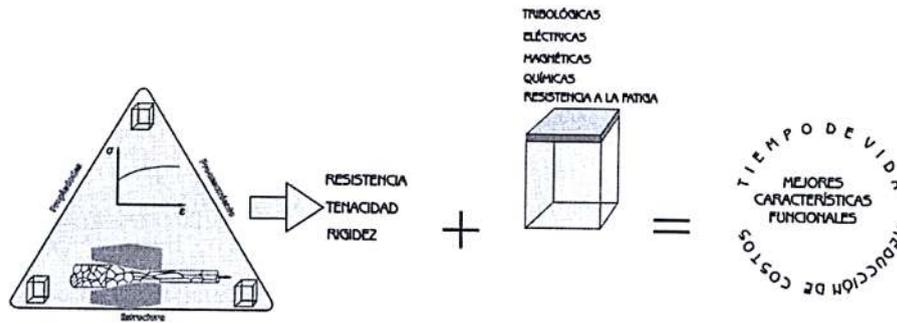


Figura 1.11. Representación esquemática de las etapas fundamentales en el desarrollo de materiales con mejores características funcionales.

Por propiedades tribológicas del material con modificación en la superficie se puede pensar en el coeficiente de fricción y la resistencia contra el daño superficial o desgaste, debido a la: deformación, abrasión, erosión, contacto adhesivo, impacto repetido, etc. Estas propiedades están dadas por las propiedades básicas del material que se deposita o para el caso de este trabajo del material que se difunde y, suponiendo que el recubrimiento es de capa delgada, también por las propiedades del substrato. [59]. Entre las propiedades tribológicas más importantes se tienen: (1) resistencia al rayado, (2) resistencia al desgaste abrasivo, (3) resistencia a la erosión de partículas, (4) resistencia al desgaste por deslizamiento, y (5) resistencia al desgaste por rodamiento.

La respuesta tribológica de un componente con superficie modificada en operación se estima de las propiedades tribológicas de operación [46]. Los parámetros de entrada en una operación de contacto dinámico influyen directamente la condición tribofísica y química del proceso las cuáles controlan la fricción y el desgaste, como se observa en la figura 1.12.

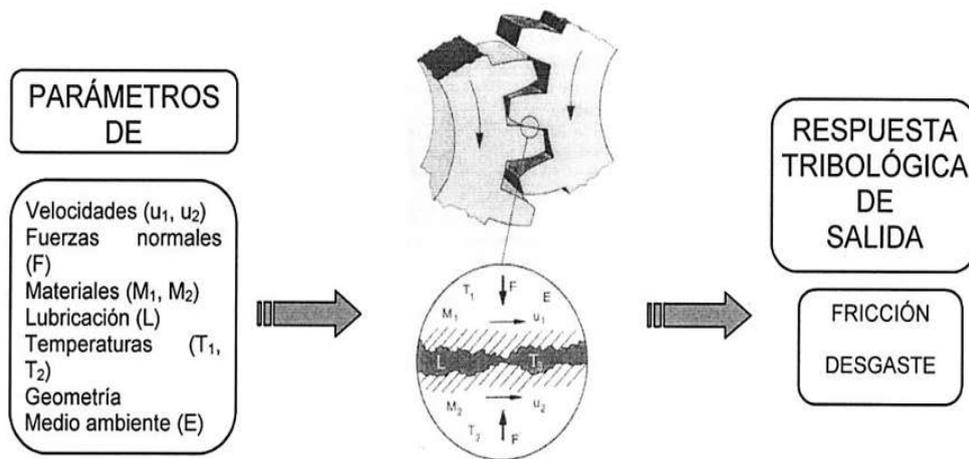


Figura 1.12. Parámetros de entrada que influyen en forma directa la fricción y desgaste [60].

1.6.1 Mecanismos por los cuáles se genera el desgaste

El desgaste es definido como la deformación y hasta llegar a la remoción de material de superficies sólidas como resultado de una superficie de contacto y en movimiento con otra. Es un proceso en el cual las capas superficiales de un sólido se rompen o se desprenden de la superficie. Al igual que la fricción, el desgaste no es solamente una propiedad del material, es una respuesta integral del sistema. Los análisis de los sistemas han demostrado que 75% de las fallas mecánicas se deben al desgaste de las superficies en rozamiento. Se deduce fácilmente que para aumentar la vida útil de un equipo se debe disminuir el desgaste al mínimo posible. Tanto la fricción como el desgaste suelen ser el resultado del mismo contacto tribológico que se lleva a cabo entre dos superficies en movimiento.

En contacto tribológico existen al menos dos superficies interactuando con movimiento relativo. Los fenómenos que se presentan en contacto se influyen considerablemente por la fuerza que presiona a las dos superficies. La fuerza normal y la forma de las superficies determinan la presión de contacto que produce una carga sobre ambas superficies. La fuerza de fricción que resiste el movimiento es una carga tangencial adicional en el área de contacto. Cuando el nivel del esfuerzo en el material excede un

valor crítico dependiente del material, este cede y la fractura se presenta causada por un esfuerzo tensionante o cortante.

La propagación de la grieta hacia un área mayor de fractura en liberación de material y la creación de partículas por desgaste. La manera en que es removido el material de una superficie es descrito por distintos mecanismos de contacto, a esto podemos llamarle fenómenos de contacto. El modo de desgaste a menudo se define sobre la base de como quedo la superficie después del contacto. Los fenómenos más comunes se muestran en la figura 1.13, los cuáles son: adhesivo, abrasivo, fatiga y desgaste químico. En realidad existe más de un fenómeno presente actuando al mismo tiempo cuando se presenta algún contacto entre superficies.

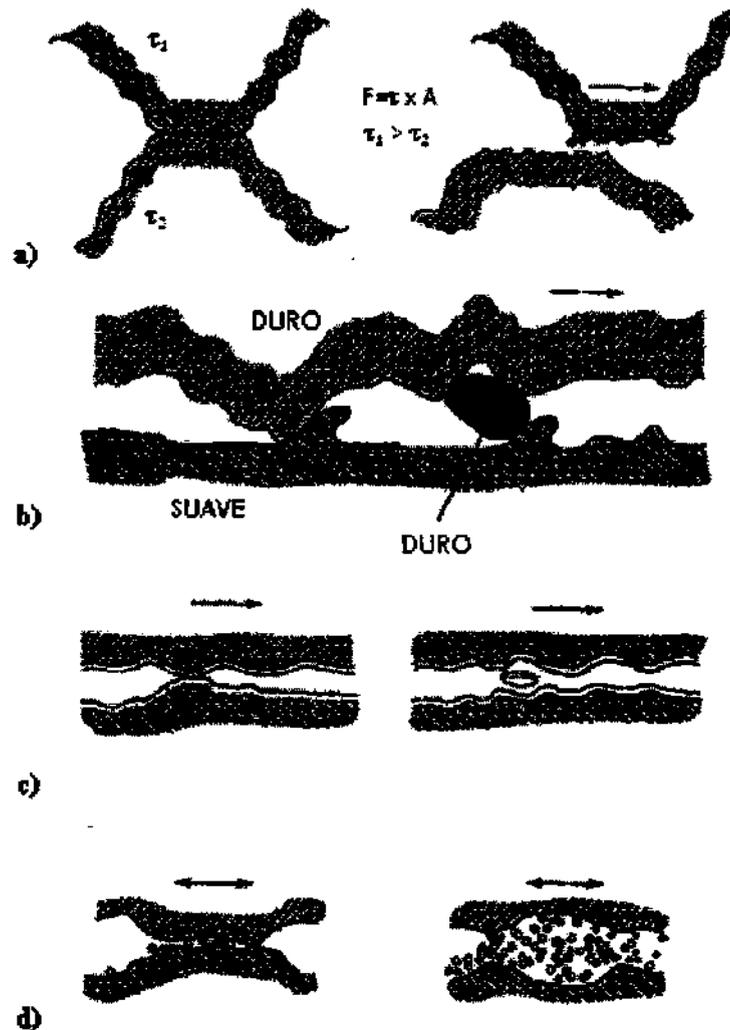


Figura 1.13. Mecanismos básicos de desgaste: (a) adhesivo, (b) abrasivo, (c) fatiga y (d) químico [60].

Desgaste adhesivo. La teoría cita que cuando las asperezas de una superficie se ponen en contacto con aquellas de la contracara de otra superficie, se pueden adherir fuertemente como para formar uniones de asperezas, en algunos casos parte del material desprendido regresa a su superficie original o se libera en forma de viruta o rebaba, ver figura 1.14.

El movimiento relativo tangencial de las superficies causa separación en la porción de aspereza más suave y entonces el material se remueve. Sin embargo, ya se tiene evidencia de que el mecanismo de adhesión no juega un papel dominante en deslizamiento en seco entre dos superficies sólidas, excepto cuando hay un vacío o con atmósfera inerte o cuando existe muy alta temperatura como para promover la adhesión de asperezas [60].

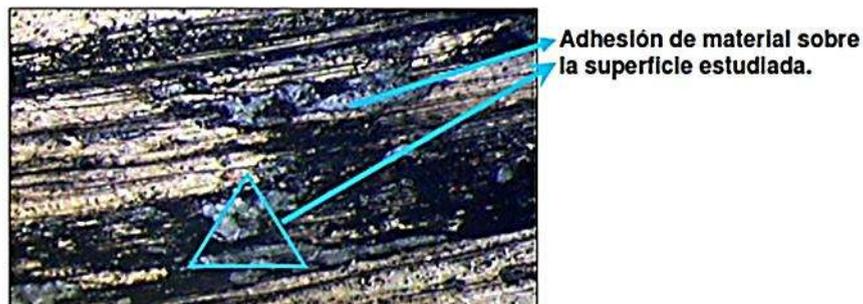


Figura 1.14. Imagen de la huella del ensayo por el método pin on disk de un material con una película de carburo de tungsteno (WC).

Desgaste abrasivo y deformación de asperezas. Este mecanismo ocurre en el contacto cuando una de las superficies es considerablemente más dura que la otra o donde partículas duras se introducen en la interface del contacto. Las asperezas de la superficie más dura presionan a la superficie menos dura lo que resulta en flujo plástico de la última superficie alrededor de la más dura. Cuando la superficie más dura se mueve tangencialmente, se presenta el arado y remoción del material menos duro, resultando en canales y ralladuras en la superficie. El efecto deformativo de asperezas se debe principalmente a la rugosidad y ondulación de las superficies de contacto.

El choque de dos asperezas resulta en deformación plástica de una o ambas asperezas lo que conlleva a remoción de material de las asperezas, ver figura 1.15.

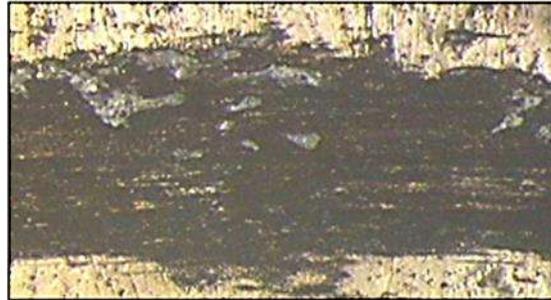


Figura 1.15. Huella de un material sometido al ensayo de desgaste por el método pin on disk.

Fatiga y de laminación. Este mecanismo puede formar el origen a gran escala de agrietamiento y liberación de material superficial para iniciar el desgaste por fragmentación (*debris*). El desgaste clásico por fatiga es un mecanismo de falla de tiempo de vida limitante en rodamientos y engranes lo cual es sinónimo de deslizamiento intermitente. En estos contactos concentrados la presión Hertziana en la superficie crea un campo de esfuerzos por debajo de la zona de contacto. En el caso de laminación pura (como rodamientos), el esfuerzo cortante máximo ocurre aproximadamente a un tercio de la longitud de contacto por debajo de la superficie y se mueve hacia la superficie con incremento en la tracción. Para coeficientes de fricción que exceden 0.32, el máximo esfuerzo cortante normalmente se localiza en la superficie.

Desgaste por erosión. Es producido por una corriente de partículas abrasivas, es muy común en turbinas de gas, tubos de escape y de motores. En la figura 1.16, se muestra un ejemplo de este tipo de desgaste.

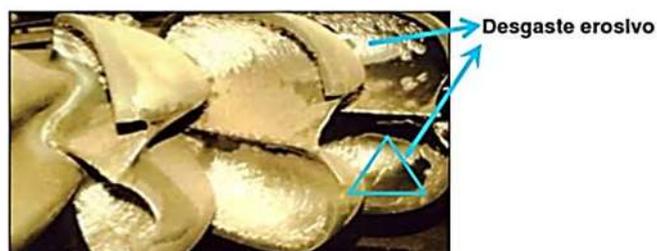


Figura 1.16. Imagen de un cangilón de una turbina Pelton.

Desgaste por corrosión. Originado por la influencia del medio ambiente, principalmente la humedad, seguido de la eliminación por abrasión, fatiga o erosión de la capa del compuesto formado. A este grupo pertenece el desgaste por oxidación, ocasionado principalmente por la acción del oxígeno atmosférico o disuelto en el lubricante, sobre las superficies en movimiento. Un ejemplo de este tipo de desgaste se observa en la figura 1.17.



Figura 1.17. Imagen de un engranaje que ha sufrido desgaste por corrosión.

1.6.2 Fricción y desgaste

La fricción es la resistencia tangencial al movimiento cuando un cuerpo se desliza relativo a otro, en términos más sencillos, es la pérdida de energía durante el inicio, desarrollo y final del movimiento relativo entre dos materiales en contacto. Existen dos maneras de clasificar el fenómeno de fricción:

- ❖ Fricción externa: se presenta entre dos cuerpos diferentes
- ❖ Fricción interna: se presenta entre dos partículas de un mismo cuerpo

Si se habla de fricción, no se puede dejar de mencionar la fuerza de fricción y el coeficiente de fricción, son conceptos que están muy ligados.

Fuerza de fricción: Siempre que un cuerpo se deslice o ruede sobre la superficie de otro, existe una fuerza que se opone al movimiento, llamada fuerza de fricción o rozamiento, la fuerza de fricción es paralela y opuesta al sentido del movimiento, la figura 2.18 muestra un esquema de este fenómeno.

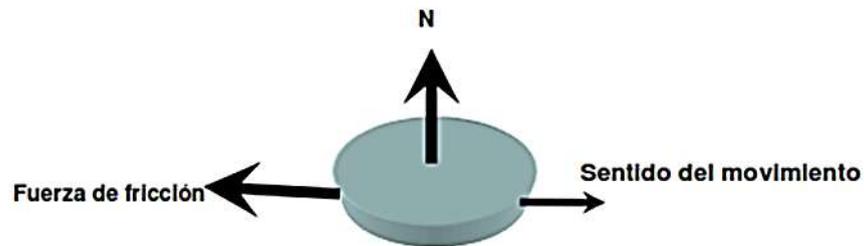


Figura 1.18. Esquema de la fuerza de fricción.

La fuerza de fricción se define como:

$$F = \mu \times N \quad (2)$$

Dónde:

- ❖ **F:** es la fuerza necesaria para iniciar y mantener el movimiento, sus unidades son Kgf o Lbf.
- ❖ **N:** es la fuerza normal que mantiene las dos superficies juntas, sus unidades son Kgf o Lbf
- ❖ **μ :** es el coeficiente de fricción, este se presenta entre metal-metal, metal-sólido o metal-fluido.

Coefficiente de fricción: Este parámetro no es una propiedad intrínseca del material o de la combinación de varios, sino que depende de otros factores, como la humedad, temperatura, velocidad de desplazamiento, presión de contacto, tipo de lubricante, acabado superficial y forma de la región de contacto.

La relación entre la fuerza necesaria para iniciar el movimiento y el peso del elemento que se va a mover se conoce como coeficiente estático de fricción y la relación entre la fuerza necesaria para mantenerlo en movimiento y su peso se denomina coeficiente cinético de fricción, por deslizamiento o por rodadura. Ambos coeficientes pueden ser por fricción sólida o por fricción fluida.

El coeficiente de fricción, μ , es la fuerza friccional F dividida por la carga normal N en el contacto

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (3)$$

El mecanismo de fricción por contacto deslizante se explica por el efecto de adhesión entre las asperezas superficiales, es decir, cuando dos asperezas están en contacto se sueldan debido a la adhesión, pero cuando uno de los sólidos se mueve en una dirección tangencial relativa al otro, las uniones microsoldadas se rompen pero su esfuerzo al cortante origina la resistencia al movimiento. El efecto de arado (*ploughing*), también se contempla en la fricción. Cuando una aspereza o una partícula dura penetran en un material menos duro y ara un surco por flujo plástico en el material más suave, se crea una resistencia al movimiento. Finalmente la resistencia al movimiento aparece por el trabajo hecho cuando las asperezas se deforman plásticamente en el momento que se deslizan una sobre otra. Los mecanismos básicos (adhesión, arado y deformación de asperezas) que tiene el efecto de la fricción se ilustran en la figura 1.19. Aquí, el mecanismo de adhesión en muchos casos prácticos puede no ser el más dominante de los tres.

Estudios muestran que el mecanismo de arado parecería ser el más importante en la mayoría de las situaciones de deslizamiento. Se aclara que la fricción a escala microscópica es el resultado de la ruptura de los enlaces atómicos, ya sea causado por la fuerte adhesión o por la adherencia de microasperezas, y el deslizamiento a lo largo de planos cristalográficos en la presencia de defectos [61].

Dependiendo de las resistencias relativas de los enlaces interfacial y cohesivo de los sólidos, la ruptura de los enlaces ocurre en sitios que ofrecen la mínima resistencia al deslizamiento. Evidentemente la lubricación de superficies inicialmente secas reducirá la fricción drásticamente.

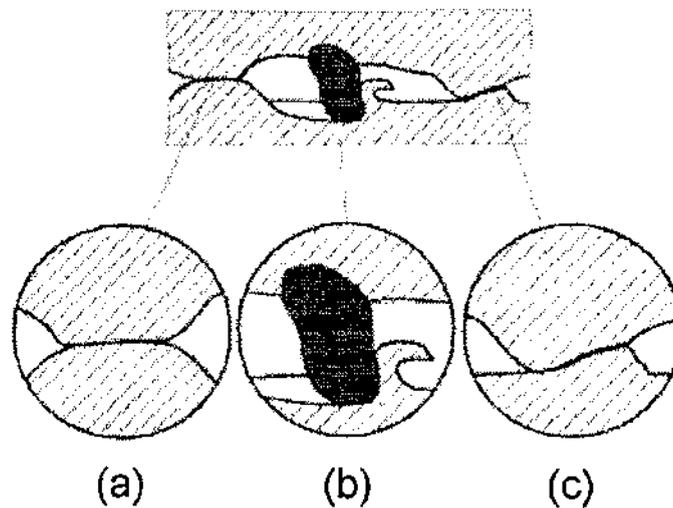


Figura 1.19. Mecanismos básicos del efecto que tiene la fricción en dos sólidos que se deslizan uno sobre otro: (a) adhesión, (b) arado (ploughing), y (c) deformación de asperezas [60].

Por otro lado, se ha estudiado que si las asperezas superficiales se deforman plásticamente, la influencia de la rugosidad sobre los parámetros de contacto es pequeña, dado que las asperezas deformarán de tal forma que se obtiene una superficie continua. Las etapas cronológicas del deslizamiento por contacto influyen considerablemente su comportamiento friccional.

Básicamente un contacto inicia con un periodo de entrada seguido por un periodo de estado estable y termina con el periodo de destrucción por una ruptura. Desde un punto de vista práctico, se dice que es importante lograr un periodo de entrada controlado lo que conlleva a un comportamiento friccional óptimo durante el periodo estable. El periodo de estado estable representa la mayor parte del tiempo de vida del contacto. Aparentemente son seis etapas friccionales en materiales metálicos como aceros, sin embargo, se debe tener en cuenta que dichas etapas son específicas para los materiales bajo prueba, al igual que el arreglo experimental y las condiciones ambientales. Ver figura 1.20.

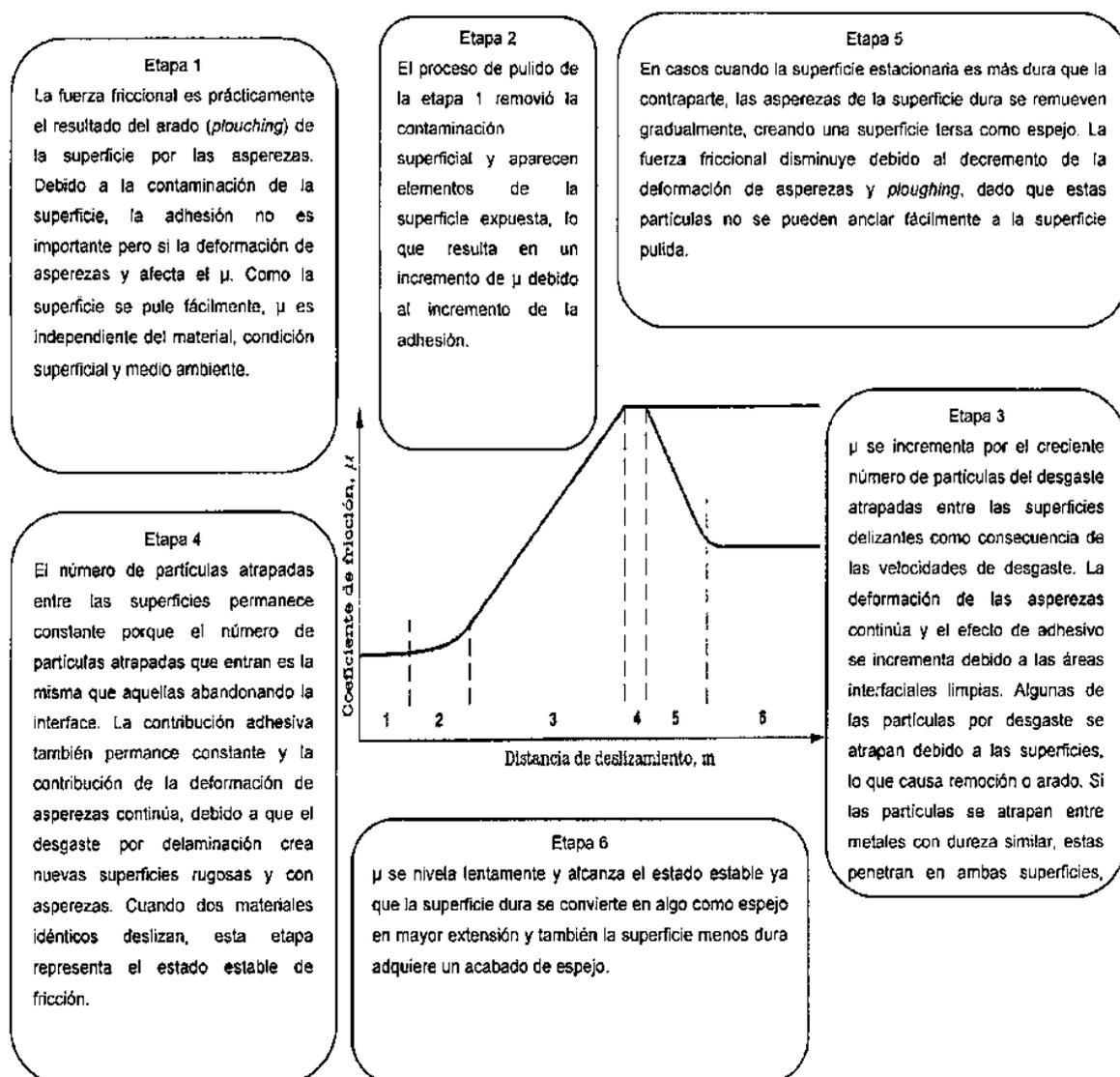


Figura 1.20. Una aproximación específica de las etapas del proceso de fricción y desgaste [60].

1.6.3 Equipo de Desgaste – Tribómetro

Los tratamientos superficiales y recubrimientos son requeridos para minimizar el desgaste, por tal motivo se requieren de pruebas que simulen condiciones de desgaste y a nivel experimental se puedan encontrar mejoras en los tratamientos propuestos [62]. Existen distintas pruebas y equipos que miden el desgaste como:

Pin en Disco (*Pin-on-disc*), Pin o esfera en superficie recíprocante (*Pin or sphere-on-flat*), Pin en cilindro (*Pin-on-cylinder*), Desgaste de arandela (*Trust washers*), Pin en cepillo (*Pin-into-bushing*), Cilindro vs Cilindro y cuatro esferas.

El tribómetro que se presenta en la figura 1.21 fue el utilizado para este trabajo, este equipo funciona mediante la técnica Pin-on-Disk, que se utiliza para realizar ensayos de resistencia al desgaste de diferentes materiales. La primera fase consistió en la calibración y puesta a punto del equipo para iniciar el proceso de experimentación.

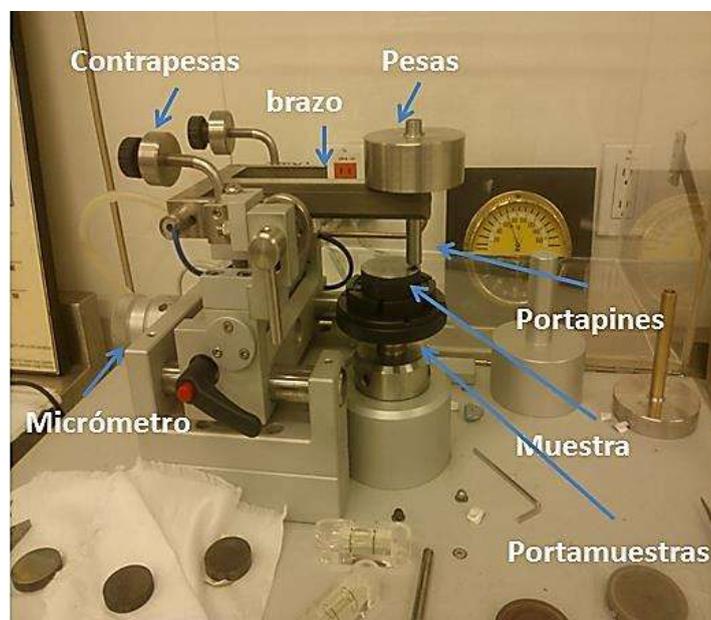


Figura 1.21. Detalles del equipo de desgaste que trabaja con la técnica de Pin on disk.

El tribómetro está conformado por un brazo que va unido a un portapines, un plato portamuestras de 100 mm de diámetro, un dinamómetro electrónico que mide la fuerza de fricción y un sistema de control que permite cambiar la señal mecánica a señal eléctrica. Los resultados se registran automáticamente a través del software instalado en la computadora que está conectada al tribómetro. Las cargas se aplican normal a los substratos, mediante un conjunto de pesas calibradas que pesan 1, 2, 5 y 10 N; combinándose entre sí, se debe de tener en cuenta que la carga máxima no debe exceder 10 N. El tribómetro tiene acoplado un motor con velocidad variable, que permite mantener la velocidad seleccionada constante. Las velocidades de rotación más usadas se encuentran en el rango de 60 a 600 rpm.

El equipo está programado para detener el motor indicando que la prueba a finalizado cuando se llega a un recorrido o revoluciones del pin, estos valores son determinados y programados por el usuario.

1.6.4 Método del pin on disk.

Este método es muy adecuado para determinar la resistencia al desgaste entre materiales [63]. El objetivo de esta prueba es determinar la proporción del desgaste de deslizamiento y el coeficiente de fricción. Consiste en colocar la muestra en un plato giratorio a una velocidad de rotación determinada y un pin de tipo esfera o indentador de 5 mm de diámetro hará una marca o huella durante la trayectoria del giro.

Una carga es involucrada sostenida en un brazo que actúa como una viga en cantiléver la cual trabaja como un elemento piezoeléctrico. La carga, velocidad, diámetro de la pista, son variables experimentales. En el ensayo Pin-on-disk se genera la huella en una cara de la muestra como se observa en la figura 1.22. El tipo de contacto puede ser puntual, el tipo de carga suele ser estática o dinámica y el tipo de movimiento es deslizamiento unidireccional u oscilatorio. El resultado es una gráfica del coeficiente de fricción (μ) contra la distancia de deslizamiento.

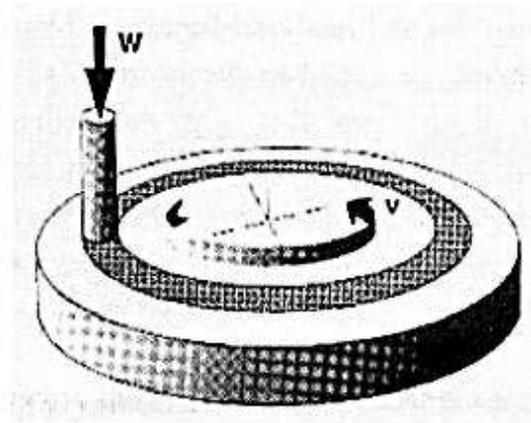
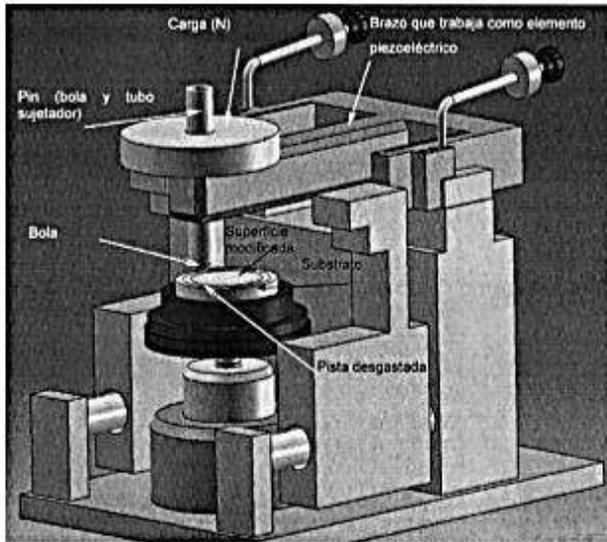


Figura 1.22. Representación esquemática del método pin-on-disk.

CAPITULO II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo de esta investigación se presenta en el diagrama de la figura 2.1 en donde se muestran los pasos principales que posteriormente se describen con mayor detalle.

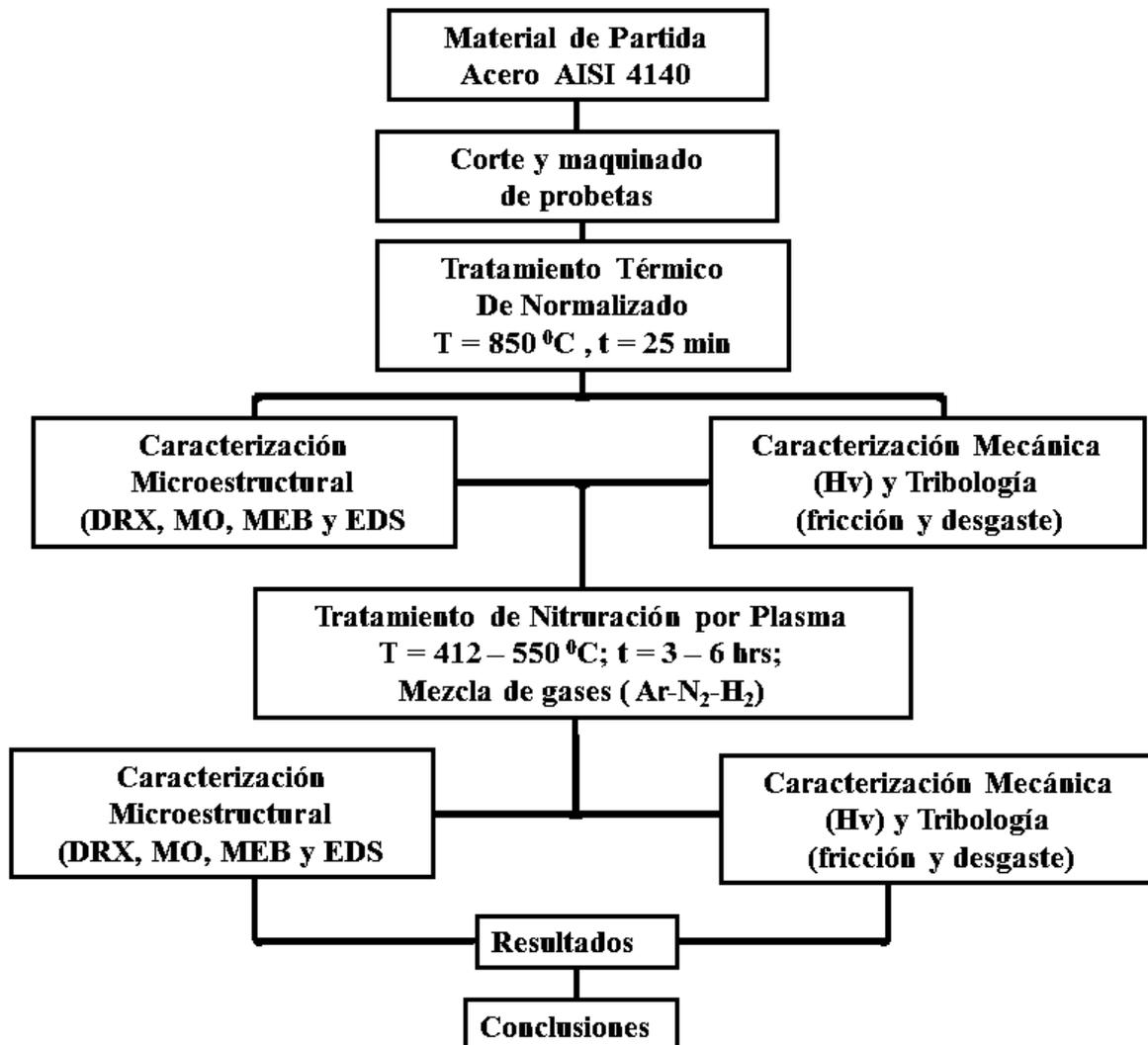


Figura 2.1 Diagrama general de la metodología experimental.

2.1 MATERIALES EMPLEADOS

El material seleccionado para el estudio de la nitruración fue un acero AISI 4140, por sus aplicaciones en la industria automotriz, con la composición química nominal que se muestra en la tabla 2.1. De una barra de 1 ½ pulgada de diámetro de este material, se cortaron y maquinaron piezas de 1 ½ pulgadas (3.81 cm) x 0.019 pulgadas (0.05 cm) de diámetro y espesor respectivamente. Después del maquinado las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de normalizado como se describe a continuación: calentamiento hasta 650 °C, se dejó un tiempo de permanencia de 15 min, posteriormente se incrementó la temperatura hasta 850 °C con un tiempo de permanencia de 25 minutos y posteriormente las muestras fueron sacadas del horno y enfriadas lentamente al aire en el medio ambiente del laboratorio.

Tabla 2.1. Composición química del acero AISI-SAE 4140 de llegada.

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

2.2 NITRURACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ACERO AISI 4140

2.2.1 Preparación de las muestras

Previo a la nitruración de las muestras, se eliminaron todos los posibles defectos como rayas profundas, pintura, grasa y óxido. Para lo anterior se efectuó un proceso de desbaste convencional, con lijas de SiC, desde grado 120 hasta grado 1200. Y a partir de ahí se procedió a la operación de pulido en paños con 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 10 minutos.

2.2.2 Nitruración por plasma

El equipo empleado para realizar los ensayos de nitruración se describió en el capítulo 2. Los valores de los parámetros de operación iniciales fueron proporcionados por la empresa TERMOINNOVA S.A de C.V., los cuáles se presentan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Valores iniciales de experimentación para la nitruración de un acero AISI 4140.

Experimento	Formulación			Parámetros de proceso				Resultados
	Comp. Gas %			Tiempo	Presión.	T. (°C) Max.	Volt. Max.	
Fecha	Ar	N ₂	H ₂					Microdureza Hv
1) 7 Febrero 2013	88.23	9.8	1.96	3 Hr.	3.3x10 ⁺²	412	347	328.5

Durante el desarrollo de las experimentaciones (10 experimentos en total), se fueron variando los parámetros de operación. El principal parámetro que obligaba a modificar las variables operativas era el valor de la dureza que se obtenía en el experimento realizado. Es importante mencionar que se nitruraban dos piezas juntas en cada experimento, una era para su caracterización microestructural y la otra para su caracterización mecánica. Los valores finales de estos parámetros y microdurezas se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Valores experimentales finales de las nitruraciones del acero AISI 4140.

Experimento	Formulación			Parámetros de proceso				Resultados
	Comp. Gas %			Tiempo.	Presión	T. (°C) Max.	Volt. Max.	
Fecha	Ar	N ₂	H ₂					
2) 22 Febrero 2013	68	30	2	3 Hr.	5.2x10 ⁺¹	420	375	353.2
3) 11 Marzo 2013	26	73	1	3 Hr.	5.0	413	560	374.6
4) 17 Marzo 2013	15	84	1	3 Hr.	1	478	934	Formación de arcos eléctricos
5) 24 Marzo 2013	68	30	2	3 Hr.	5.9	459	472	533
6) 3 Abril 2013	88	10	2	3 Hr.	5.9	445	500	450
7) 17 Abril 2013	68	30	2	3 Hr.	5.2x10 ⁻¹	412	500	512
8) 28 Abril 2013	88	10	2	10 Min.	7.2x10 ⁻¹	412	569	325
	81	18	1	3 Hr.				
9) 9 Mayo 2013	68	30	2	3 Hr.	5.5	550	500	712
10) 23 Mayo 2013	68	30	2	6 Hr.	5.8	550	500	744

2.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

2.3.1 Identificación de fases por difracción de rayos-x (DRX) de las muestras nitruradas y sin nitrurar.

El Difractómetro empleado para este propósito fue un Siemens D-5000 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 en equipos que se encuentra ubicados en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) y en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH. El difractograma de Rayos X, de las muestras nitruradas se obtuvo sobre la superficie de las muestras nitruradas, las cuales estuvieron expuestas directamente al tratamiento de nitruración por plasma.

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

Una vez que las muestras se analizaron por difracción rayos-X, se procedió a una nueva preparación metalográfica. El objetivo fue observar la formación de la capa nitrurada y relacionar las microestructuras identificadas por rayos-X. El microscopio empleado para el estudio mediante microscopía óptica fue un microscopio óptico Marca CMS Metrology. Identificación: 12.12.687. Calibración: PC4-591 propiedad de la empresa. Las imágenes fueron tomadas mediante la técnica de campo claro. Para el análisis mediante MEB, se emplearon los microscopios electrónicos de barrido JEOL JSM-6400 y JEOL JSM -6400 LV que cuentan con una resolución de 5 nm, ubicados en el Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey Campus Estado de México y en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH, en los cuales se tomaron imágenes a diferentes aumentos. Los microscopios tienen acoplada una sonda para determinar la composición química elemental, mediante la cual se realizaron los análisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) que por su capacidad de correlacionar la microestructura de la muestra con su composición química proporciona información química elemental cualitativa y cuantitativa para elementos con $Z \geq 4$ y con resolución espacial de hasta 10 \AA . Cada análisis fue realizado con un tiempo de permanencia de 5 minutos realizándose desde la superficie del hacia el centro del material.

2.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DEL MATERIAL

2.4.1 Preparación de las muestras para microdureza vickers y tribología.

La caracterización mecánica del material, se basó en la determinación del valor de la dureza en la superficie del material nitrurado y la obtención de perfiles de microdureza de las muestras de acero y su respuesta tribológica después del tratamiento de nitruración. Para los ensayos de tribología, las muestras no sufrieron ningún tipo de preparación previa al ensayo, solamente se guardaron las probetas nitruradas en una desecadora para evitar que se oxidaran al finalizar su nitruración. Los perfiles de microdureza obtenidos se relacionaron con la profundidad de penetración del nitrógeno en las muestras, así como con las fases identificadas por rayos-X, la microestructura observada por microscopía óptica y electrónica de barrido.

Para los ensayos de microdureza Vickers se realizaron cortes transversales de las piezas, posteriormente se prepararon metalográficamente por el método tradicional de desbaste y pulido. Primero desvastadas con lijas de SiC desde 120 hasta lija número 600 y entonces pulidas en paños con alúmina de 0.3 y 0.05 micras y finalmente atacadas con una solución de nital al 2 % (preparado con 98 ml de alcohol y 2 ml de HNO_3). La figura 2.2, muestra un corte transversal de una muestra nitrurada, mostrando las diferentes zonas que se revelan después de un ataque químico, con nital al 2%.

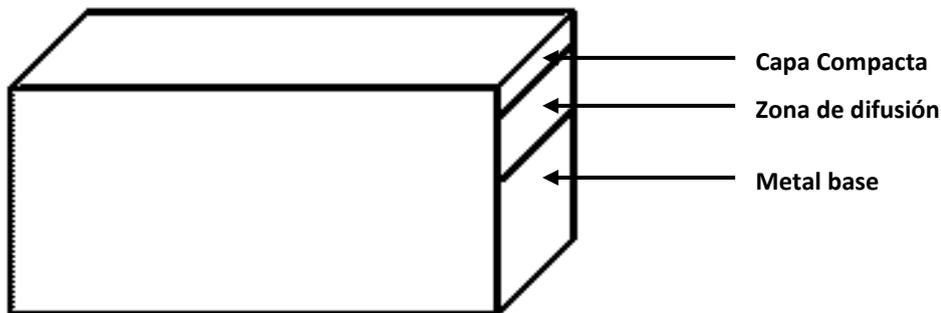


Figura 2.2. Corte transversal de la muestra nitrurada, mostrando las diferentes zonas que se revelan después de un ataque químico con nital al 2 %.

2.4.2 Medición de microdureza Vickers

Se realizaron dos tipos de mediciones de microdureza con indentador piramidal de diamante, una para la superficie de la capa nitrurada y otra sobre el corte transversal de la muestra sobre las diferentes zonas producidas por el tratamiento de nitruración. Para llevar a cabo las mediciones de microdureza de las diferentes regiones, se empleó un microdurómetro marca CMS Metrology. Identificación: CMS-114011. Calibración: 006.507, propiedad de la empresa. Se tomaron un mínimo de 3 mediciones por cada punto. Las cargas empleadas fueron de 100 gramos con un tiempo de aplicación de 15 segundos, de acuerdo a lo especificado por la norma ASTM E-384 [64]. Las mediciones de la microdureza sobre la capa nitrurada se realizaron bajo las mismas condiciones expuestas anteriormente, cuya superficie de la capa nitrurada no sufrió ninguna preparación metalográfica. Las mediciones se realizaron tal y como la muestra se obtuvo después del tratamiento de nitruración. Para realizar las mediciones de microdureza sobre las diferentes zonas producidas después del tratamiento de nitruración, las muestras fueron cortadas y preparadas de acuerdo a lo expuesto en el inciso 2.4.1.

2.4.3 Parámetros del ensayo de tribología

Los ensayos se realizaron en base a la norma ASTM G99-90 [63]. Las probetas deben de tener caras paralelas. Las pruebas fueron realizadas en el equipo descrito anteriormente en el capítulo 1. Las condiciones del ensayo utilizadas en las pruebas de desgaste del presente estudio se compilan en la tabla 2.3.

Tabla 2.4. Condiciones de prueba de desgaste.

Parámetros	Adquisición
Radio de la pista de desgaste:	11.0 [mm]
Velocidad lineal:	2.0 [cm/s]
Carga aplicada:	10 [N]
Condición para detenerse:	50.0 [m]
Velocidad de adquisición:	40 [Hz]
Muestra	
Substrato	Acero 4140
Contraparte	
Pin:	WC [Carburo de tungsteno]
Dimensión de diámetro:	5.0 [mm]
Geometría:	Esfera
Condiciones ambientales	
Temperatura:	20.0 [°C]
Atmósfera:	Aire [prueba en seco]
Humedad:	50.0 – 60.0 [%]

CAPITULO III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante la experimentación para el proceso de nitruración por plasma en un acero AISI 4140. Esto comprende un paso de evaluación comparativa a través de un análisis cuantitativo y posteriormente cualitativo por medio de una discusión. Se comienza desde los resultados del estudio microestructural, pasando por el comportamiento superficial respecto un gradiente de microdureza, difracción de rayos- x, microscopía óptica, posteriormente se muestran los resultados de microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva. Concluyendo con la respuesta de la modificación superficial al desgaste mediante las pruebas de tribología.

Para lograr los objetivos del presente trabajo, una primera etapa consistió en nitrurar probetas bajo diferentes condiciones como: tiempo, temperatura y flujo de gas, cuyos valores se especificaron en el capítulo anterior. A continuación se describen los resultados experimentales. Durante la nitruración la concentración de nitrógeno se incrementa hacia la superficie y se forman precipitados cuando el límite de solubilidad del nitrógeno es excedido, formando una capa compuesta y zona de difusión [65]. Esta configuración depende de parámetros tales como la concentración de los elementos de aleación, tiempo y temperatura de nitruración y mezcla de gases.

En los tratamientos termoquímicos de superficies, lo que se espera de un plasma es la habilidad para generar especies excitadas químicamente activas en un gas o en una mezcla de gases, normalmente inertes respecto al sólido, permitiendo el control de las reacciones que probablemente puedan desarrollarse en la superficie del sólido. En la nitruración iónica las reacciones de superficie se controlan por el flujo de nitrógeno en la interfase gas-sólido y por la temperatura. El flujo de nitrógeno en la superficie del sólido es controlado por la composición de la mezcla gaseosa fluyendo en el reactor, y por otro lado, por la cantidad total de especies alcanzando la muestra; esta cantidad está relacionada con la densidad de corriente (la cual es aproximadamente 1 mA/cm^2 [66]).

En este proceso, se genera una descarga eléctrica entre la muestra a tratar y las paredes del reactor. El plasma aporta la potencia que permite mantener a la temperatura deseada a la muestra y genera además las especies reactivas y el calentamiento del material a tratar, el bombardeo del plasma sobre la muestra es una característica limitante de este proceso, ya que produce pulverización del sustrato debido al bombardeo iónico que limita el crecimiento de la capa externa con relación a las capas interiores y probablemente debido a esto, no se observó un crecimiento del espesor de la capa nitrurada al aumentar el tiempo de nitruración. Es importante mencionar que solamente se presentan los resultados más representativos los cuáles fueron dónde se obtuvieron los mejores resultados solicitados por la empresa, los cuáles fueron los experimentos 1, 5, 6, 9 y 10.

3.1 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD), MIROSCOPIA ÓPTICA (MO) Y MICRODUREZA VICKERS (Hv)

3.1.1 Muestra de llegada.

La figura 3.1 muestra los resultados obtenidos mediante (a) difracción de rayos – x, (b) microscopía óptica y (c) Ensayo de microdureza vickers (Hv) para la muestra de llegada sin tratamiento de nitruración. La figura 3.1 (a) muestra los picos característicos del hierro alfa coincidiendo con lo obtenido por microscopía óptica observándose que el pico de difracción del hierro alfa en el plano (110) a un ángulo 2Θ de 45° es el más intenso. La figura 3.1 (b) corresponde a la imagen de microscopia óptica la cual muestra las fases presentes de ferrita (fase blanca) y perlita (fase negra), fases típicas presentes en un acero con la composición química del acero utilizado. Es posible observar en la figura 3.1 (c) que el valor de la microdureza se mantiene prácticamente constante en una dirección con un valor promedio de 280 Hv, lo que nos indica que se trata de un material homogéneo y que corresponde a un valor de microdureza del acero utilizado sometido a tratamiento térmico de normalizado.

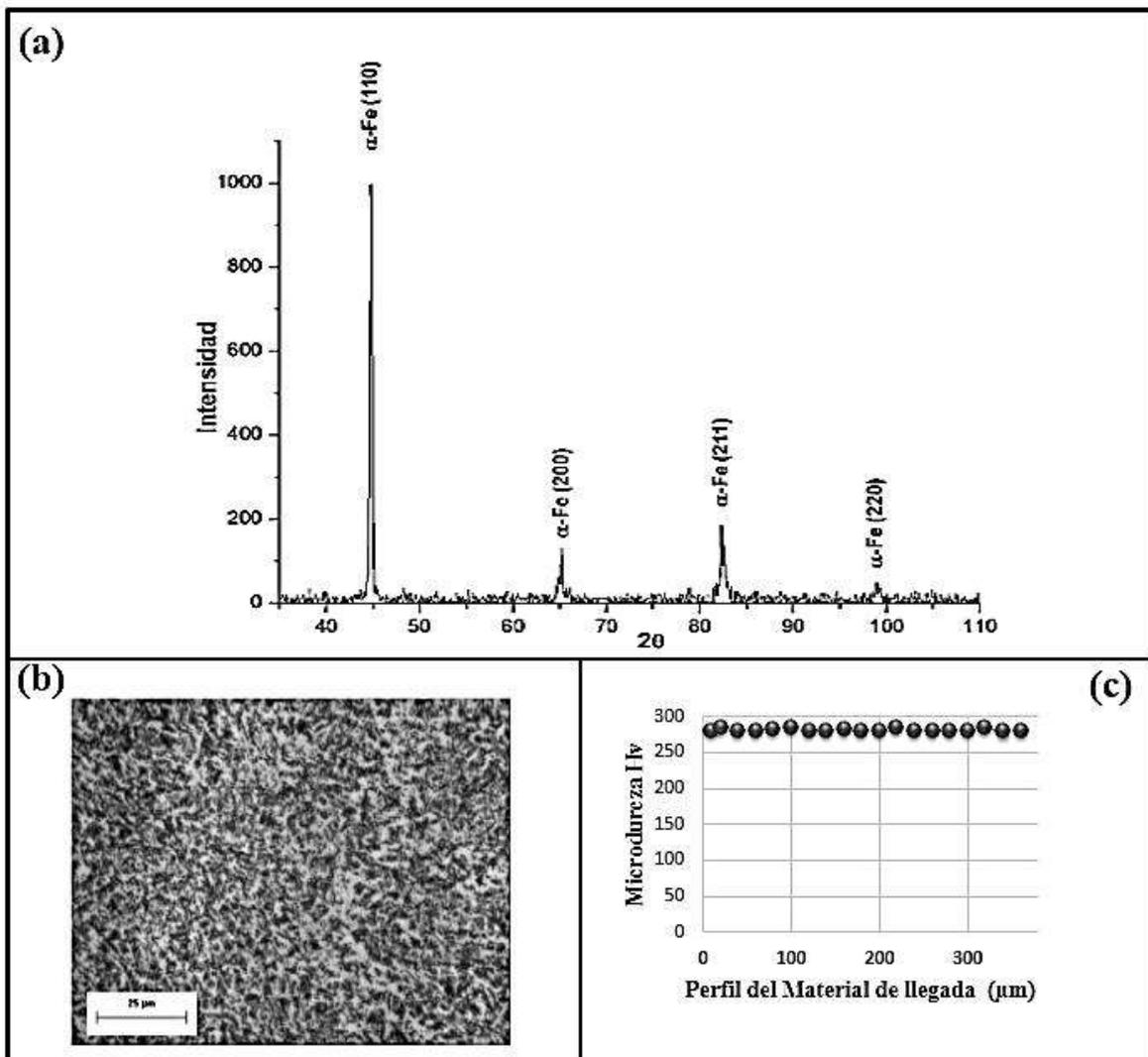


Figura 3.1. Muestra de llegada, (a) Difracción de rayos – x, (b) Microscopía óptica y (c) Microdureza vickers del acero de llegada.

3.1.2 Experimento 1.

En la figura 3.2 (a) se muestra su difractograma de rayos – x, apreciándose que aunque la microdureza se incrementó, el nitrógeno quedo disuelto en la ferrita, y a que no alcanzó a formar nitruros de hierro o con los elementos de aleación en la superficie del material, teniéndose un difractograma muy similar al del acero de llegada dónde se presenta el mismo comportamiento, esto es, los mismo picos de difracción y al mismo ángulo de incidencia. La imagen 3.2 (b) muestra la microestructura del acero nitrurado, observándose que no existe la formación de una capa nitrurada en la superficie del

material consistiendo prácticamente de las mismas fases que el material de llegada.

En la imagen 3.2 (c) se muestra el perfil de microdureza desde la superficie del material hacia el interior del mismo, dónde se puede apreciar que el valor de la microdureza se incrementó de 280 Hv a 328.5 Hv en la superficie del material. Se observa un perfil suavizado, lo que significa que existe un descenso suave de la microdureza hacia el interior del material. Debido al tratamiento de nitruración la profundidad de penetración del nitrógeno en este caso fue de 300 μm , ya que a esta profundidad se igualó el valor de microdureza con el acero de llegada.

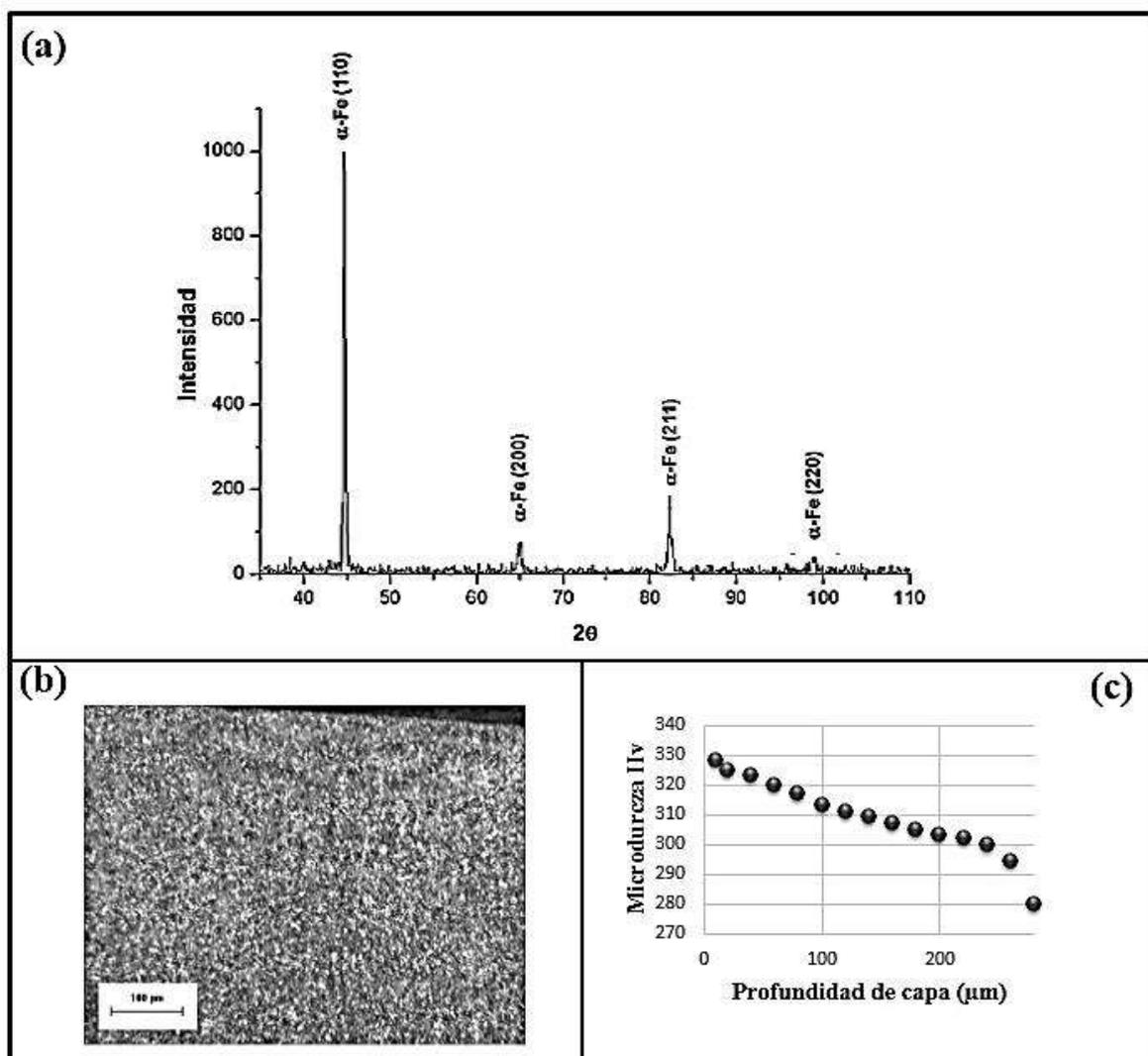


Figura 3.2. Experimento 1, (a) Difracción de rayos - x, (b) Microscopía óptica y (c) Microdureza vickers.

3.1.3 Experimento 5.

En la imagen 3.3 (a), se muestra el difractograma de rayos x , apreciándose la formación de nitruros ϵ -Fe_{2.3}N y γ' -Fe₄N en la superficie del acero nitrurado sin observarse la presencia de la fase de Fe- α , indicando que toda la capa nitrurada está formada por los nitruros ϵ -Fe_{2.3}N y γ' -Fe₄N, observándose un pico mayor de la fase ϵ -Fe_{2.3}N con una reflexión de los planos orientados en la reflexión del plano (1011) a un ángulo 2θ de 38° y reflexiones pequeñas de la fase γ' -Fe₄N en diferentes planos, que provienen de la descomposición paulatina de la fase ϵ -Fe_{2.3}N.

La imagen 3.3 (b) presenta la microestructura del acero nitrurado, mostrando la formación de una capa homogénea y compacta de los nitruros de hierro caracterizados por difracción de rayos x , en esta misma imagen se muestra un zoom de la capa nitrurada de la imagen, apreciándose con más detalle la capa nitrurada la cual presenta un espesor aproximado de $8\ \mu\text{m}$. En la imagen 3.3 (c), se aprecia que el valor de la microdureza se incrementó de 280 Hv a 533 Hv en la superficie del material, observándose nuevamente un descenso gradual en su valor desde la superficie del material hasta una profundidad de $350\ \mu\text{m}$.

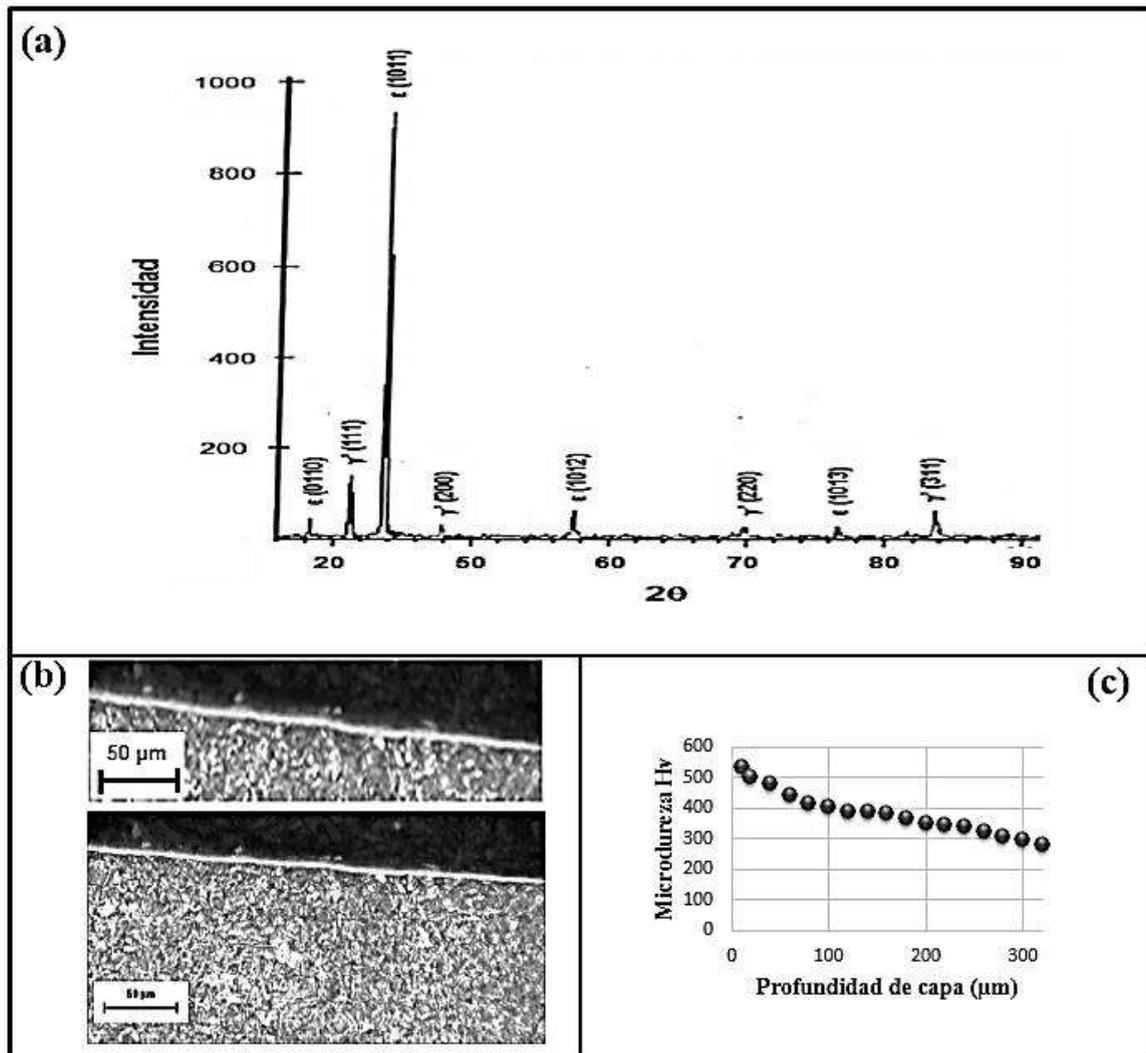


Figura 3.3. Muestra nitrurada con la condición 5, (a) Difracción de rayos – x, (b) Microscopía óptica del acero nitrurado y Zoom de la muestra mostrando con detalle la capa nitrurada, (c) Microdureza vickers.

3.1.4 Experimento 6.

En la figura 3.4 (a) se muestra su difractograma de rayos – x, apreciándose la formación de nitruros ϵ -Fe_{2,3}N y γ '-Fe₄N en la superficie del acero nitrurado en combinación con la fase original del acero Fe- α , debido a esta mezcla de fases la dureza fue menor que en el caso anterior que se formaron solamente nitruros de hierro en la superficie del acero ya que la ferrita es suave. El pico más intenso pertenece a la fase Fe- α en el plano (110) a un ángulo 2θ de 45° , debido probablemente a que la concentración de N y la temperatura

fueron disminuidos ocasionando que no se formara una capa compuesta en comparación al experimento 5. La imagen 3.4 (b) presenta la microestructura del acero nitrurado, mostrando la capa formada sobre el acero en la cual se observa que aunque se dio la formación de una capa sobre la superficie del acero, ésta no es completamente de nitruros de hierro sino una mezcla de fases, la cual presenta un espesor de aproximadamente 5 μm . En la gráfica de la figura 3.4 (c) se aprecia que el valor de la microdureza se incrementó de 280 Hv a 450 Hv este último valor corresponde a la superficie del material. Así se tiene un descenso suavizado de la microdureza hacia el interior del material, lo que significa que el nitrógeno penetró hasta una profundidad de 320 μm .

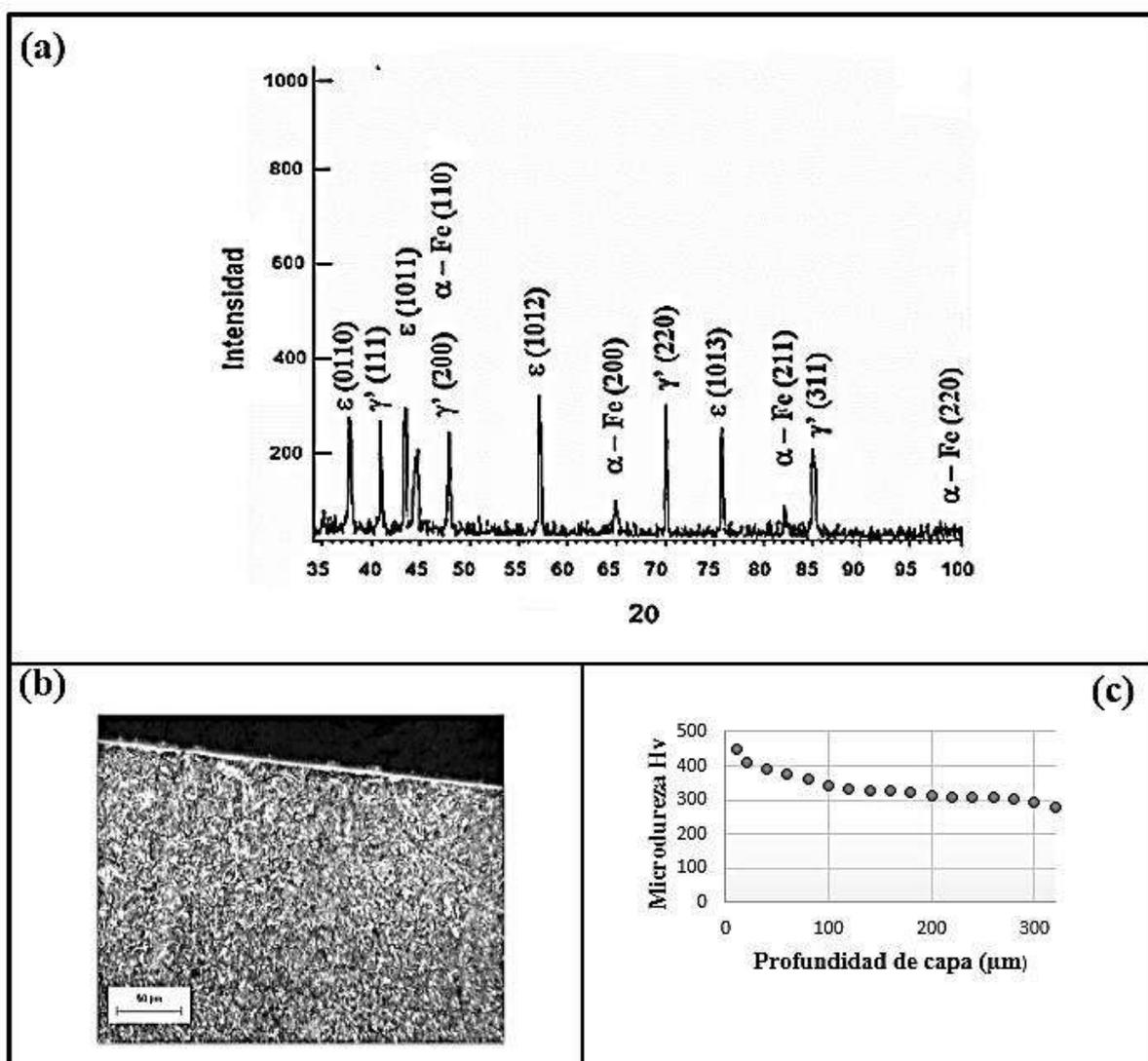


Figura 3.4. Muestra nitrurada con la condición 6, (a) Difracción de rayos x, (b) Microscopía óptica y (c) Microdureza vickers.

3.1.5 Experimento 9.

En la figura 3.5 (a) se muestra su difractograma de rayos x , apreciándose solamente la formación de nitruros ϵ -Fe_{2,3}N y γ' -Fe₄N en la superficie del acero nitrurado. Se observan dos grandes reflexiones a dos ángulos 2θ de 41° y 44° , los cuales corresponden a los nitruros γ' -Fe₄N y ϵ -Fe_{2,3}N respectivamente, lo que nos sugiere un crecimiento preferencial de los nitruros en los planos (111) y (1011) para cada uno de ellos, respecto a las demás reflexiones que se mantienen similares en ambos nitruros. La imagen 3.5 (b) presenta la microestructura del acero nitrurado, apreciándose la formación de una capa nitrurada compacta y homogénea formada sobre la superficie del acero, no se observa la formación de poros o defectos sobre la misma, la cual presenta un espesor aproximado de 8 μm . En la imagen 3.5 (c) se aprecia que el valor de la microdureza se incrementó de 280 Hv a 712 Hv en la superficie del material. Se observa un perfil de descenso suavizado de la microdureza hacia el interior del material, hasta una profundidad de penetración del nitrógeno que en este caso fue de 400 μm .

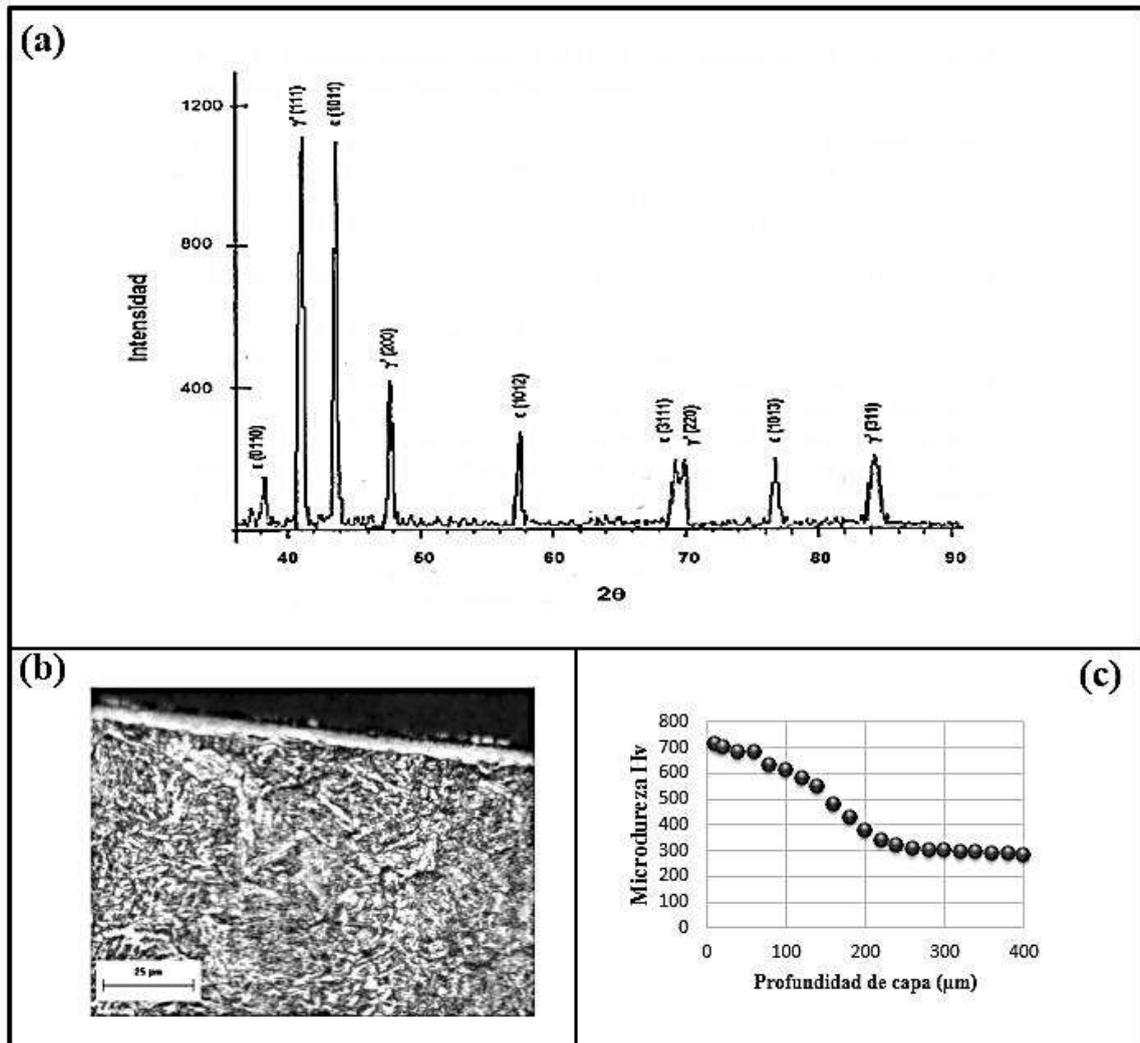


Figura 3.5. Muestra nitrurada con la condición 9, (a) Microdureza vickers, (b) Difracción de rayos – x y (c) Microscopía óptica de la muestra nitrurada.

3.1.6 Experimento 10.

La figura 3.6 muestra los resultados de la capa nitrurada de la muestra nitrurada con las condiciones experimentales del experimento 10. En la imagen 3.6 (a) se muestra su difractograma de rayos – x, apreciándose solamente la formación de nitruros $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ y $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ en la superficie del acero nitrurado, en este caso para estas condiciones se aprecia que existe una transformación de la fase $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ a $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ lo cual pudo ser debido al incremento del tiempo de nitruración que en este caso paso de 3 hrs de tratamiento en los

experimentos anteriores a 6 hrs de nitruración para el experimento 10. La imagen 3.6 (b) presenta la microestructura del acero nitrurado, apreciándose la formación de una capa compacta y homogénea sin la presencia de poros y/o defectos, formada sobre la superficie del acero, la cual presenta un espesor aproximado de 6 μm , finalmente, en la imagen 3.6 (c) se aprecia que el valor de la microdureza se incrementó de 280 Hv a 744 Hv en la superficie del material, observándose un perfil del descenso de la dureza suavizado hacia el interior del material, en esta caso hubo una penetración del nitrógeno hasta 400 μm hacia el interior del material.

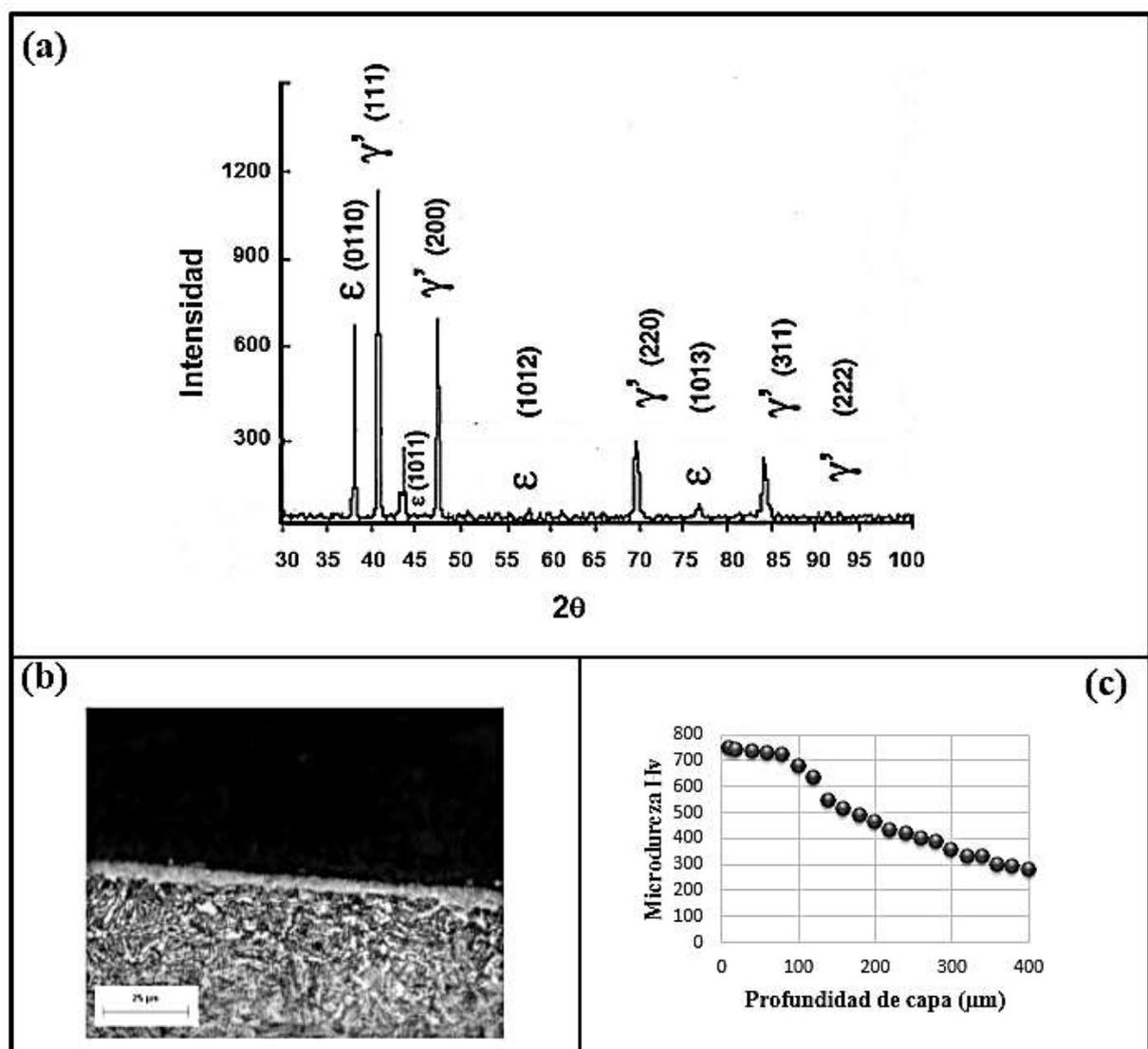


Figura 3.6. Muestra nitrurada con la condición 10, (a) Microdureza vickers, (b) Difracción de rayos - x y (c) Microscopía óptica de la muestra nitrurada.

3.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS).

3.2.1 Muestra de llegada.

La figura 3.7 muestra los resultados del acero de llegada. La imagen 3.7 (a) corresponde a la imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB), dónde se aprecia la microestructura característica inicial del acero de llegada, el cual consta de las fase de ferrita y perlita. LA figura 3.7 (b) pertenece al espectro de energía dispersiva tomado de la totalidad de la imagen del inciso 3.7 (a) dónde se apreciaron los elementos característicos de este acero como el C, Fe, Cr y Mn, no detectándose la presencia de impurezas o elementos ajenos a la composición del acero y la figura 3.7 (c) muestra la cuantificación de los elementos presentes en el acero, similares a los mostrados en la tabla 2.1 para el acero de llegada.

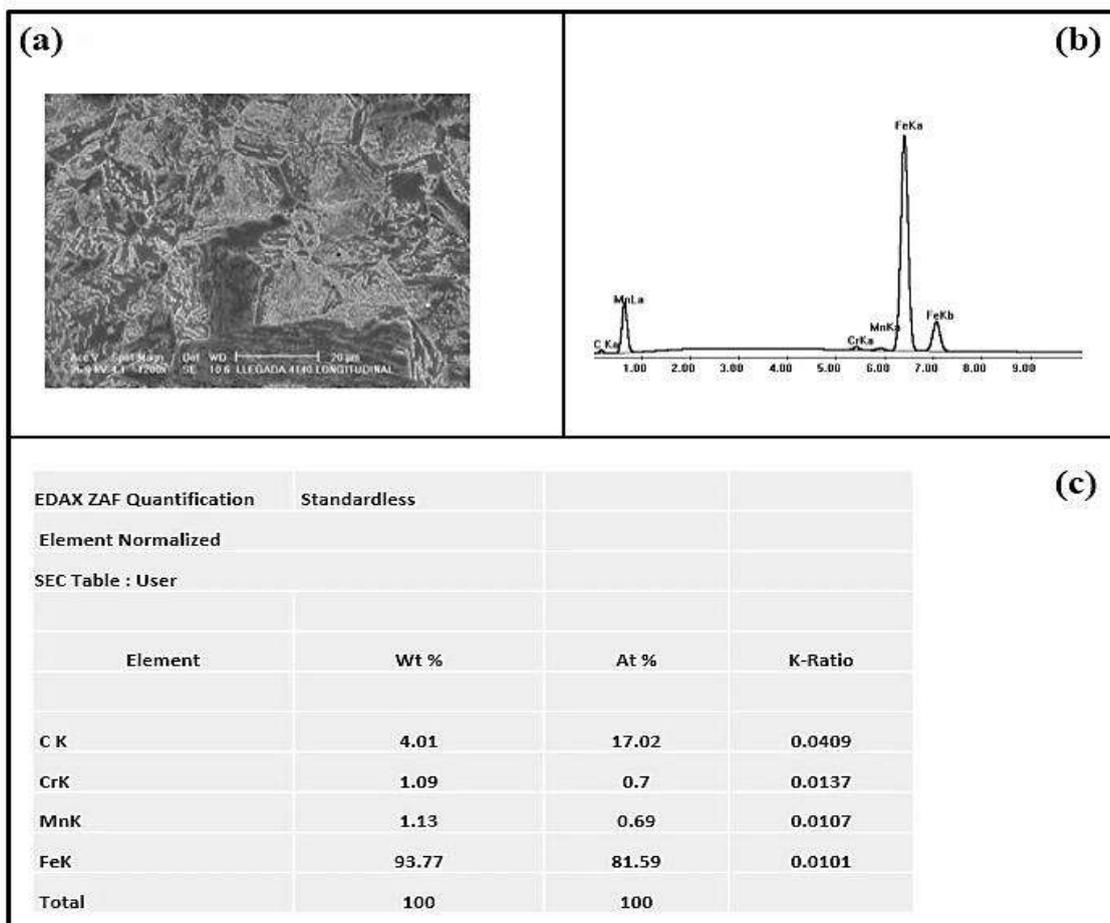


Figura 3.7. Acero inicial de llegada. (a) Micrografía del acero tomada mediante microscopía electrónica de barrido, (b) espectro de energía dispersiva y (c) resultados de la cuantificación de los elementos

3.2.2 Muestra 1.

La figura 3.8 muestra una micrografía de MEB del acero nitrurado del experimento 1, donde no se observa la formación de alguna capa de nitruros, solamente se observa la microestructura inicial del acero. Figura 3.8 (b) corresponde al espectro de energía dispersiva tomado sobre el área de la imagen 3.8 (a), a diferencia de la imagen anterior se detectó un pico adicional, el cual le corresponde al silicio, elemento que está presente en la composición química de nuestro acero. Los resultados del análisis cuantitativo, la figura 3.8 (c) no muestra la presencia del N en el material, debido probablemente a la poca cantidad que se utilizó durante el tratamiento de nitruración. Estos resultados concuerdan con lo obtenido por difracción de Rayos - X

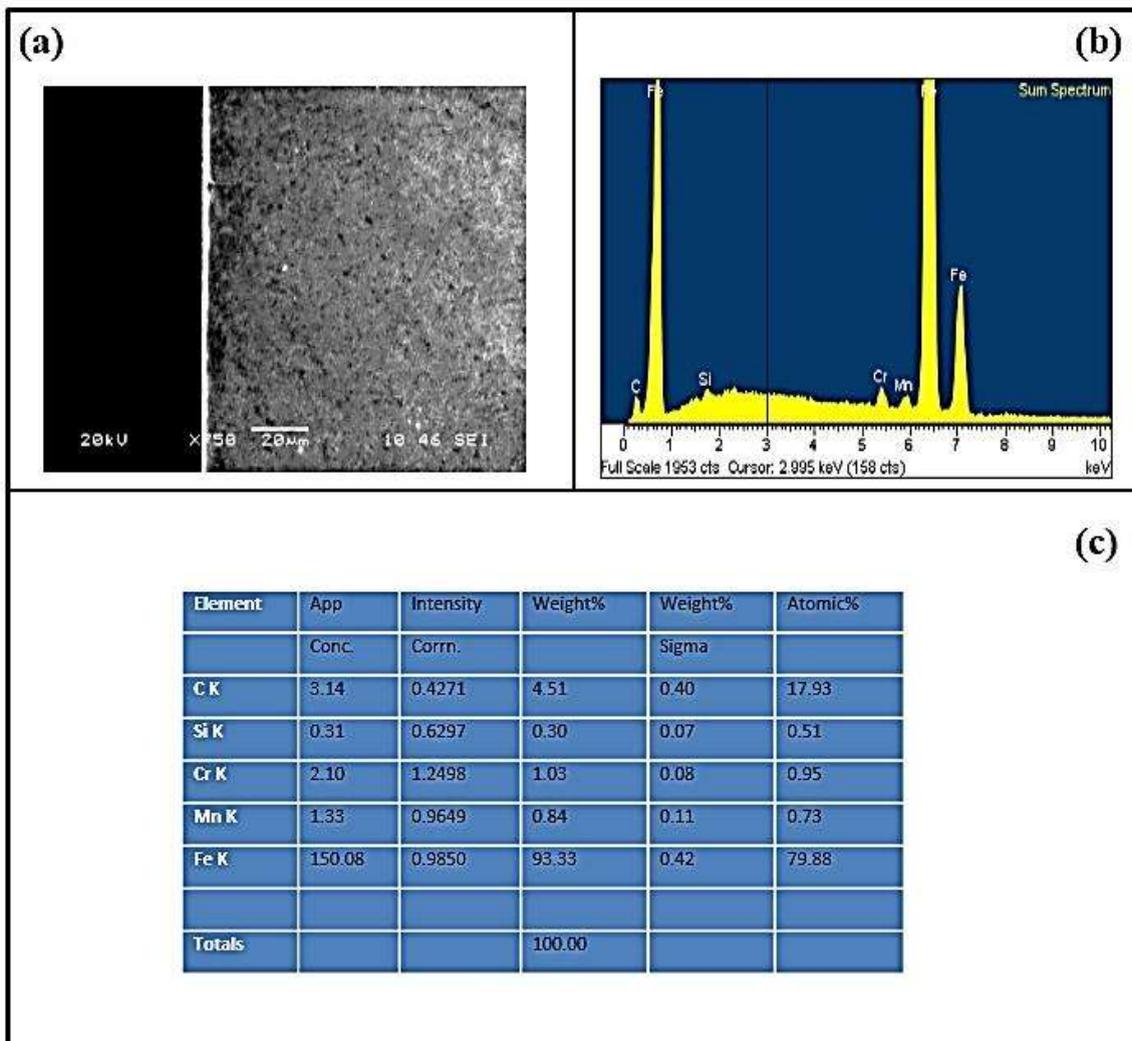


Figura 3.8. Acero nitrurado. Experimento 1. (a) Micrografía tomada mediante MEB del acero, (b) espectro de energía dispersiva (EDS) y (c) resultados de la cuantificación de los elementos.

Con la finalidad de identificar y observar la distribución y variación de los elementos de aleación sobre los aceros nitrurados para ayudarnos a realizar una mejor interpretación y corroborar los resultados, se procedió realizar los mapeos de los elementos (mapping). La figura 3.9 muestra el mapeo de los elementos detectados mediante espectroscopia de energía dispersiva sobre la imagen 3.8 (a) del acero nitrurado, en el que se observa una distribución uniforme de los elementos de aleación sobre el material, teniendo mayor presencia de señal del elemento Fe, por ser la matriz.

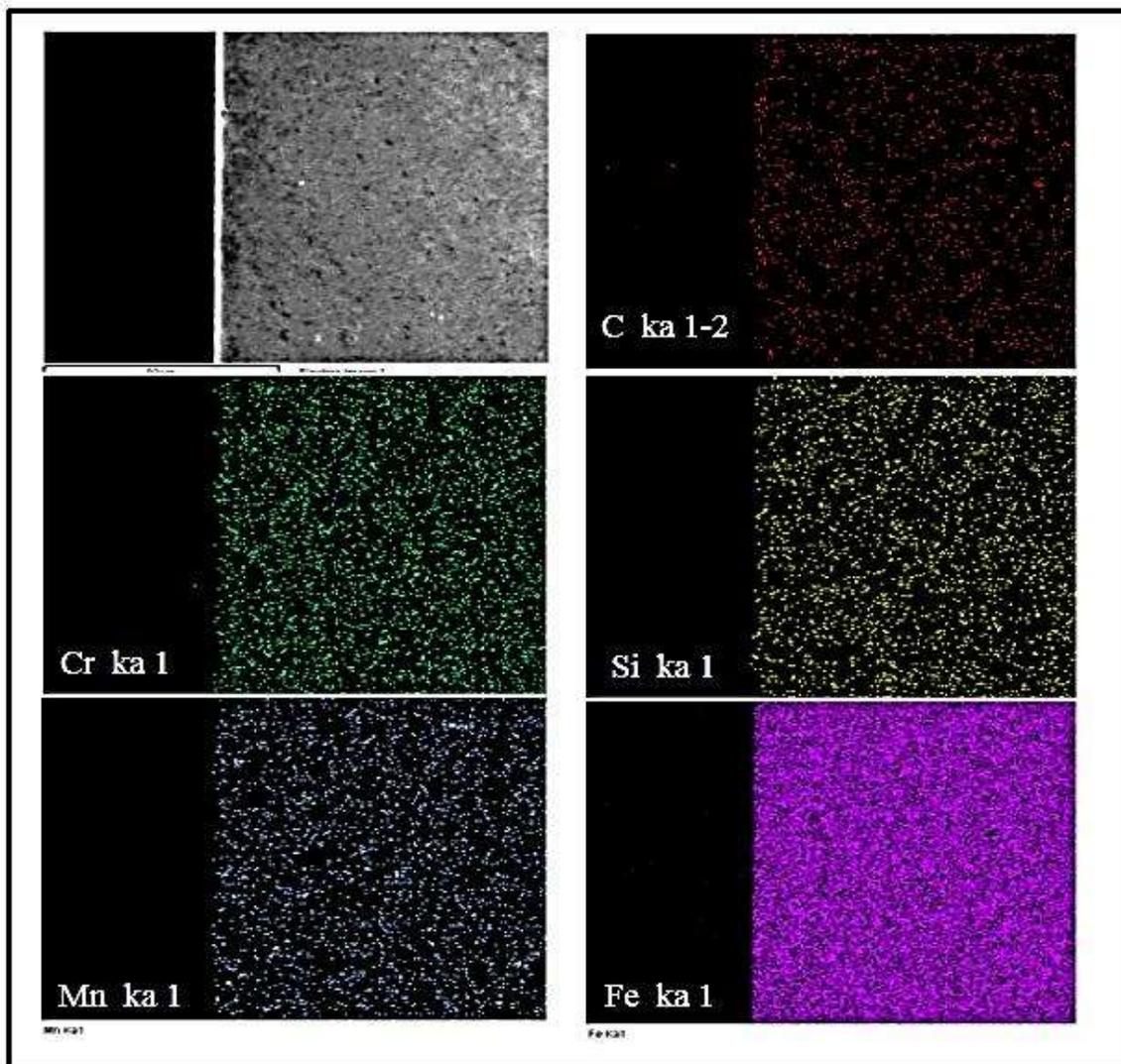


Figura 3.9. Acero nitrurado mediante la condición 1. Mapeos de elementos (mapping) del Fe, C, Mn, Cr y Si sobre la sección transversal del acero nitrurado.

3.2.3 Experimento 5.

La figura 3.10 muestra los resultados de la muestra nitrurada del experimento 5. La figura 3.10 (a) muestra una imagen de MEB mostrando la capa nitrurada formada por los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N, la figura 3.10 (b) presenta la imagen obtenida mediante un escaneo por línea (line scan) de los elementos presentes en el acero, se observa que existe un incremento de la concentración del N en la orilla de la muestra dónde se localiza la capa nitrurada manteniéndose prácticamente constante el contenido de C y Cr.

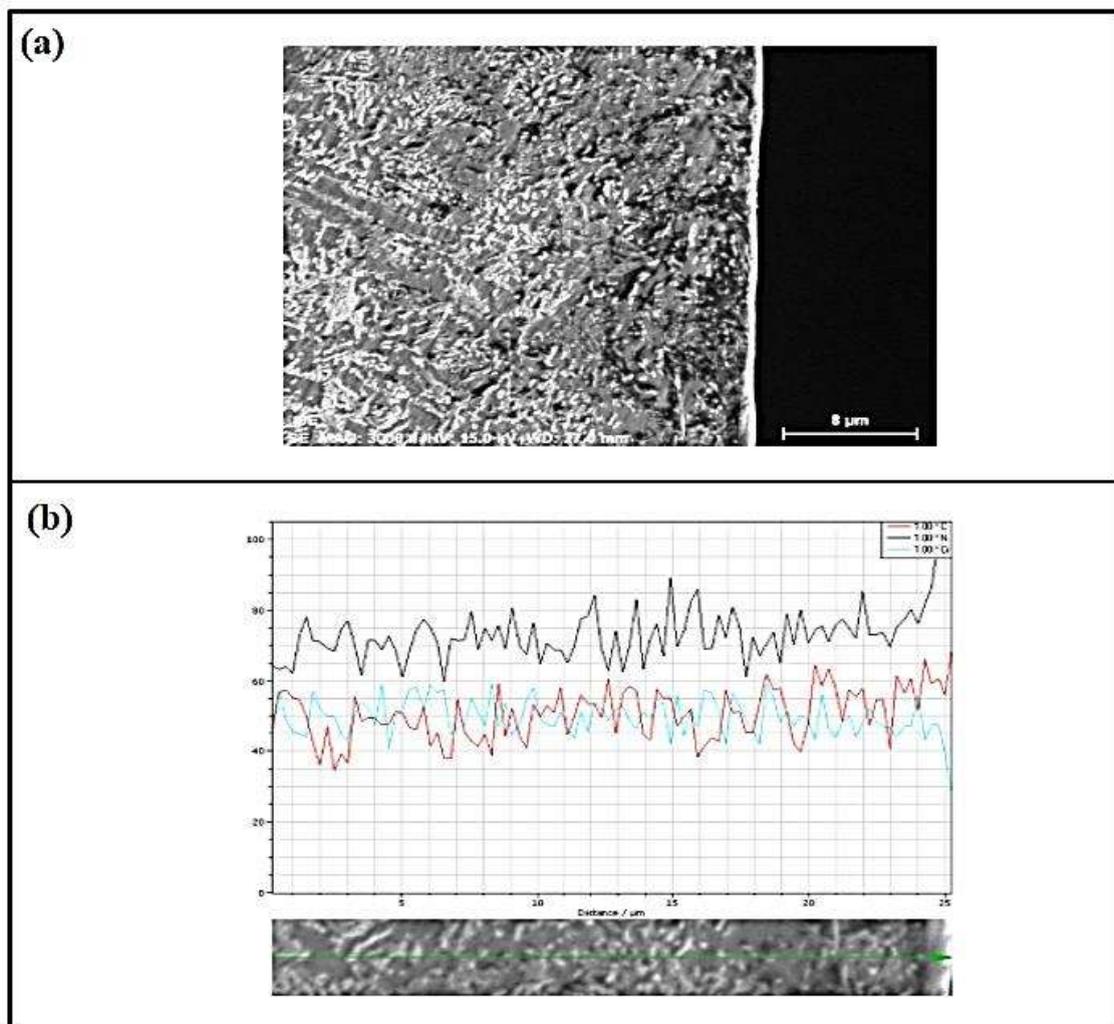


Figura 3.10. Muestra nitrurada. Experimento 5. (a) Imagen de microscopia electrónica de barrido y (b) escaneo por línea de los elementos presentes en el acero nitrurado.

La figura 3.11 muestra el mapeo de los elementos detectados mediante espectroscopia de energía dispersiva del acero nitrurado, en la que se observa una distribución uniforme de los elementos de aleación sobre el material en general, observándose un incremento de la señal de N sobre la capa nitrurada.

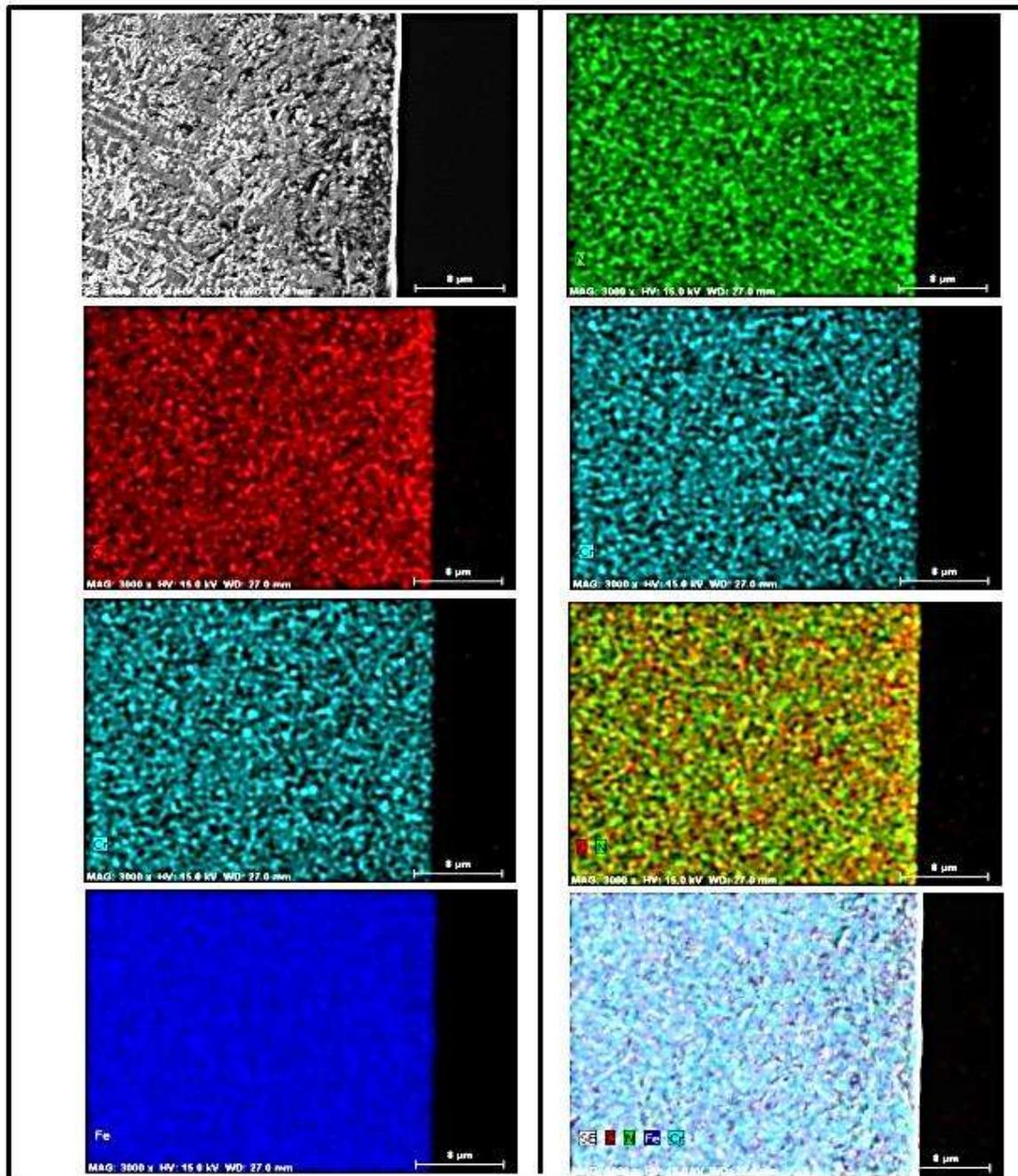


Figura 3.11. Acero nitrurado. Experimento 5. Mapeos de elementos (mapping) del Fe, C, N, Cr y sobrepuestos sobre la sección transversal del acero nitrurado.

3.2.4 Experimento 6.

La figura 3.12 muestra los resultados de la muestra nitrurada del experimento 6. La figura 3.12 (a) corresponde a la Imagen de microscopia electrónica de barrido mostrando la capa nitrurada formada por una mezcla de los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N, y el Fe- α (matriz). La figura 3.12 (b) presenta la imagen obtenida por un escaneo por línea de los elementos presentes en el acero, se observa un perfil homogéneo de los elementos tales como el C, N y Cr y en mayor cantidad se observa el perfil del Fe. Llegando a la orilla de la muestra sobre la capa nitrurada se observa disminución de la concentración del Fe, por el aumento de la concentración del C, esto pudo ser debido a que quedaron restos de baquelita en la zona del análisis lo cual incremento la señal del C.

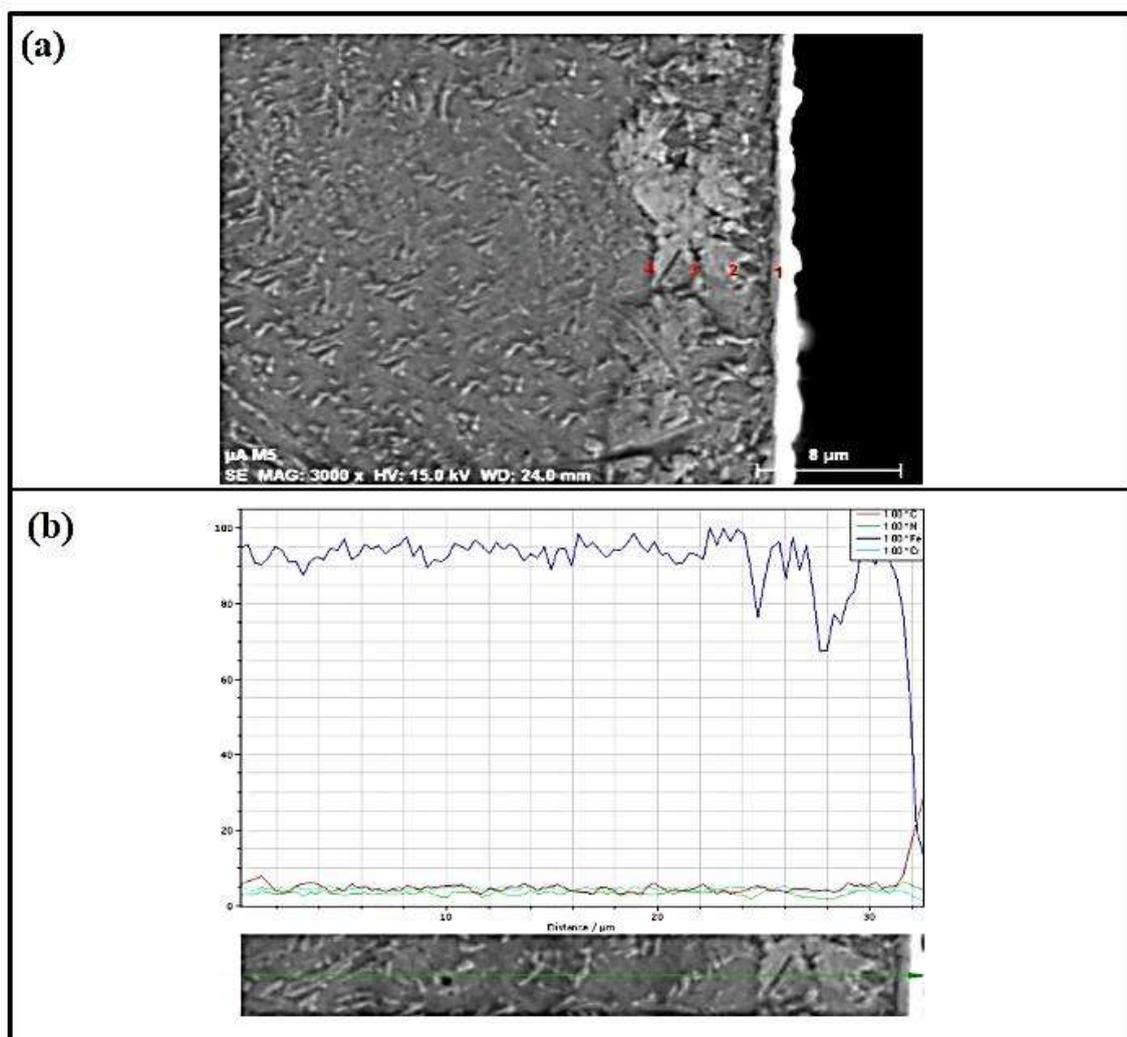


Figura 3.12. Muestra nitrurada por la condición 6. (a) Imagen de microscopia electrónica de barrido y (b) escaneo por línea de los elementos presentes en el acero nitrurado.

La figura 3.13 muestra el mapeo de los elementos detectados mediante espectroscopia de energía dispersiva del acero nitrurado, en la que se observa una distribución uniforme de los elementos de aleación sobre el material en general.

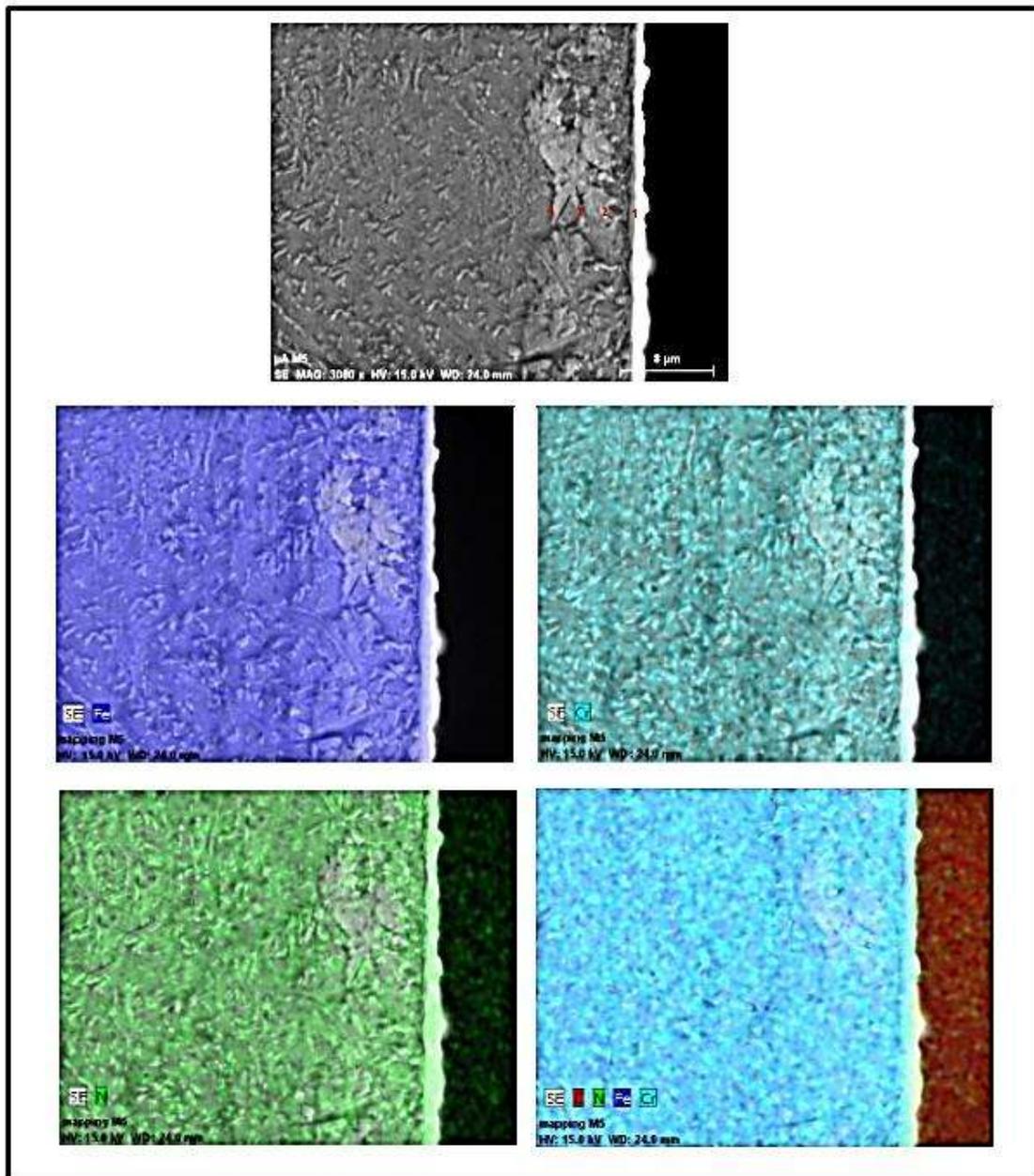


Figura 3.13. Acero nitrurado. Experimento 6. Mapeos de elementos (mapping) del Fe, C, N, Cr y sobrepuestos sobre la sección transversal del acero nitrurado.

3.2.5 Experimento 9.

La figura 3.14 muestra los resultados de la muestra nitrurada del experimento 9. La imagen 3.14 (a) muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido muestra la capa nitrurada formada por una mezcla de los nitruros ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N, y la zona de análisis. En esta imagen se observa el perfil de concentración de los elementos de N, C, Cr y Fe respectivamente marcada en colores, observándose un incremento de la concentración de N en la capa nitrurada, y una disminución del C a lo largo del espesor de la capa nitrurada, la concentración del Cr y Fe se mantienen constantes a lo largo del análisis. Imagen 3.14 (b) muestra el perfil de concentración de los elementos de aleación obtenido por un escaneo de línea, tomados de las imágenes graficadas de manera individual en la figura 3.14 (a).

La figura 3.15 muestra el mapeo de los elementos detectados mediante espectroscopía de energía dispersiva del acero nitrurado, en la que se observa un aumento de la señal del N sobre la capa nitrurada, los demás elementos presentan una distribución uniforme sobre el material.

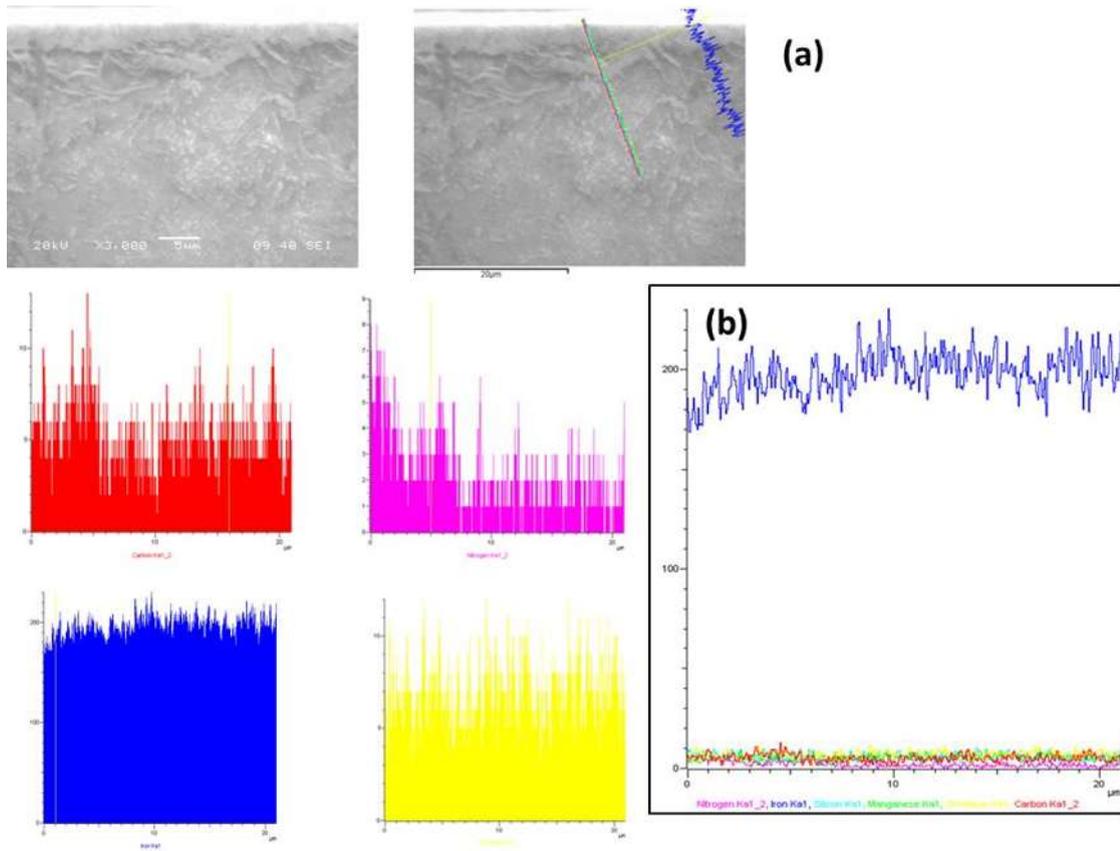


Figura 3.14. Muestra nitrurada por la condición 9. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido y perfiles de concentración de manera individual de los elementos de aleación y (b) escaneo por línea de los elementos en el acero nitrurado.

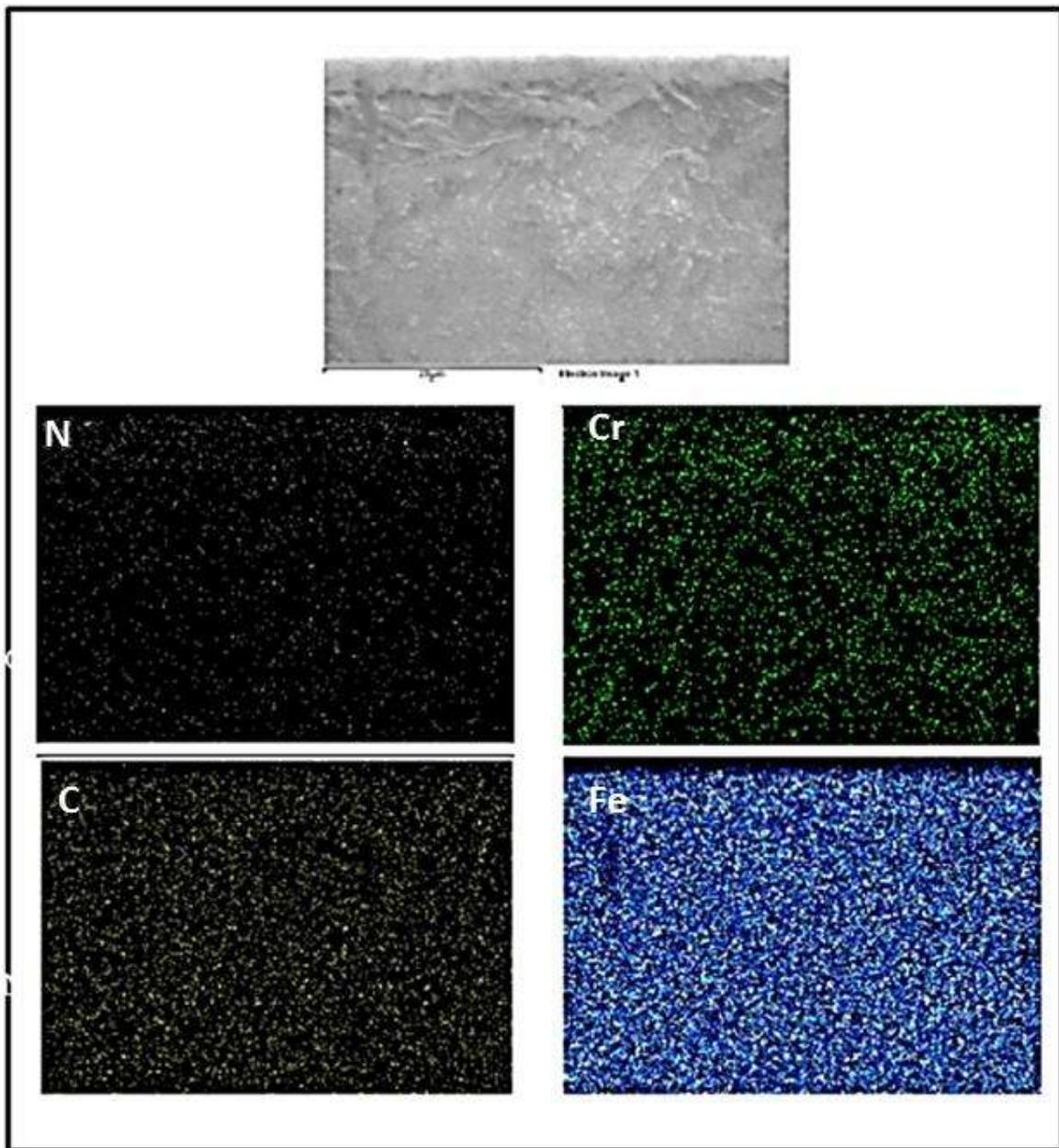


Figura 3.15. Acero nitrurado mediante la condición 9. Mapeos de elementos (mapping) del Fe, C, N, Cr sobre la sección transversal del acero nitrurado.

3.2.6 Experimento 10.

La figura 3.16 muestra los resultados de la muestra nitrurada bajo las condiciones del experimento 10. La imagen 3.10 (a) corresponde a una imagen de microscopía electrónica de barrido mostrando la capa nitrurada formada por una mezcla de los

nitruros ϵ -Fe₂-3N y γ' -Fe₄N. La imagen 3.16 (b) muestra el perfil de concentración de los elementos de aleación obtenido por un escaneo de línea, en la cual se aprecia un incremento mayor de la concentración del N sobre el espesor de la capa nitrurada, manteniéndose constante la concentración del C y Cr.

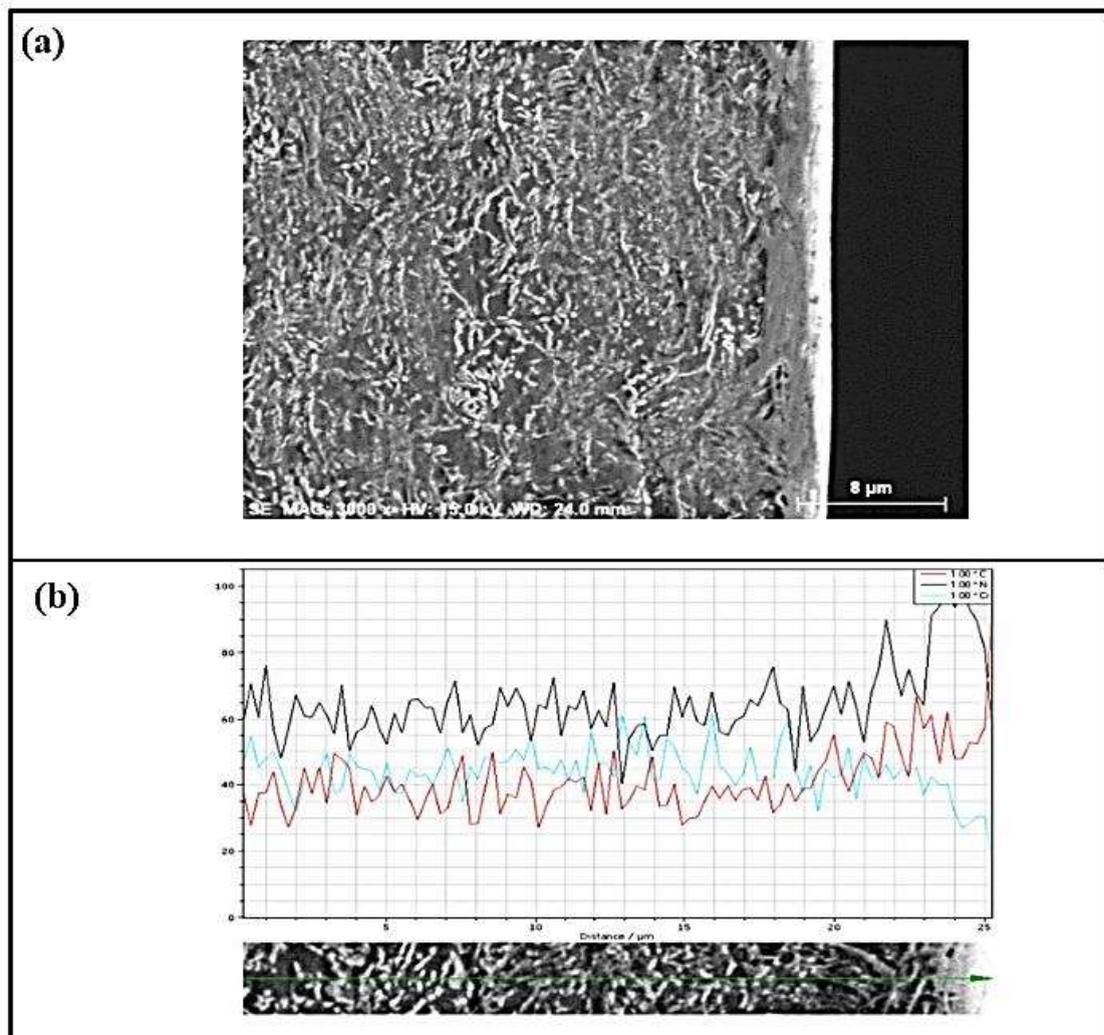


Figura 3.16. Muestra nitrurada. Experimento 10. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido y (b) escaneo por línea de los elementos presentes en el acero nitrurado.

La figura 3.17 muestra el mapeo de los elementos detectados mediante espectroscopia de energía dispersiva del acero nitrurado, en la que se observa con claridad un incremento de la señal del N sobre el espesor de la capa nitrurada y una distribución uniforme de los elementos de aleación sobre el material en general.

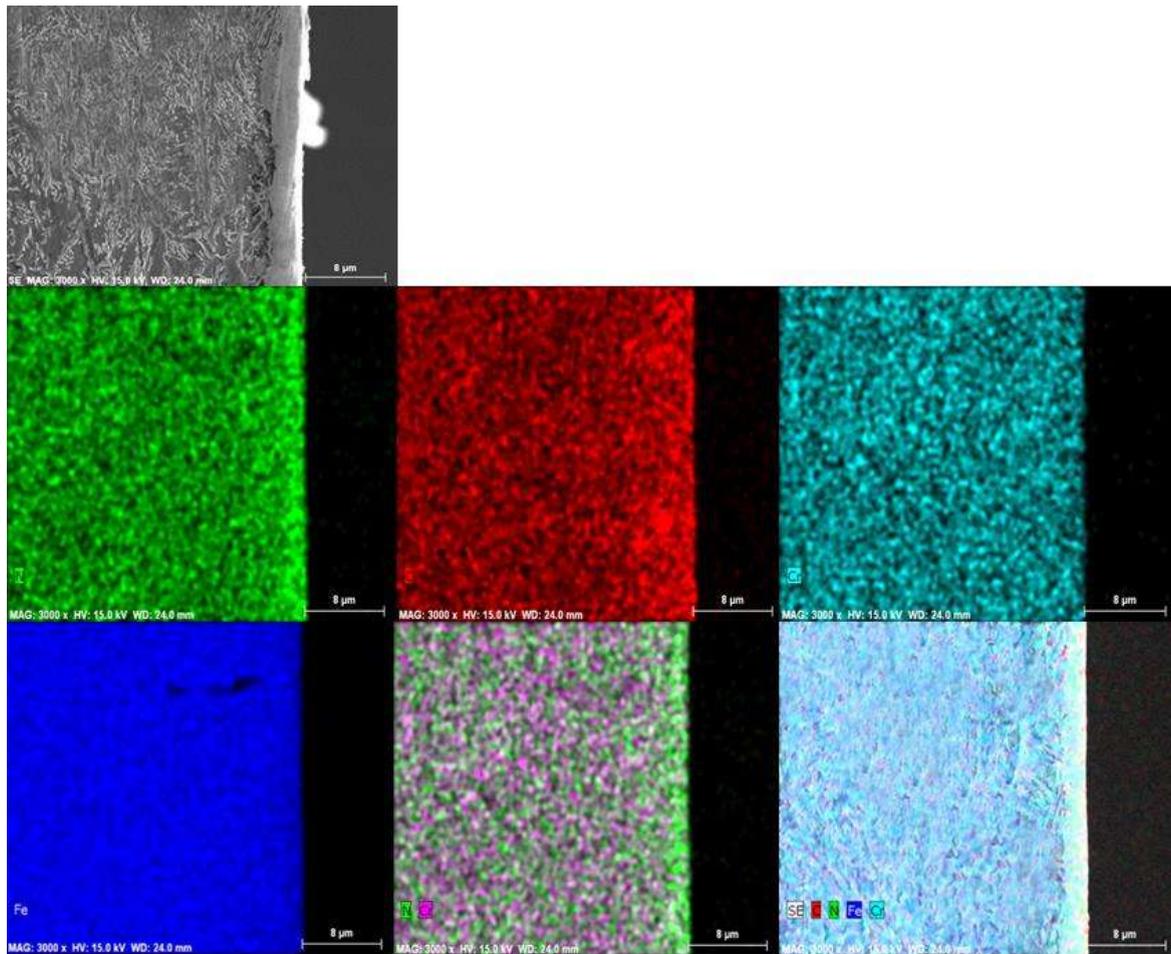


Figura 3.17. Acero nitrurado mediante la condición 10. Mapeos de elementos (mapping) del Fe, C, N, Cr y una superposición de todos sobre la sección transversal del acero nitrurado.

En relación a los resultados obtenidos hasta este momento referentes a la caracterización microestructural podemos comentar que los difractogramas de rayos x , mostraron la evolución microestructural de la formación de los nitruros ϵ - $Fe_{2-3}N$ y γ' - Fe_4N sobre la superficie del acero. El comportamiento observado en los difractogramas muestra que el acero sufrirá cambios en su comportamiento mecánico como desgaste, fricción y corrosión debido al cambio en la microestructura. En los difractogramas no se observa la presencia de alguna otra fase cristalina diferente a los nitruros de hierro ϵ - $Fe_{2-3}N$ y γ' - Fe_4N sobre la superficie del acero que nos pudiera ocasionar un efecto negativo en sus propiedades finales.

En las imágenes mostradas de las muestras nitruradas analizadas por microscopía óptica, se puede observar la presencia de una capa nitrurada compacta y homogénea de espesor constante, no se alcanza a diferenciar las fases presentes en la capa compacta, debido a que la capa no es atacada por el reactivo del nital. Bajo esta capa se encuentra la zona de difusión, no se observan con claridad imágenes de los nitruros formados en la zona de difusión, o que los nitruros formados son muy pequeños que no se alcanzan a resolver mediante estas técnicas de caracterización. Se observó que el espesor de la capa nitrurada aumentó muy poco con el tiempo de nitruración, ya que al incrementar este, no se observó un aumento significativo, como el observado en nitruración gaseosa [20], dónde se observa un crecimiento parabólico de la capa nitrurada con respecto al tiempo. En este caso pudo ser debido a que durante la nitruración por plasma y al estar bombardeando constantemente la superficie con iones, provocaron una pulverización continua de la superficie evitando un crecimiento en el espesor de la capa nitrurada, provocando también que observáramos un decremento de la fase ϵ - Fe_{2-3}N y un aumento de la fase γ' - Fe_4N mostrada en los difractogramas de Rayos-X (figuras 3.5 (a) y 3.6 (a)). Este comportamiento y resultados son congruentes y similares a los obtenidos por varios autores que realizaron nitruraciones iónicas por plasma en aleaciones ferrosas [8, 16-17].

En este trabajo se obtuvieron capas compactas de nitruros de ϵ - Fe_{2-3}N y γ' - Fe_4N con mezcla de gases y temperaturas más bajas que los obtenidos por otros autores [67] para esta misma aleación, pero con valores de microdureza más altos. El comportamiento de los difractogramas de Rayos-X obtenidos y mostrados secuencialmente en este trabajo del experimento 1 al 10, indican que existe una disminución en el tamaño de los cristales de los nitruros, lo que ocasionaría un incremento en las propiedades mecánicas haciéndolo más resistente, debido a que al ser pequeños impedirán mayormente el movimiento de las dislocaciones, caso contrario se obtendría si fueron grandes y gruesos debido a que no sería coherentes con la matriz, disminuyendo sus propiedades mecánicas, estos resultados son congruentes con lo obtenido por los valores de la microdureza vickers.

Estos resultados mostraron en general que el comportamiento de las curvas de microdureza vickers son muy similares para todos los experimentos realizados, observándose un perfil de disminución de la dureza muy suave, desde la superficie hacia el centro del material ya que el cambio de dureza entre la capa nitrurada y la zona

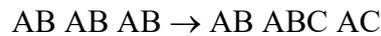
de difusión no es drástico lo que evitará que las propiedades mecánicas sean muy diferentes en el acero y que cuando la capa compacta se deteriore por cuestiones de uso, la zona de difusión evitara que la pieza falle rápidamente. Se observó además, que al aumentar el tiempo de nitruración se obtiene un endurecimiento mayor a profundidades mayores, cuyo valor más alto de dureza se obtuvo con un tiempo de tratamiento de 6 horas.

Por otra parte, en todas las imágenes presentadas en esta sección de los aceros nitrurados a diferentes condiciones experimentales obtenidos por SEM y EDS se observó una tendencia a incrementarse la señal del N sobre la capa nitrurada, decreciendo hacia el interior del material, permitiendo una redistribución del C en la superficie del acero durante la cual el C salió del material o emigro hacia el interior del mismo, y debido a la poca concentración del Cr en el acero base, no se observó con claridad una mayor concentración de la señal sobre o cerca de la capa nitrurada, ya que este elemento es afín con el N para formar CrN lo cual fomenta la difusión del Cr del centro hacia la superficie del material, observándose en los escaneos por línea y mapeos de elementos, permitiendo de esta manera correlacionar los resultados obtenidos de los perfiles de microdureza en las muestras nitruradas.

De acuerdo a la evolución de la fase $(\epsilon + \gamma') \rightarrow \gamma'$ debido a la transformación de $(\epsilon \rightarrow \gamma')$, algunos investigadores [69] opinan que puede ser el resultado de la difusión del carbono fuera del acero durante la nitruración, permitiendo la descaburización de la superficie del acero ocasionando la desestabilización de la fase ϵ ya que el carbono estabiliza la fase ϵ , observándose en nuestro caso un perfil de concentración del nitrógeno desde la superficie del acero hacia el interior del material, cambiando las propiedades mecánicas en la capa nitrurada.

La relación de orientación $\{111\}\gamma' - \text{Fe}_4\text{N} \parallel \{0001\}\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$, $\langle 110 \rangle \gamma' - \text{Fe}_4\text{N} \parallel \langle 1120 \rangle \epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$, proporciona la condición cristalográfica para la transformación $\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N} \rightarrow \epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N} + \gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$. Cuando $\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ tiene un contenido más amplio de nitrógeno, $\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ debe precipitar en $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ [70-72]. Las fases $\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ y $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ son estructuras con alto grado de empaquetamiento. De esta manera, los precipitados de γ' -

Fe₄N se pueden formar únicamente por deslizamiento de planos (0001) ε - Fe₂₋₃N y la difusión simultánea de nitrógeno como



Para nuestro caso se observó por difracción de rayos-X la formación de una capa de inicial del nitruro de ε-Fe₂₋₃N, en la superficie de las muestras debido a que se alcanzó las concentraciones de nitrógeno atómico en el dominio de la solubilidad del nitruro, y al incrementar el tiempo y la temperatura de nitruración se observó que la intensidad de los picos de la fase ε-Fe₂₋₃N disminuyeron y la intensidad de los picos de la fase γ'-Fe₄N crecieron ligeramente, presentándose una transformación ε-fe₂₋₃N → γ'-Fe₄N. Es importante tener cuidado de no crecer en demasía estos precipitados ya que con tiempos muy largos de nitruración estos precipitados incrementarán su tamaño y grosor, ocasionando una baja densidad de nitruros disminuyendo la dureza superficial caso contrario al existir precipitados muy finos serán más efectivos para obstruir el movimiento de las dislocaciones y producirán un máximo incremento en la dureza y resistencia del material, como se presentó en nuestro caso, dónde nunca observamos una disminución de la dureza superficial, lo que nos indica que nuestra capa nitrurada está formada por una fina dispersión de nitruros ε-fe₂₋₃N y γ'-Fe₄N. Para el caso de tener las mejores propiedades en ductilidad es necesario que exista una sola fase de nitruros en la superficie del acero: ε-Fe₂₋₃N o γ'-Fe₄N [67], esto podría lograrse con tiempos más largos de nitruración o modificando las condiciones de nitruración realizando nitruraciones en el dominio de la formación de cada fase. Cuando existe la presencia de una mezcla de nitruros se generan esfuerzos internos como consecuencia de las diferencias en la estructura cristalina.

3.4 TRIBOLÓGICA Y DESGASTE

3.4.1 muestra de llegada.

Se llevaron a cabo pruebas de comportamiento tribológico en términos de fricción y desgaste utilizando un tribómetro del tipo pin-on-disk. Las muestras no nitruradas presentan desgaste abrasivo-adhesivo, causado por granos y partículas durante el desgaste. A medida que avanza la abrasión se va desprendiendo la superficie debido a la fatiga y el elevado número de esfuerzos generando grietas y de laminación. En términos de fricción, esta elevada cantidad de grietas y desprendimiento se traduce en un gran número de asperezas en la superficie, lo que a su vez significa una variación significativa en el coeficiente de fricción tal y como se puede apreciar en la figura 3.18. Es claro que en el acero de llegada se observa un desgaste y coeficiente de fricción que no es constante, se observa un repentino incremento al inicio de la prueba (indicado con la flecha con el número 1). Este comportamiento denota un desprendimiento masivo de asperezas las cuáles se remueven con el paso de la contraparte o pin.

Lo anterior, se observa a partir de los 50 m en distancia de deslizamiento en dónde se mantiene desprendimiento de material pero en forma discreta. Es hasta los 100 m cuando se inicia un nuevo proceso de remoción de asperezas lo que provoca un incremento paulatino del coeficiente de fricción cuando la distancia de deslizamiento alcanza los 200 m, en adelante se observa una fuerte remoción de asperezas lo que provoca una gran variación en el coeficiente de fricción (flecha con el número 2). La capacidad para sostener esta carga se termina por el orden de los 750 m que es cuando se detiene el giro superficie de prueba) que no permite el libre accionar del instrumento por excesiva carga porque sucede lo que se conoce como seizure [72], o adhesión entre los metales (bola y (indicado en la gráfica por la flecha con el número 3).

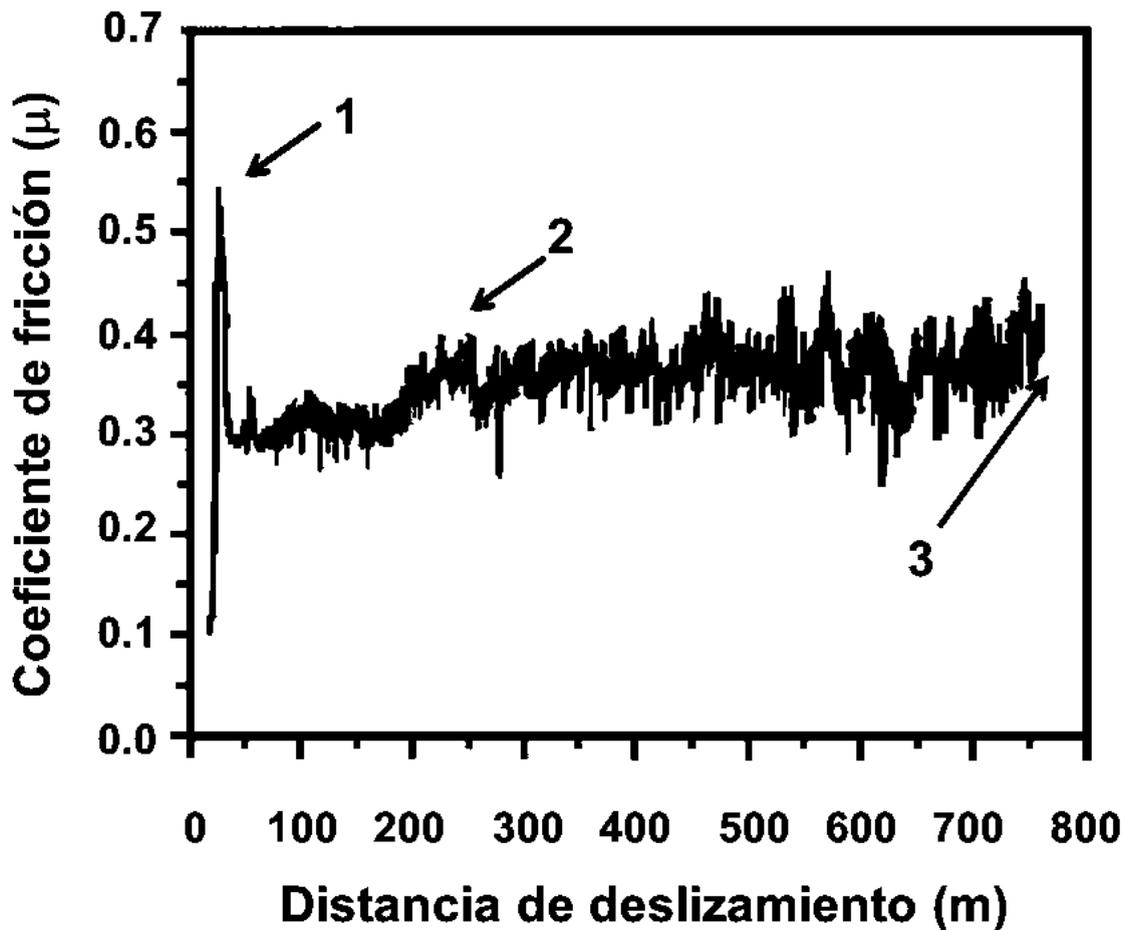


Figura 3.18. Comportamiento tribológico en términos de fricción del acero 4140 de llegada.

En la figura 3.19, se presenta el efecto que tiene la aplicación de una carga de 10 N sobre el acero de llegada. La figura permite deducir que el mecanismo de desgaste principal es abrasivo-adhesivo debido a la presencia de surcos o rayado en la pista, indicando así una fuerte deformación plástica, como se aprecia en los incisos (a-d). A mayores ampliaciones incisos (e-g) se puede apreciar los surcos marcados con la flecha pero interesantemente también se aprecia un agrietamiento agudo en (e) mismo que con la continuación de la prueba representa el inicio del desprendimiento de la capa (d). El agrietamiento se observa perpendicular a la dirección de la pista de desgaste, lo que configura un indicio de capa frágil así como de un comportamiento al desgaste de moderado a pobre (excesivo desprendimiento). Se pueden apreciar más ampliamente las grietas perpendiculares con las imágenes en los incisos (f-g).

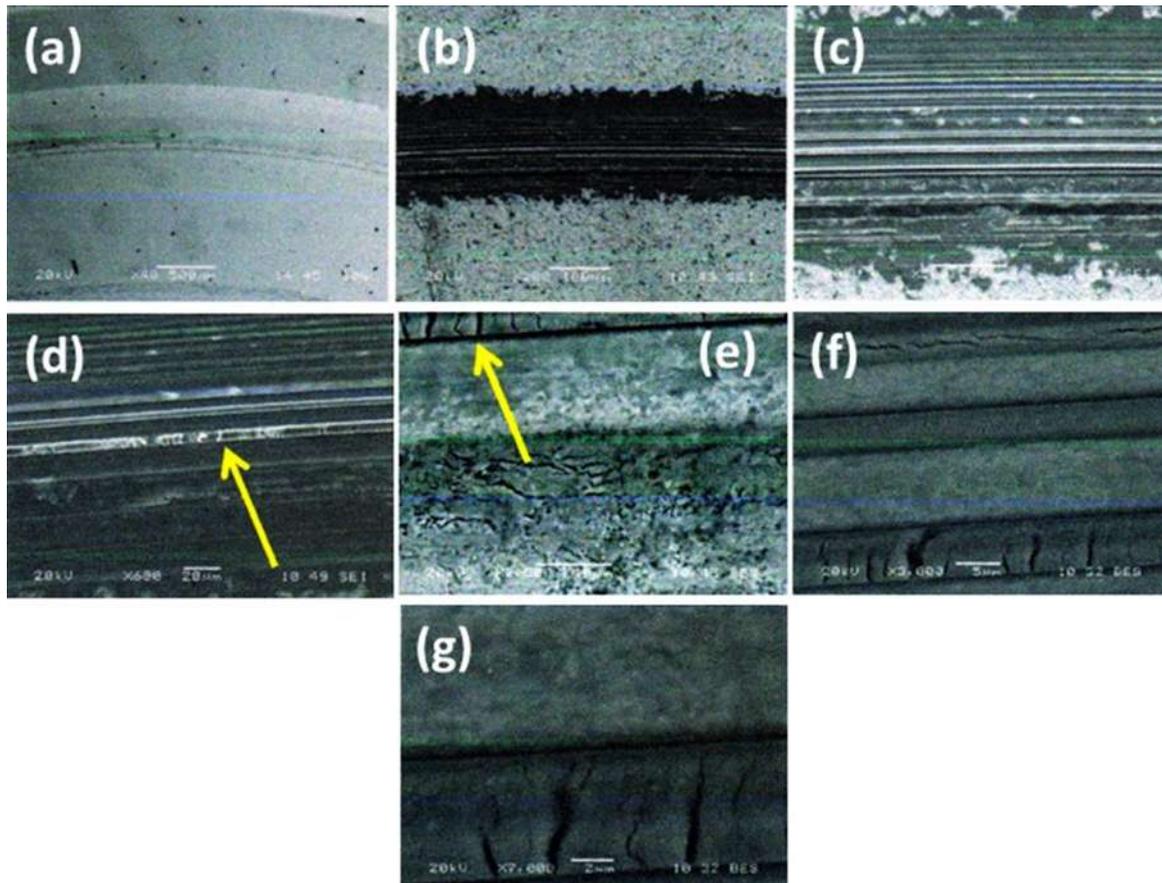


Figura 3.19 Ensayo de tribología y desgaste aplicado al acero de llegada.

3.4.2 Muestra 5.

La figura 3.20 muestra el resultado de la prueba de desgaste para el acero nitrurado en la condición 5 y a un determinado tiempo de pasadas (en términos de deslizamiento) la deformación es menor que para el caso del acero de llegada y la aparición de seizure se da a mayores distancias de deslizamiento. Se presenta un crecimiento del coeficiente de fricción bastante gradual hasta alcanzar valores de aproximadamente 0.45 a una distancia de deslizamiento de los 800 m y a partir de ahí el coeficiente se mantiene prácticamente constante hasta una distancia de 1500 m. La flecha marcada con el número 1 en la gráfica indica que se produce una variación significativa del coeficiente de fricción, para la zona marcada con la flecha número 2 se observa que el fenómeno de seizure se presenta con mayor medida y como la fuerza friccionante es muy alta, prácticamente la prueba se

detiene. A continuación se presentan imágenes de microscopía óptica de las zonas de la gráfica más representativas con el objetivo de presentar el efecto producido por el ensayo de tribología en este acero nitrurado

La figura 3.21 muestra una imagen a 800 m de deslizamiento dónde se puede observar deformación plástica de gran tamaño que por el libre transcurso de la prueba se convertiría en desprendimiento de material, lo cual incide en la variación de la fricción. La figura 3.22 presenta una imagen a 1100 m de deslizamiento dónde se observan desprendimientos severos de la capa nitrurada como consecuencia que la deformación de la capa es muy alta. En la figura 3.23 se muestra una fotografía a 1500 m de deslizamiento en dónde se observa un desprendimiento importante que ocurre en demasiadas zonas de la pista de deslizamiento lo que resultó en el paro de la prueba

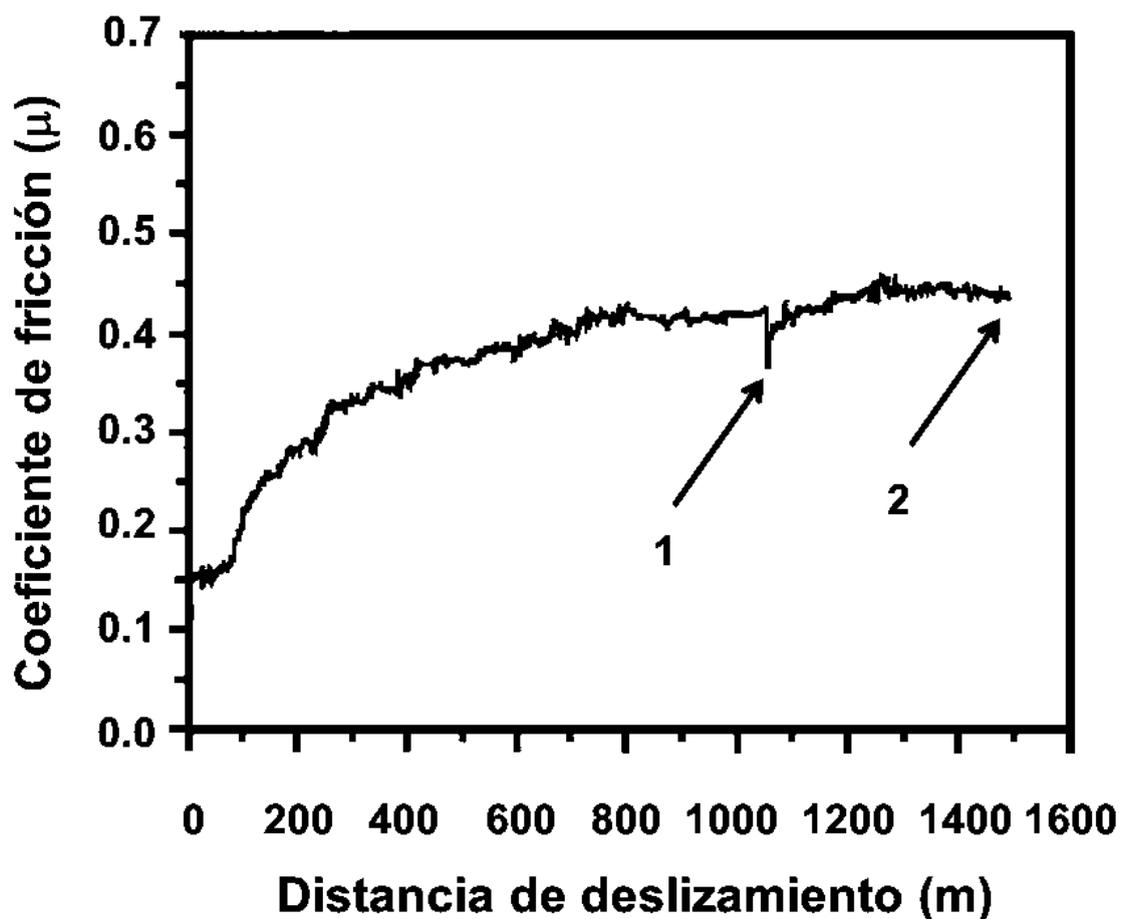
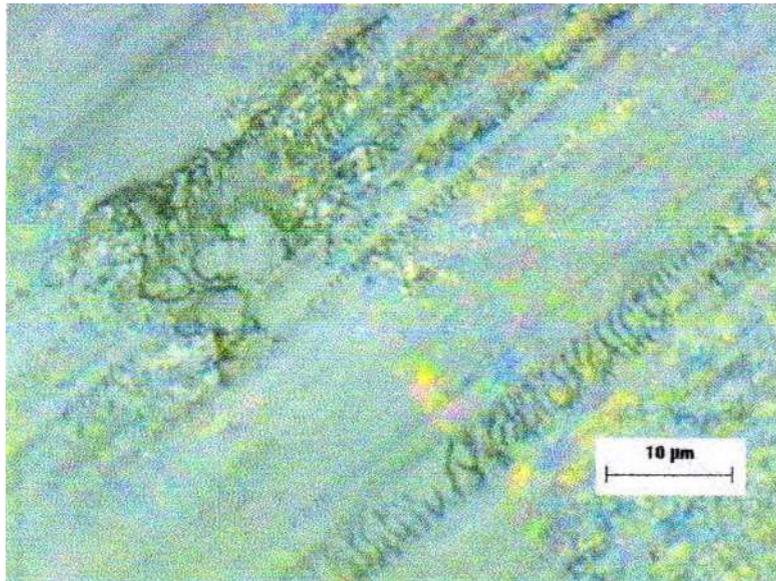
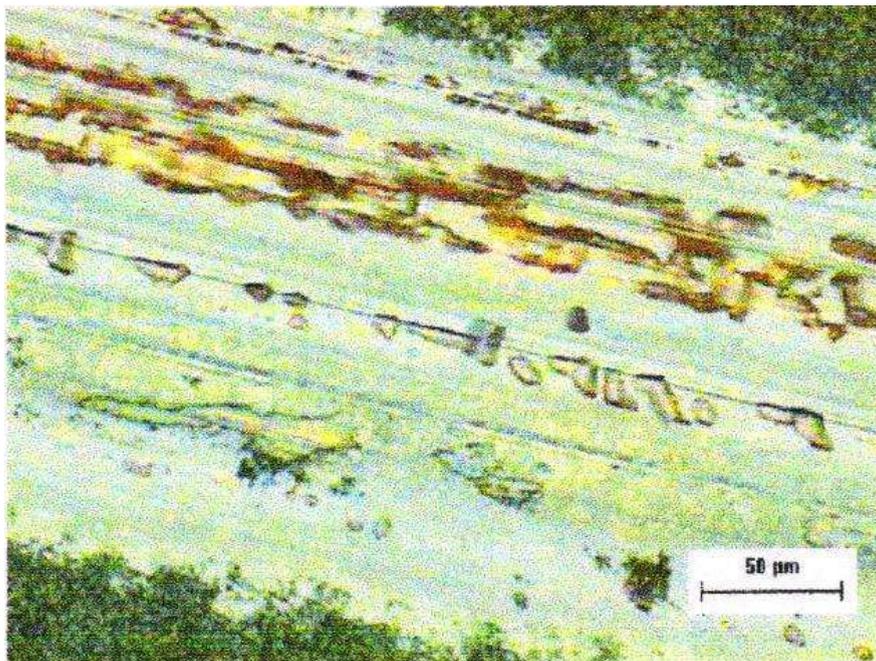


Figura 3.20. Comportamiento tribológico en términos de fricción del acero 4140 nitrurado por el método 5.



La figura 3.21 muestra una imagen a 800 m de deslizamiento dónde se puede observar deformación plástica de gran tamaño que por el libre transcurso de la prueba se convertiría en desprendimiento de material, lo cual incide en la variación de la fricción.



La figura 3.22 muestra una imagen a 1100 m de deslizamiento dónde se observan desprendimientos severos de la capa nitrurada como consecuencia que la deformación de la capa es muy alta.



La figura 3.23 muestra una fotografía a 1500 m de deslizamiento en dónde se observa un desprendimiento importante que ocurre en demasiadas zonas de la pista de deslizamiento lo que resultó en el paro de la prueba.

3.4.3 Muestra 10.

Por el contrario, en la muestra nitrurada por el método 10, figura 3.24, se presenta un crecimiento del coeficiente de fricción bastante gradual hasta alcanzar valores de aproximadamente 0.4 a una distancia de deslizamiento de los 450 m. Se observa en la misma gráfica un aumento en la variación del coeficiente de fricción desde el inicio de la prueba de desgaste hasta prácticamente los 2100 m. Para confirmar estas observaciones, en la figura 3.25, se incluye una micrografía obtenida por microscopía óptica de las pista desgastada tomada a los 450 m de deslizamiento continuo en seco en la que se evidencia la presencia de una deformación plástica en la formación de surcos por efecto del contacto entre la contraparte o pin o bola de carburo de tungsteno cargado con 10 N y el acero con la capa nitrurada. Sin embargo, no se denota alguna región con posibles indicios de separación o desfragmentación de la capa.

Lo anterior, es congruente con la gráfica de la figura 3.24, que como se discutió tiene una baja variación del coeficiente de fricción en una distancia de deslizamiento de inicio y hasta los 450 m, debido a que no hay desprendimiento de fragmentos o asperezas. Con el avance de la prueba por desgaste, es decir, hasta los 600 m se tomó otra micrografía con la intención de validar las aserciones mencionadas anteriormente mostradas en la figura 3.26. Efectivamente, se aprecia una mayor cantidad de surcos con incremento en la deformación plástica por efecto de la carga normal aplicada en forma continua en seco.

Aproximadamente por los 700 m se observa en la gráfica de la figura 3.24, la ocurrencia de algunas variaciones significativas del coeficiente de fricción, lo que se puede confrontar con las incidencias que se muestran en la figura siguiente, es decir, el inicio y propagación de las grietas en regiones localizadas discontinúas por efecto de la fatiga lo que resulta en desprendimiento o desfragmentación a los 750 m de deslizamiento figura 3.27. No obstante la aparición de grietas, también se observaron desprendimiento de material difundido lógicamente por la formación de grietas como producto de la propia falla. Un acercamiento muestra de uno de dichos desprendimientos se presenta en la figura 3.28.

Cuando el desprendimiento importante de fragmentos y asperezas surge en forma masiva, la variación del coeficiente de fricción es significativa como se indica con la flecha en la figura 3.24, a una distancia de deslizamiento de más de 2100 m. Se presenta desfragmentación importante que tiene correspondencia con el comportamiento grafico de la figura 3.29.

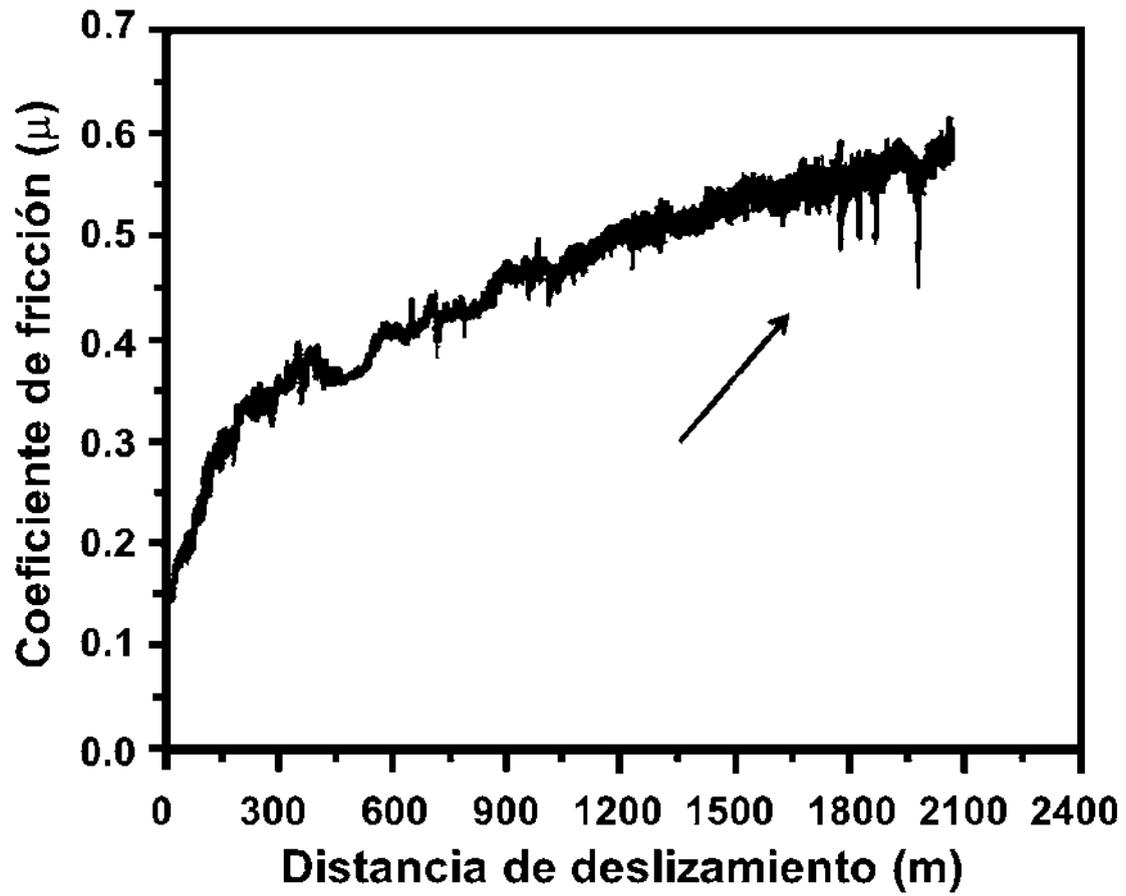


Figura 3.24. Comportamiento tribológico en términos de fricción del acero 4140 nitrurado por el método 10.

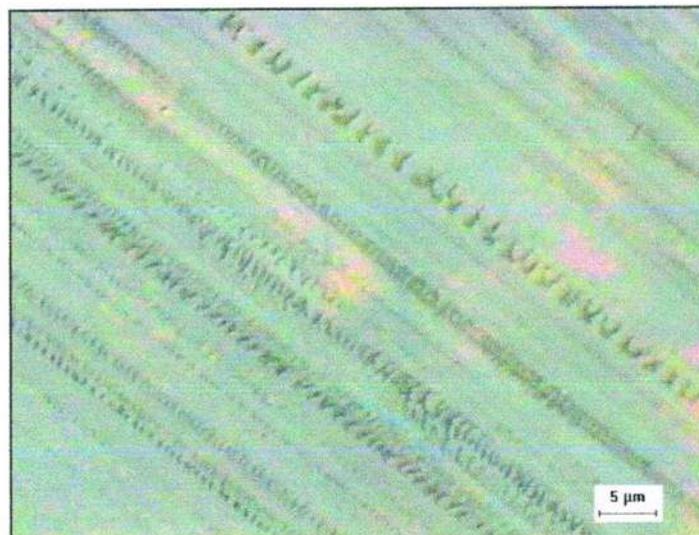


Figura 3.25. Pista desgastada de la capa difundida con carga de 10 N y a una distancia de deslizamiento de 450 m.

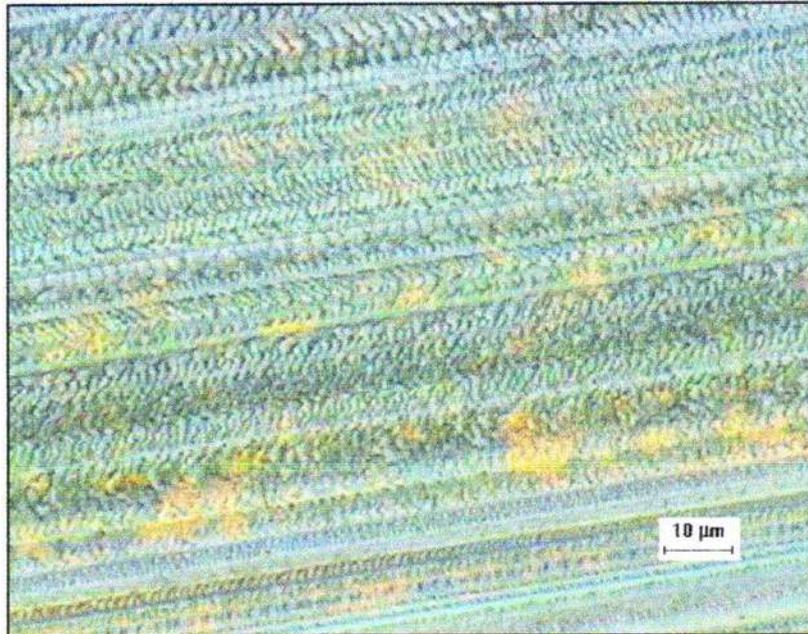


Figura 3.26 Pista desgastada sobre la región nitrurada con carga de 10 N y a una distancia de 600 m.

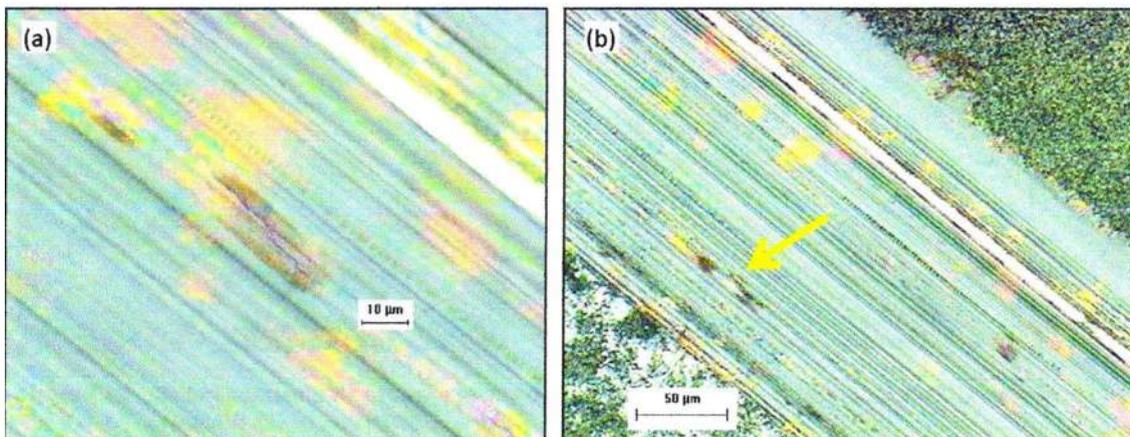


Figura 3.27. a) Inicio de grieta en la pista desgastada a una distancia de deslizamiento de 360 m, b) ocurre desfragmentación a una distancia aproximada de 750 m.

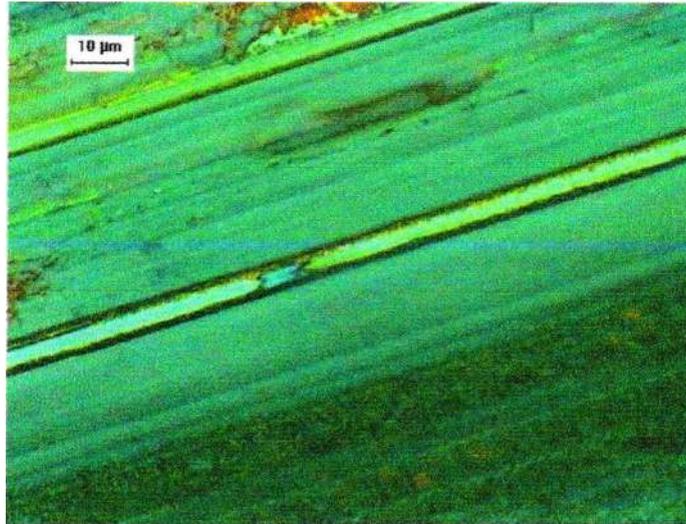


Figura 3.28. Desprendimiento de capa por efecto de crecimiento de grieta por fatiga.

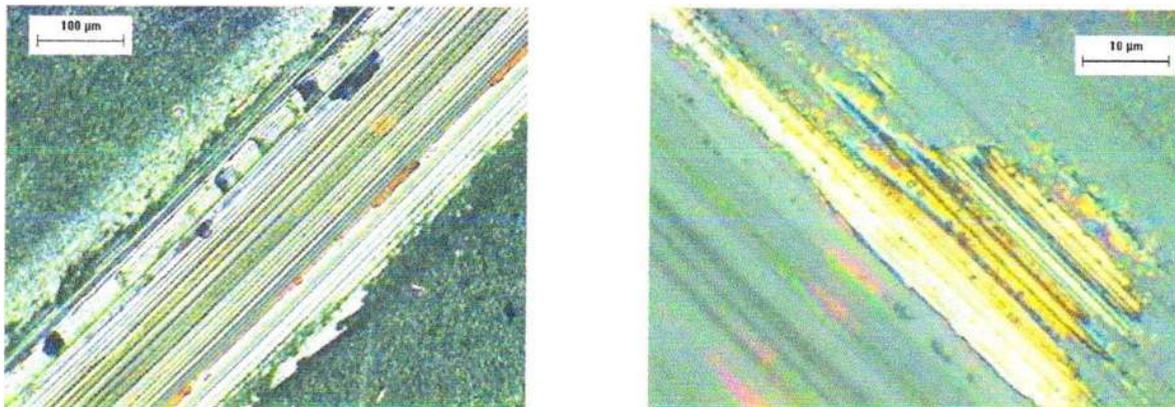


Figura 3.29. Desprendimiento de capa por efecto de crecimiento de grieta por fatiga y el desgaste inherente debido al número de pasos.

El análisis anterior se puede justificar con el desgaste que presenta la contraparte del sistema pin on disc, es decir, el desgaste de la bolilla misma (bola de carburo de tungsteno) de 5 mm de diámetro. La figura 3.30, muestra en (a) la huella de la zona desgastada sobre la bola que se utilizó en el acero nitrurado por el experimento 5, en (b) se muestra la huella de la zona desgastada sobre la bola que se utilizó en el acero nitrurado por el método 10.

Los diámetros de cada huella en las bolitas están en micras y señalados mediante la flecha en cada fotografía. La relación de desgaste representa un 35% más desgaste en la bolita del acero nitrurado por el método 10, que la nitrurada por el método 5 y de llegada.

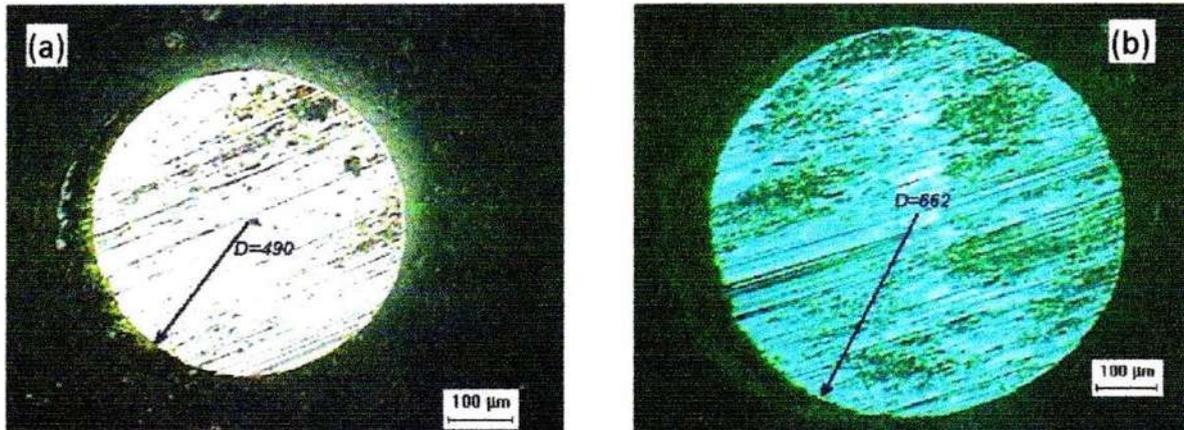


Figura 3.30. Desgaste de la bola o pin de carburo de tungsteno a) sistema bola sobre acero nitrurado por el método 5 o condición 5 y b) sistema bola sobre acero nitrurado por la condición 10.

CAPITULO IV.- CONCLUSIONES

1. La nitruración por plasma permitió generar una capa compacta de nitruros de hierro ϵ - Fe_{2-3}N y γ' - Fe_4N sobre la superficie del acero AISI 4140, cuyas fases fueron identificadas por difracción de rayos-X
2. Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), se determinó que el espesor de la capa nitrurada formada por plasma en la superficie del acero AISI 4140, no sigue una ley parabólica con el tiempo de tratamiento, ya que no se incrementó su espesor, obteniéndose al final un espesor de la capa nitrurada de aproximadamente 7 μm de espesor en el experimento 10.
3. Se determinaron los valores óptimos de mezcla de gases (68%-30%-2% de $\text{Ar-N}_2\text{-H}_2$ respectivamente), tiempo (3 hrs) y temperatura de tratamiento (500°C) de nitruración, con los cuáles se obtuvieron valores de microdureza superiores a 700 Hv
4. Al aumentar el tiempo de tratamiento de 3 a 6 hrs, manteniéndose constante la temperatura de nitruración y mezcla de gases mencionadas en la conclusión anterior se obtuvo un ligero incremento de 32 Hv lo que indica que no es conveniente nitrurar con tiempos mayores a 3 hrs de tratamiento.
5. La combinación de valores del 15% de Ar y 1% de H_2 promovieron la formación de arcos eléctricos en el reactor, evitando la formación de capas nitruradas y provocando la formación de óxidos en la superficie del material.
6. Mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se observó un perfil de concentración de disminución del nitrógeno desde la superficie hacia el interior del material, lo que provocó cambios estructurales que se vieron reflejados directamente en los cambios de las propiedades mecánicas observados por la técnica de microdureza vickers, cuya técnica demostró que existe un perfil de disminución de la dureza desde la superficie hacia el interior del material.
7. Mediante la técnica del pin-on-disk se determinó que el principal mecanismo de desgaste del acero de llegada es abrasivo-adhesivo, dónde se observó la presencia de deformación plástica a lo largo de toda la prueba que fue de 750 m que fue provocado por un valor bajo del coeficiente de fricción de aproximadamente 4μ .

8. La capacidad de carga de los aceros nitrurados mediante la condición 5 y 10 fue muy superior al de llegada (1500 y 2100 m respectivamente). En ambos aceros se observó un incremento del coeficiente de fricción desde el inicio hasta el final de la prueba (5 y 6 μ respectivamente), provocado por el endurecimiento de la capa nitrurada.
9. Mediante microscopía óptica se determinó que la capa nitrurada formada en la superficie del material no se desprendió durante las pruebas de desgaste mediante la técnica del pin-on-disc, sino que su mecanismo de desgaste fue producido paulatinamente por deformación hasta la completa eliminación de la capa nitrurada, siendo este el mecanismo de desgaste deseable para las aplicaciones de este tipo de acero.
10. Se determinaron los parámetros óptimos de nitruración con los que se obtuvieron valores de microdureza por encima de los 700 Hv, que son los valores que se requieren en estos tipos de aceros para su aplicación en cigüeñales.
11. Este trabajo muestra que la nitruración por plasma puede ser utilizada con éxito para mejorar la resistencia mecánica y tribológica del acero AISI 4140, cuyo método puede ser aplicable a otros tipos de aleaciones ferrosas.

REFERENCIAS

1. LEE, C. K.; SHIH, H. C. Structure and Corrosive Wear Resistance of Plasma-Nitrided Alloy Steels in 3% Sodium Chloride Solutions. *Corrosion* Vol. 50 No. 11. November 1994. pp. 848-856.
2. PAKRASI, S.; HAERTEREI-TECH MITT. 1998, vol. 43, pp. 365-372.
3. DAWES, C. *Surf. Eng.* 1991, vol. 7, pp. 29-34.
4. WERNER, G.; ZIESE, J.: HAERTEREI-TECH. MITT. 1984, vol. 39, pp. 156-162.
5. ECKERT, A.; DENGEL, D.; KUNST, H.: Haerterei-Tech. Mitt. 1998, vol. 43, pp. 359-363.
6. WAHL, G.; ETCHELLS, I. V.: *Heat Treatment* 1984. The Metal Society. London 1984, pp. 29.1-29.7.
7. BELL, T.; DONG, H.; SUN, Y. Realising the Potential of Duplex Surface Engineering. *Tribology International* 31 (1998) 127-137.
8. PODGORNIK, B. et.al.. Tribological Properties of Plasma Nitrided and Hard Coated AISI 4140 Steel. *Wear* 249 (2001).pp. 254-259
9. K. H. JACK. The Iron-Nitrogen System: The Crystal Structures of ϵ -Phase Iron Nitrides. *Proc. Roy. Soc. A* 208, (1951), pp. 206, 216-223.
10. FRY, A. STAHL EISEN, 1923, Vol. 43. p. 1271.
11. FRY, A. J. *Iron Steel Inst.* 1932, Vol. 125. p. 191.
12. SEYBOLT, A.U. Some Observations on the Metallurgy of Ion Nitriding. *Transactions of the Metallurgical. Society of AIME.* Vol. 245. april 1969. pp. 769-778.
13. *Metals Handbook*, 9th ed. Vol 4. Gas Nitriding (Materials Park, OH: International. 1981), p. 191-231.
14. STAINES, A. M. and BELL T. *Thin Solid Film.* 86(1981)301.
15. COLLIGNON, P. *Heat Treat. Met.* No. 3(1980)67
16. MICHEL, H. Et al. Progress in the Analysis of the Mechanisms of Ion Nitriding. *Surface and Coating Technology* 72 (1995) 103-111.

17. ZLATANOVIC, M.; KUNOSIC, A.; TOMCIK, B. Proceedings of the International Conference on Ion Nitriding, Cleveland, USA, September 15-17, 1986. p. 47.
18. I. CAMPOS-SILVA, ET AL. Characterization of AISI 4140 borided steels. Applied Surface Science 2010. (256)8. p. 2372,2379
19. ASM HANDBOOK. HEAT TREATMENT. VOL. 4, 2004.
20. KOOI, B. J.; MARCEL, A.J.; MITTEMEIJER, E. An Evaluation of the Fe-N Phase Diagram Considering Long-Range Order of N Atoms in γ' -Fe₄N_{1-x} and ϵ -Fe₂N_{1-z}. Metall. Mat. Trans. 27A. (1996)1055-1061.
21. SCHERDTFEGER, KLAUS.; GRIEVSON, P.; TUKDOGAN, E.T. Trans. Met. Soc. AIME. 245(1969)2461-2466.
22. CAPITELLI, M.; DINONARDO, M. Revue de Physiqueappliquée. 13(1975)115.
23. TIBBETS, G.G. Role of Nitrogen Atoms in Ion-Nitriding. J Appl. Phys. 45 (1974) 5072.
24. MOISAN, M.; PELLETIER, J. (ed.) Microwave Excited Plasmas. Plasma Technology, 4. Elsevier Amsterdam 1992.
25. FALK, L. et. al. Materials Science and Engineering. A. 139(1991)132-136.
26. ROMERO, V.; LAYEILLON, L.; OSEGUERA, J. Modelling of Concentration Distributions of Actives Species During Plasma Nitriding. Surf. Coat. Technol. 86-87(1996)338-344.
27. MITTELSTADT, F. G. et.al. Plasma Surface Treatment of AISI 4140 Steel for Improved Corrosion Resistance. Journal of Materials Science 31 (1995) 431-435.
28. VENKATESAN, K. et.al. Influence of Chromium Content on Corrosion of Plasma-Nitrided Steels. Corrosion Vol. 53, No. 7. July 1997.
29. PALACIOS, M.; SALAS, O.; OSEGUERA. 6-8 December 1995. Proceeding 2nd International Conference on Carbuzing and Nitriding whit Atmospheres. Heat Treating Society, ASM; (1995), Cleveland Ohio.
30. SALAS, O. et. al. Nitriding of an H13 Die Steel in a Dual Plasma Reactor. Journal of Materials Engineering and Performance. 10(2001)649-655.
31. SALAS, O. et. al. Nitride Nucleation and Growth During Plasma and Post-Discharge Nitriding. Surf. Coat. Technol. 163-164 (2003)339-346.

32. GANTOIS, M. Future Scientific and Technological challenges in Plasma Heat Treatment, International Seminar on Plasma. Heat Treatment Science and Technology. CETIM-SEMLIS TA 2005. 158, (1987), pp. 497-503.
33. CHYOU, S. D.; SHIH, H. C. The Effect of Nitrogen on the Corrosion of Plasma-Nitrided 4140 steel. Corrosion Science. January 1998. pp. 31-34.
34. LU, Y.C.; LOU, J.L.; IVES, M.B. Effect of Nitriding on The Anodic Behavior of Iron and Its Significance in Pitting Corrosion of Iron-Based Alloys. Corrosion (1991) Vol. 47. Num. 11: p. 835-839.
35. NEUMAN, R.C.; SHAHRABI, T. Corrosion Science 27 (1987): p. 827.
36. IBENDORF, K.; SCHROTER, W. Electrochemical properties of nitrided ferrous materials. Surf. Eng. 4(1988): p. 327.
37. BELL, T.; MAO, K.; SUN, Y. Surface Engineering Design: Modelling Surface Engineering Systems for Improved Tribological Performance. Surf. Coat. Technol. 108/109 (1998) 360-368.
38. MELETIS, E. I. et. al. Tribological Characteristics of DLC Films and Duplex Plasma Nitriding/DLC Coating Treatments. Surf. Coat. Technol. 73 (1995) 39-45.
39. H. E. HINTERMANN. Adhesion, friction and wear of thin hard coatings. WEAR 1984. 100(1-3). P. 381-397
40. J. HALLING. The tribology of surface coatings, particularly ceramics. Proc. Instn. Mech. Engrs. 1986, 200C1. P. 31-40
41. O. KNOTEK, ET. AL. On the origin of compressive stress in PVD coatings. An explicative model. Surface and Coating Technology. 1991. 46(3). P. 265-274
42. AMERICAN SOCIETY FOR METALS, ASM. Metals reference book, USA (1983), p. 560
43. K. E. THELNING. Steel and its heat treatment – Bofors handbook, Butterworths & company (publishers) Ltd., London, England, (1978), p. 23-31, 82-87, 377-427
44. SHI LI, RAFAEL R. MONROY, JOHN H. HENSLE. Surface and coating technology, 71. (1995), p. 112.120
45. INOKUTI, Y.; NISHIDA, N.; OACI, N. Metallurgical Transactions A, 6 A, (1975), pp. 773-884.
46. KENNETH HOLMBERG AND ALLAN MATTHEWS. Coating tribology; Properties techniques and applications in surface engineering. 1994. Elsevier Science B.

47. COOLIGNON P. Heat Treat. Met. 3 (1980), p. 67
48. M. HEYDARZADEH SOHI, ET. AL. Effect of plasma nitrocarburizing temperature on the wear behavior of AISI 4140 steel. Surface and coating technology. 2010. 205. Suppl. 1(0). P. S84-S89
49. BENDA, M.; VICEK, J.; MUSIL, J. Anodic Plasma Nitriding with a Molybdenum Cathode. Vacuum (46) January 1995; 43-47.
50. SALAS, O. et al. Mechanisms of Phase Formation During Post-Discharge Nitriding. Surface and Coatings Technology. 86-87 (1996). Pag. 332-37.
51. FIGUEROA, U.; OSEGUERA, J.; SCHABES, P. in (ed) Growth kinetics of concomitant nitride layers in post-discharge conditions: Modelling and experiment. Proceedings of the Second International Conference on Carburizing and Nitriding with Atmospheres, ASM Cleveland, Ohio. pp. 365-369.
52. OSEGUERA, J.; SALAS, O.; FIGUEROA, U. Evolution of the Surface Concentration During Post-Discharge Nitriding. Surface and Coating Technology, 94-95, (1997), pp 587-591.
53. MÉZERETTE, D. et. al. Surface Cleaning and Pasivation of an Iron Foil by a Nitrogen Post-Discharge Surface Treatment. Surf. Coat. Technol. 142-144 (2001)761-766.
54. BELMONTE, T.; MICHEL, H. Fundamentals and Applications of Late Post-Discharge Process. Surf. Coat. Technol. 142-144(2001)306-313.
55. RICARD, A. et. al. Excited Species in H₂, N₂, O₂ Microwave Flowing Discharges and Post-Discharges. Surf. Coat. Technol. 142-144 (2001)333-336.
56. SALAS, O.; FIGUEROA, U.; OSEGUERA, J. Growth Kinetics of nitride Layers During Post-Discharges Nitriding. Surface Engineering 1998 Vol. 14. No. 4 315-319.
57. SALAS, O. et. al. Mechanisms of Phase Formation During Post-Discharge Nitriding. Surf. Coat. Technol. 86-87(1996)332-337.
58. HOLMBERG, K ; MATTHEWS, A. Coatings, tribology, properties, techniques and applications in surface ingeneering. Ed. Elsevier Science B.V. Neth., 1998.
59. CLREQ-66477 SED99 S/ TERNRY ALLOY SYSTEMS/ D. IRON SYSTEMS, PART 1/ VOLUME 11/ 2008, pp. 457-471.
60. METALS HANDBOOK 9th. Friction, lubrication and wear technology 1992. Ed. American Society for Metals International. Vol. 18.

61. B. PODGORNIK, ET. AL. Wear and friction behaviour of duplex-treated AISI 4140 steel. *Surface and Coating Technology*. 1999. 120-121(0), p. 502-508.
62. HARRY CHANDLER. *Hardness Testing*. United States of America. ISBN : 0-87170-640-7. 2004. ASM International
63. NORMA ASTM. G99-90. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin on Disk Apparatus.
64. ASTM “Standar Test Methods for Microhardness of Materials”, Section 10 Mecahnical Physical, Mechanical Corrosion Testing. E-384, (1980), pp. 559-564.
65. L.C. GONTIJO, R. MACHADO, E. J. MIOLA. Characterization of plasma-nitrided iron by xrd, sem and xps. *Surface and coatings technology* 183 (2004), p. 10-17
66. M. GANTOIS. Future Scientific and Technoloical Challenges in Plasma Heat Treatment. *International Seminar on Plasma Heat Treatment Science and Technology*. CETIM-SEMLIST TA 2005. 158 (1987), p. 497-503
67. B. PODGORNIK. *Mat. Sci. and Eng. A* 315 (2001), p. 28-34
68. FRENZHAO L. S. A. Pluma, H. C. Chold, *Proc. Of the 5th International Congreso on Heat Treatment of Materials*, vol. 1, OMIKK Technoin-form, Budapest, Hungary, 1986
69. D. H. JACK and K. H. JACK. *Mater. Sci. Eng.* 11, (1973), p. 1
70. M. El HAJJAJI, M. FOOS, H. MICHEL and M, GANTOIS. *Scripta Metall.*, Vol 17 (1983), p. 879-884
71. ASM International; *Metals Handbook. Alloy Phase Diagrams*. Vol. 3. First Printing 1992. Printed in the USA, p. 198
72. D. GERALDIN, H. MICHEL and M. GANTOIS. *Scri. Metall*, (1977), p. 557
73. P. L. B. Oxley, *Metallic Friction Under Near-Seizure Conditions*. *Wear*, 1980 (65)2. Pp 227-241

