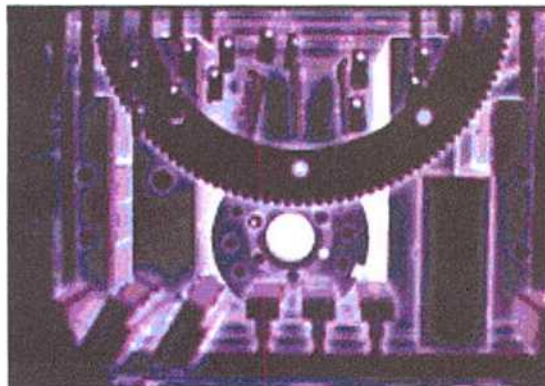


Microestructura, comportamiento tribológico y frente a la corrosión de dos aceros nitrurados por plasma

Pablo Andrés Corengia



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“ Prof. Jorge A. Sabato ”**

**Microestructura, comportamiento tribológico
y frente a la corrosión de dos aceros
nitrurados por plasma (*)**

por Pablo Andrés Corengia

Directores

**Dr. Amado Cabo
Dr. Clodomiro Alves Júnior**

**(*) Tesis presentada para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología,*
*mención Materiales***

República Argentina

2003

A mi esposa Ana

Agradecimientos

Fueron muchas las personas que participaron e hicieron posible la realización de este proyecto. Quisiera comenzar por mi esposa Ana, quien estuvo a mi lado en todo momento y fue la principal responsable de que este trabajo se llevara a cabo.

También deseo agradecer a mi familia por haberme acompañado durante el transcurso del proyecto.

Agradezco a Amado Cabo y a Clodomiro Alves Jr., por su guía y supervisión a lo largo del proyecto de tesis.

Quisiera expresar mis agradecimientos a Gabriel Ybarra y Daniel A. Egidi por su amistad, su tiempo y esfuerzo durante todo el trabajo.

Agradezco a Gabriela Conterno, María Gabriela Traverso, Federico Walther y Leonardo Pazos del Grupo Ingeniería de Superficies del CEMEC-INTI, por su amistad y apoyo.

Agradezco también a Adolfo Rodrigo, Fabián Alvarez, Gabriel López, Elena Forlerer, Carlos Moina, Liliana Fraigi, Mario Quinteiro, Luisa Bermúdez, Marlette Zampronio, Sonia Brühl y Esteban Broitman por sus útiles discusiones y sugerencias.

Agradezco a mi amiga Gabriela Sbriz por su amistad y valiosa colaboración.

Extiendo el agradecimiento a mis amigos del CEMEC y CIEPS del INTI, por su amistad y apoyo. A Alicia Sarce, Ana María Kurcin y los docentes del Instituto de Tecnología (UNSAM-CNEA) quienes contribuyeron en mi aprendizaje.

A Horacio DeRosa y Hernán Svoboda de la FIUBA, por su tiempo y esfuerzo.

Quiero agradecer a Diana García-Alonso García y a Rodrigo Corbari, por la ayuda en los trabajos experimentales y discusiones.

Deseo agradecer a Esteban Karges y Claudio Barati por su colaboración en las experiencias de nitruración realizadas. A Fernando Rodríguez del Laboratorio de Procesamiento de Materiales por Plasma y a Norma Míngolo de la CNEA-CAC, por la gran ayuda en las determinaciones de microdureza y difracción de rayos X que me han brindado. A Maria Emilia Rapp y Diego Lamas por los difractogramas GIXRD.

Al personal del laboratorio de Processamento de Materiais por Plasma de UFRN, Brasil, por todo el apoyo y la asistencia en la experimentación.

A S. Haug del Max Planck Insitute for Metallforschung de Alemania, por los análisis EPMA.

A Iñaki Oñate de INASMET (España) por su buena disposición para la concreción de este trabajo.

A Aceros Zapla SA y Acindar SA por la donación de los aceros que fueron estudiados.

RESUMEN

La nitruración por plasma es una de las tecnologías mas modernas de tratamiento termoquímico de superficies, asistida por plasma, consecuentemente todavía en desarrollo. Es utilizada para mejorar las propiedades tribológicas de componentes de acero usados particularmente en industrias de: petróleo, gas, aluminio, plástico y automotriz. Por experiencia se sabe que cada acero muestra un comportamiento específico frente a la nitruración, aunque en todos los casos se consigue mejorar en el componente, su resistencia al desgaste (propiedades tribológicas), a la fatiga y en muchos casos su comportamiento frente a la corrosión. Los resultados del proceso de nitruración están determinados, en gran medida, por la composición y microestructura del acero; respecto a la composición, uno de los elementos mas relevantes es el cromo, debido a su afinidad con nitrógeno y además por ser esencial en la composición, tanto en los aceros de baja aleación como en los inoxidables.

En el presente trabajo se investigó la influencia del tiempo y la temperatura de nitruración por plasma DC-pulsado, en las propiedades de superficie de probetas fabricadas en dos aceros, uno de baja aleación AISI 4140 (~1% peso Cr) y otro inoxidable AISI 410 (~12% peso Cr). El acero AISI 4140 fue nitrurado en procesos de 1, 2, 4, 15, 20 y 28 h a 500 °C, mientras que el acero inoxidable fue tratado durante 20 h a temperaturas de 350, 400 y 500 °C. Los procesos de nitruración se realizaron en un equipo industrial empleando un plasma formado a partir de una mezcla de gases: 25% N₂ + 75% H₂.

Las superficies nitruradas fueron caracterizadas mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, como también difracción de rayos X, microanálisis (EPMA) y microdureza. La topografía y la rugosidad fueron estudiadas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y perfilometría. Se determinó en ambos aceros la evolución del coeficiente de fricción y se estudió el comportamiento frente al desgaste del acero inoxidable sin nitrurar, y nitrurado por plasma. Finalmente, se estudió el comportamiento frente a la corrosión de ambos aceros nitrurados y sin nitrurar.

El estudio realizado, a nivel fundamental, permitió entender mejor los mecanismos y la cinética de formación de la capa nitrurada formada en ambos aceros. Por otro lado, el análisis del comportamiento tribológico y frente a la corrosión de los aceros nitrurados y sin nitrurar, permitió evaluar integralmente el efecto de la nitruración por plasma en las propiedades de superficie de ambos aceros. Los datos y el conocimiento obtenidos acerca de la influencia de las condiciones de nitruración sobre las características obtenidas en la superficie, significan un avance útil para optimizar los procesos industriales que aplican esta tecnología.

ABSTRACT

Among many surface engineering techniques, plasma nitriding is one of the most successfully and widely employed in the surface modification of various engineering materials –mainly steels– in order to improve their tribological properties. Depending on the alloying elements and their content, nitriding of alloy steels can result in modified surfaces with different microstructures, hardness, tribological and corrosion behavior.

Chromium is frequently employed as an alloying element because of its chemical affinity for nitrogen. In this work the influence of DC-pulsed plasma nitriding time and temperature on the surface properties of two steels with different chromium content, namely, an AISI 4140 low-alloy steel (~1 wt.% Cr) and a martensitic stainless steel AISI 410 (~12 wt.% Cr), has been extensively investigated. The samples were nitrided in an industrial system using a gas mixture consisting of 25 % N₂ + 75 % H₂ under a pulsed DC glow discharge. The AISI 4140 samples were nitrided at 500 °C for a time period between 1 and 28 h, while the AISI 410 martensitic stainless steel samples with different metallurgical structures were DC-pulsed plasma nitrided at 350, 400 and 500 °C for 20 h.

Optical and scanning electron microscopy as well as X-ray diffraction, electron probe microanalysis and microhardness measurements have been used to characterize the ion-nitrided surfaces. The friction coefficients for both steels were measured by pin-on-disk tests. The wear behavior of the annealed and plasma nitrided martensitic stainless steel (AISI 410) was studied by means of combined contact rolling-sliding AMSLER tests under different applied loads. The worn surfaces were characterized to determine the dominant mechanisms of wear process. Finally, corrosion behavior was studied by means of electrochemical tests in 3% NaCl solutions.

To summarize, in the present study a detailed characterization and analysis understanding of the effects of the plasma nitriding process on the surface properties of both steels has been performed which provides and insight on the prevailing mechanisms responsible for the observed effects. This investigation of the influence of the nitriding conditions on the surface characteristics contributes to the optimization the nitriding process and, therefore, it contributes a relevant technological improvement.

Indice

1. Introducción	1
2. Revisión Bibliográfica	6
2.1. Tratamientos de superficie	7
2.2. Nitruración	9
2.2.1. Reseña histórica	10
2.2.2. Clasificación de procesos de Nitruración	11
2.2.2.1. Nitruración Gaseosa	11
2.2.2.2. Nitruración Líquida	12
2.2.2.3. Nitruración Iónica	13
2.2.2.3.1. Plasma	13
2.2.2.3.2. Proceso	15
2.2.2.4. Sistema Fe-N	21
2.2.2.5. Sistema Fe-C-N	23
2.2.3. Características metalúrgicas de la nitruración iónica	24
2.2.3.1. Capa de compuestos	24
2.2.3.1.1. Propiedades de la capa blanca	25
2.2.3.1.2. Control del espesor de la capa blanca	25
2.2.3.1.3. Control de la composición de la capa blanca	27
2.2.3.2. Zona de difusión	27
2.2.4. Cinética de la Nitruración	28
2.2.4.1. Desarrollo de la capa nitrurada	28
2.2.4.2. Influencia de los elementos de aleación	30
2.2.4.3. Velocidad de nitruración	32
2.2.5. Ventajas de la nitruración iónica	34
2.2.6. Limitaciones de la nitruración iónica	35
2.3. Tribología	37
2.3.1. Introducción	37
2.3.2. Mecanismos de desgaste	39
2.3.2.1. Introducción	39
2.3.2.2. Desgaste abrasivo	40
2.3.2.3. Desgaste adhesivo	41

2.3.2.3.1. Principios básicos	41
2.3.2.3.2. Transferencia de metal y formación de partículas de desgaste	41
2.3.2.3.3. Ley de desgaste adhesivo	42
2.3.2.3.4. Desgaste severo y desgaste moderado	43
2.3.2.4. Desgaste oxidativo	45
2.3.2.4.1. Efecto de la oxidación en el deslizamiento	45
2.3.2.4.2. Crecimiento de la película de óxido	46
2.3.2.4.3. Falla de la película de óxido	46
2.3.2.5. Desgaste por delaminación	47
2.3.2.6. Tratamientos termoquímicos para combatir el desgaste	49
2.4. Corrosión	50
2.4.1. Aspectos electroquímicos de la corrosión	50
2.4.2. Técnicas electroquímicas para medir la tendencia al picado	57
2.4.3. Corrosión en aceros nitrurados	58
3. Materiales y métodos	60
3.1. Materiales	61
3.2. Nitruración iónica DC-pulsada	62
3.3. Caracterización microestructural	67
3.4. Fragilidad de la capa nitrurada	69
3.5. Caracterización topográfica	69
3.6. Caracterización tribológica	70
3.7. Comportamiento frente a la corrosión	77
4. Nitruración por plasma de una acero de baja aleación AISI 4140	78
4.1. Introducción	79
4.2. Resultados	82
4.2.1. Sustrato	82
4.2.2. Microdureza	83
4.2.3. Microestructura	85
4.2.4. Fragilidad de la capa nitrurada	95
4.2.5. Topografía	98
4.2.6. Comportamiento tribológico	106

4.2.7. Comportamiento frente a la corrosión	107
4.3. Discusión	109
4.4. Conclusiones	113
5. Nitruración por plasma de una acero inoxidable martensítico AISI 410	116
5.1. Introducción	117
5.2. Resultados	118
5.2.1. Sustrato	118
5.2.2. Limpieza iónica (<i>Sputtering cleaning</i>)	127
5.2.3. Microdureza	128
5.2.4. Microestructura	132
5.2.5. Topografía	142
5.2.6. Comportamiento tribológico	149
5.2.6.1. Coeficiente de fricción	149
5.2.6.2. Desgaste	150
5.2.6.2.1. Curvas de pérdida en peso	150
5.2.6.2.1.1. Influencia del tiempo de ensayo	151
5.2.6.2.1.2. Influencia de la carga aplicada	154
5.2.6.2.2. Observación de las muestras desgastadas	155
5.2.6.2.2.1. Muestras recocidas	155
5.2.6.2.2.1.1. Superficies desgastadas	155
5.2.6.2.2.1.2. Subsuperficie	163
5.2.6.2.2.2. Muestras nitruradas	167
5.2.6.2.2.2.1. Superficies desgastadas	167
5.2.6.2.2.2.2. Subsuperficie	178
5.2.6.2.3. Ensayos de microdureza	192
5.2.6.2.4. Examinación de los <i>wear debris</i>	197
5.2.6.2.4.1. Muestras recocidas	197
5.2.6.2.4.2. Muestras nitruradas	201
5.2.7. Comportamiento frente a la corrosión	204
5.2.7.1. Mediciones electroquímicas	204
5.3. Discusión	206
5.4. Conclusiones	220
6. Conclusiones	223

7. Trabajos Futuros	228
Referencias	230
Anexos	239
a. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	240
i. Introducción	240
ii. Microscopio	240
iii. Principio de funcionamiento	242
iv. Preparación de muestras	243
v. Aplicaciones	244
b. Difracción de Rayos X (XRD)	245
i. Introducción	245
ii. Principio de funcionamiento	245
iii. Diagrama de difracción	247
iv. Difractómetro	248
v. Aplicaciones	250
c. Microanálisis EPMA	251
i. Introducción	251
ii. Equipo	252
iii. Principio de funcionamiento	252
iv. Tipos de análisis que se pueden efectuar	253
d. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	254
i. Introducción	254
ii. Microscopio	255
iii. Principio de funcionamiento	256
iv. Modos de operación	257
v. Aplicaciones	258
e. Perfilometría	258
i. Introducción	258
ii. Terminología	259
iii. Parámetros de rugosidad	262
iv. Rugosímetro o perfilómetro	268
v. Método de medición	269

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se presenta
una introducción general al trabajo de tesis
y los objetivos propuestos

La tecnología de materiales ha experimentado sensibles avances en los últimos años, especialmente en lo que se refiere a materiales tratados en su superficie con propiedades específicas y adecuadas a usos muy concretos y a solicitaciones variadas [1].

Debido a las crecientes exigencias productivas, los materiales deben trabajar en condiciones cada vez más severas, lo que conduce a la degradación de los mismos por desgaste, corrosión, fatiga, etc. con mayor rapidez, si no son seleccionados y modificados adecuadamente mediante tratamientos de superficie [2]. Es por esto que la importancia del estado de la superficie respecto a las condiciones de trabajo ha impulsado notablemente el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento de superficie, que en buena medida están desplazando a los tratamientos convencionales [3].

Entre ellos, los tratamientos de nitruración iónica [4,5] (plasma nitriding) y los recubrimientos por PVD [3] (Physical Vapour Deposition) son los que han tenido el mayor desarrollo. Las razones de esta preferencia se basan en las ventajas que presentan con respecto a las tecnologías convencionales [3], ya que no sólo producen una combinación eficaz de propiedades metalúrgicas, sino que también son una tecnología limpia que no degrada el medio ambiente [6], reduce los costos de producción y mejora la productividad.

La nitruración iónica es un conocido tratamiento termoquímico que mejora la resistencia al desgaste, fatiga, y en algunos casos resistencia a la corrosión de aceros, fundiciones, titanio, etc. Estas características junto a su relativo bajo costo, hace que sea un tratamiento de gran empleo industrial [7].

A pesar de la gran aplicación comercial de este tratamiento en las últimas décadas, existe una falta de conocimiento acerca de los efectos microestructurales y la relación con el comportamiento tribológico y frente a la corrosión de la nitruración iónica de aceros, lo que limita severamente su utilización en diversas aplicaciones industriales.

Diferentes tipos de aceros han mejorado sus características de superficie y así su vida útil mediante la aplicación de la nitruración. La nitruración puede producir diferentes microestructuras, características tribológicas y comportamiento frente a la corrosión, según el tipo y contenido de elementos aleantes que posean los aceros. Entre los elementos de aleación el cromo es frecuentemente usado en aceros para nitruración, debido a su afinidad con el nitrógeno. Según el contenido de cromo que posee el acero, se modifican en forma significativa sus propiedades de superficie.

En el caso de los aceros de baja aleación, como por ejemplo el AISI 4140, que posee un contenido de cromo de aproximadamente 1% en peso, al nitrurarlos producen una capa nitrurada que generalmente puede ser dividida en: (a) capa de compuestos de

aproximadamente 10 μm adyacente a la superficie, y (b) una zona de difusión (de aproximadamente 0,1 mm) debajo de la capa de compuestos. La capa de compuestos esta formada por nitruros o carbonitruros de hierro. Dependiendo de las condiciones de proceso esta capa puede mejorar el comportamiento tribológico y frente a la corrosión. Si bien existen diversos trabajos en aceros de baja aleación nitrurados, el estudio de la formación y crecimiento de la capa nitrurada bajo diferentes condiciones de proceso, de gran importancia para predecir las estructuras resultantes y en consecuencia el trabajo en servicio, no ha sido totalmente abordado.

En el caso de los aceros aleados con alto contenido de cromo, según las condiciones de nitruración iónica, pueden producir en la superficie una capa nitrurada de elevada dureza formada por una fina dispersión de nitruros de cromo. La transición entre la capa nitrurada y el sustrato es abrupta en contraste con la zona de difusión obtenida en los aceros de baja aleación [8].

Entre las aleaciones de alto contenido de cromo, los aceros inoxidable tienen un especial interés. Estos aceros (conocidos por su resistencia a la corrosión, debido a la capa superficial de óxido que los mismos poseen), por su baja dureza y resistencia al desgaste, producen una gran limitación en varias e importantes aplicaciones en la industria.

Existe una extensa bibliografía científico-tecnológica acerca de la aplicación del tratamiento termoquímico de nitruración en aceros inoxidables particularmente del tipo austenítico con el objeto de lograr alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción sin disminuir su resistencia a la corrosión [9,10].

La nitruración de aceros inoxidables, si bien mejora sustancialmente la resistencia al desgaste es usualmente caracterizada por la precipitación de nitruros de cromo en la capa nitrurada, esto lleva a una disminución en el contenido de cromo en la matriz, lo cual provoca una reducción en la resistencia a la corrosión de la capa nitrurada [11].

Se realizaron diversos intentos en los últimos años para superar este inconveniente en aceros inoxidables austeníticos. L. Zhang [12] y R. Wei [13] desarrollaron tratamientos de nitruración asistidos por plasma a bajas temperaturas (menores a 450 °C), mientras que los tratamientos convencionales de nitruración gaseosa o en sales son realizados a aproximadamente 570 °C.

Por otro lado los investigadores K. Ichii [14], P. A. Dearnley [15] y Y. Sun [16] han observado que la nitruración por plasma a bajas temperaturas puede producir una pequeña capa de extremadamente alta dureza con excelente resistencia a la corrosión. Dichos

investigadores observaron estructuras de austenita expandida (γ_N), como resultado de la sobresaturación de nitrógeno en la austenita. De esta forma los aceros inoxidable de tipo austenítico poseen una excelente performance luego del nitrurado por plasma.

Si bien la modificación de superficies de aceros inoxidable mediante nitruración iónica ha sido objeto de numerosos estudios, pocos han sido realizados sobre aceros inoxidable de tipo martensítico, a pesar de su gran importancia en la industria del petróleo, gas y alimenticia [17-19]. Al nitrurar los aceros inoxidable martensíticos se debe tener especial atención en las condiciones de nitruración a emplear, ya que los mismos tienen un contenido de cromo que los ubica en el límite de inoxidable y cualquier precipitación de nitruros de cromo los volvería "oxidables", además de poseer una estructura martensítica, la cual posee menor solubilidad de nitrógeno, en comparación con los aceros de tipo austenítico para formar una solución sólida sobresaturada de N análoga a la obtenida en los aceros inoxidable austeníticos.

En la presente investigación se nitruraron por plasma DC-pulsado un acero de baja aleación (AISI 4140) y un acero inoxidable martensítico (AISI 410). Se estudiaron las estructuras metalúrgicas, la cinética y mecanismos asociados, como también la topografía, el comportamiento tribológico y frente a la corrosión de los materiales tratados bajo diferentes condiciones de proceso. Asimismo, se compararon con los materiales sin tratamiento.

Los objetivos del presente proyecto incluyen la investigación de:

- 1- Respuesta de un acero de baja aleación AISI 4140 y un acero inoxidable martensítico AISI 410 a la nitruración por plasma DC-pulsada.
- 2- Influencia de las condiciones de proceso en las microestructuras de los materiales nitrurados.
- 3- Cinética de formación de la superficie modificada según las variables de tratamiento, con el objeto de poder predecir las estructuras resultantes y en consecuencia sus características y comportamiento en servicio.
- 4- Estudiar los cambios topográficos debidos a la nitruración iónica bajo diferentes condiciones de proceso en los aceros AISI 4140 y AISI 410.
- 5- Comportamiento tribológico de los aceros AISI 4140 y AISI 410 con y sin nitrurado iónico DC-pulsado.

- 6- Comportamiento frente a la corrosión de los aceros nitrurados y comparación con los que no fueron nitrurados por plasma.
- 7- Optimización de las condiciones de proceso.

Una serie de experimentos se llevaron a cabo con el objeto de cumplir con los objetivos propuestos anteriormente. En el Capítulo 2 de esta tesis se describen algunas características de la nitruración y principios básicos de los procesos de desgaste y corrosión. Los materiales y métodos empleados se detallan en el Capítulo 3. En el Capítulo 4 se exponen los resultados, discusión y conclusiones obtenidos de las experiencias realizadas en el acero AISI 4140 nitrurado por plasma, mientras que en el Capítulo 5 se exhibe el mismo análisis, pero efectuado en el acero AISI 410. Finalmente, en el Capítulo 6 se detallan las conclusiones generales y se dan sugerencias para trabajos futuros en este tema.

Capítulo 2

Revisión bibliográfica

En este capítulo se presenta una revisión bibliográfica realizada sobre la nitruración iónica de aceros, características microestructurales, tribológicas y frente a la corrosión

2.1. Tratamientos de superficie

A medida que avanza la industrialización, existe una exigencia cada vez mayor para los materiales utilizados en ingeniería, en busca de aumentar la vida útil de maquinarias y piezas mecánicas, de reducir o controlar la fricción y el desgaste, construir equipamientos más efectivos o más reducidos, y generar superficies con aplicaciones específicas, entre otras cosas. Esto ha generado el crecimiento de una nueva disciplina llamada "Ingeniería de Superficie". Este crecimiento está dado por dos factores principales. El primero es el desarrollo de nuevos tratamientos de superficie y de métodos para obtener recubrimientos, los que proveen características y propiedades que no serían posibles conseguir de otra manera. El segundo factor ha sido el reconocimiento por parte de ingenieros e investigadores en materiales de los cuales la superficie es, en la mayoría de las situaciones, la parte más importante en muchos componentes mecánicos, ya que es donde se originan muchas de sus fallas, desgaste, fatiga o corrosión [20].

Además de las propiedades mecánicas o químicas, las superficies pueden tener importantes atributos funcionales, como por ejemplo características electrónicas, magnéticas, ópticas, de biocompatibilidad, etc.

En ese contexto han sido desarrollados los nuevos recubrimientos y tratamientos de superficie, teniendo una significativa importancia en la ingeniería de diseño. Sin esos procesos, no sería posible la construcción de equipos que operen bajo condiciones extremas, por ejemplo, en medios de corrosión en caliente, sistemas de alto vacío o sometidos a un alto desgaste por erosión, como en los casos de componentes utilizados en satélites o turbinas de aviación.

Además de los mencionados, existen otros motivos por los que la ingeniería de superficie es una de las primeras alternativas en el diseño de componentes mecánicos. El uso de superficies obtenidas mediante tratamientos termoquímicos o recubrimientos abre la posibilidad de diseñar materiales con propiedades específicas donde éstas son más adecuadas a la función solicitada. Algunas aplicaciones requieren propiedades opuestas en distintos sectores del mismo componente, por ejemplo dureza en un área y ductilidad en otra. Por otro lado, aplicando el tratamiento adecuado, es posible disminuir los costos, ya que las propiedades requeridas pueden obtenerse únicamente en la superficie y utilizarse como sustrato o núcleo un material con propiedades mecánicas menos exigentes. Además, muchos de estos tratamientos no provocan un cambio significativo en la geometría y la

rugosidad de las superficies, por lo que no es necesario realizar otros procesos de terminación.

Algunos tratamientos de superficie ya existentes, han ido incorporando la asistencia del *plasma* con resultados positivos en lo que respecta a la calidad y variedad de los recubrimientos producidos. El procesamiento de materiales por plasma se refiere, en su contexto más amplio, a un número de técnicas que utilizan "*plasmas*" para la modificación de materiales. La utilización de estos tratamientos a nivel industrial comenzó a partir de la década de 1960, desarrollándose a gran escala con la producción de circuitos integrados y de diversos elementos de uso en microelectrónica [21]. Dentro de los procesos que involucran la utilización de plasma, se puede distinguir entre aquellos que requieren un plasma térmico y los que emplean plasmas de baja densidad.

En la Figura 1/2 se pueden ver algunos de los tratamientos que se pueden realizar a los materiales, clasificados en dos grupos principales: Procesos sobre toda la masa y Procesos sobre la superficie.

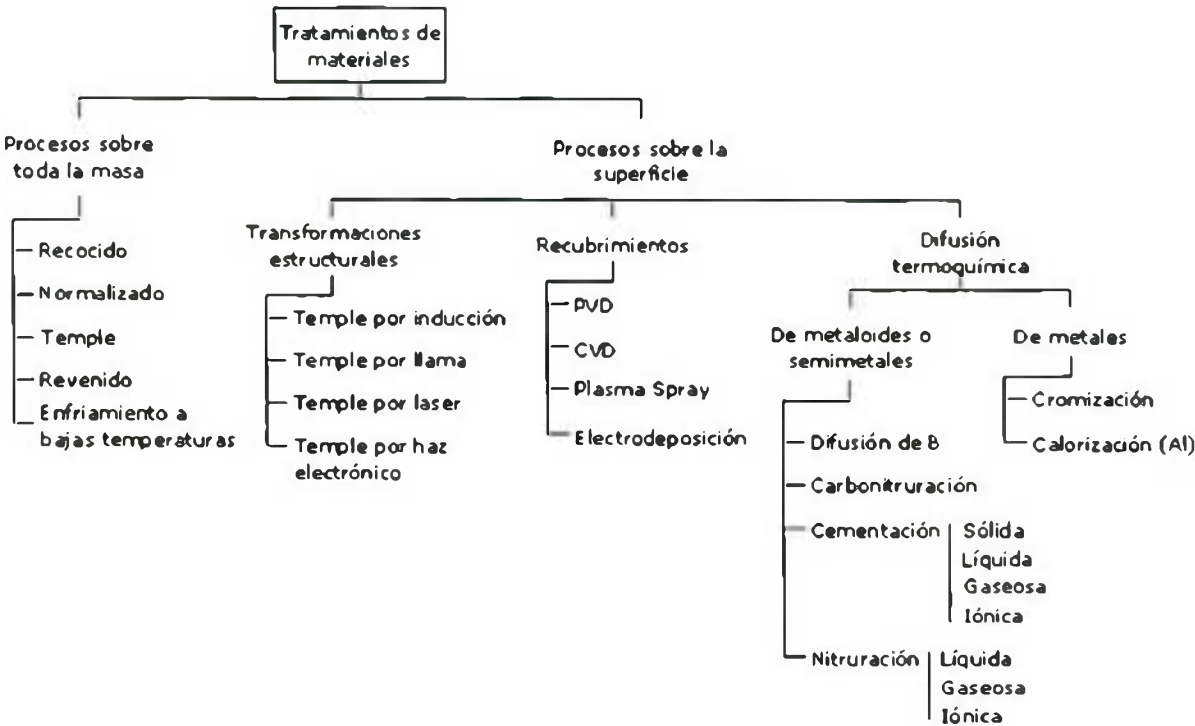


Fig.1/2. Tratamientos de materiales

La Figura 2/2 presenta una clasificación general de las técnicas de procesamiento de materiales por plasma más utilizadas en la actualidad.

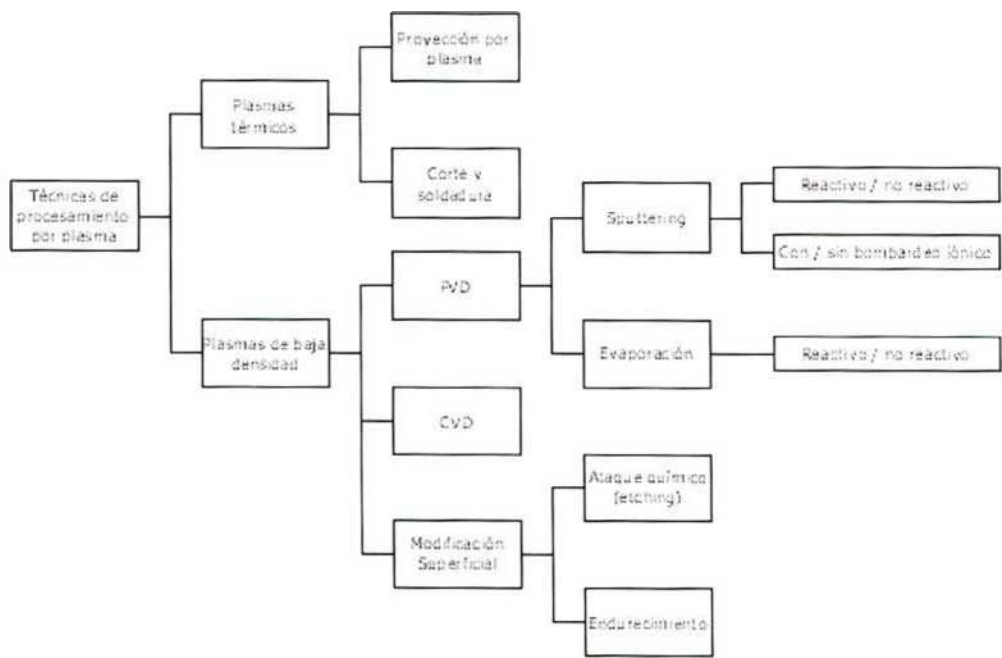


Fig.2/2. Distintas técnicas de procesamiento de materiales por plasma

Mediante el uso de las técnicas asistidas por plasma es posible controlar atributos importantes de la zona superficial, tales como adherencia, dureza, espesor, tensiones internas, densidad, estructura y tamaño de grano, orientación cristalográfica determinante, etc. Esta es una de las mayores ventajas que presentan los procesos asistidos por plasma [22].

2.2. Nitruración

La nitruración se encuadra dentro de los procesos de superficie, como se puede observar en la Figura 1/2, siendo este proceso el aplicado a los materiales empleados en este trabajo.

2.2.1. Reseña histórica

La primera referencia histórica de uso de la nitruración data de 1861. En ese año *Fremy*, mientras experimentaba la acción del amoníaco sobre piezas de acero calentadas a altas temperaturas, descubrió la acción endurecedora del nitrógeno sobre el hierro y los aceros.



Fig 3/2. (a) Antigua instalación de nitruración Horno vertical. Bofors [23]

El proceso parecía tener mucho interés, se conseguían capas relativamente duras, pero a su vez tan frágiles, que no tuvo aplicación industrial. El francés *Hjalmar Braune* en 1905 comprobó que la principal causa de esta fragilidad era la aparición del constituyente eutectoide Braunita ($N = 2,35\%$), que se forma cuando la nitruración se realiza a una temperatura superior a $590\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La nitruración, como es entendida hoy en día, se desarrolló en Alemania a principios de 1920 (*Dr. Fry*, 1923) buscando un método de endurecimiento superficial sin distorsión del acero. El descenso de las temperaturas de nitruración junto con el desarrollo de aceros aleados específicos (aleantes: Al, Cr, Mo, V, etc.) ha permitido el aprovechamiento industrial de la nitruración [24].

Este tratamiento cobró importancia rápidamente ya que con un acero adecuadamente templado y revenido se puede conseguir una alta dureza superficial (700-1000 HV) junto con un núcleo dúctil, incrementando a la vez la resistencia a la fatiga y al desgaste, características muy deseadas a nivel industrial.

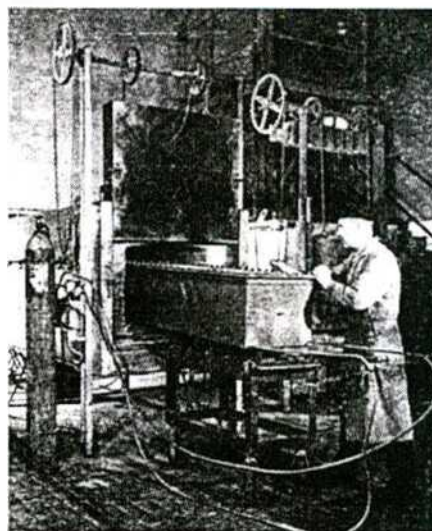


Fig 3/2. (b) Antigua instalación de nitruración Horno horizontal. Bofors [23]

En la Figura 3/2(a) y (b) se muestran antiguas instalaciones de nitruración gaseosa.

2.2.2. Clasificación de Procesos de Nitruración

El proceso de nitruración se clasifica como un tratamiento de superficie termoquímico ferrítico a baja temperatura, inferior a 590 °C, que no involucra transformaciones de fase durante el tratamiento. El objetivo tecnológico de este tratamiento es mejorar las características de superficie de materiales para uso en ingeniería (dureza, fatiga, resistencia al desgaste, en algunos casos resistencia frente a la corrosión, etc.).

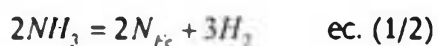
Luego de nitrurar un componente, sólo se genera un pequeño cambio de volumen y una distorsión mínima, por ello generalmente se emplea como un tratamiento final. Su ámbito de aplicación se extiende a aceros, fundiciones, titanio y sus aleaciones.

Durante la nitruración, el nitrógeno atómico se introduce en la superficie del componente hasta una profundidad determinada por la difusión del nitrógeno y su reacción con los elementos aleantes. El nitrógeno puede provenir de un gas, un líquido o un plasma, dando lugar a los tres tipos de nitruración: Gaseosa, Líquida e Iónica.

2.2.2.1. Nitruración Gaseosa

La nitruración gaseosa es uno de los procesos más antiguos. La temperatura empleada para dicho tratamiento, en el caso del acero, está comprendida entre 495 °C y 565 °C [24]. Los tiempos de nitruración varían entre 12 y 120 h.

Este proceso usa amoníaco como medio para obtener el nitrógeno atómico necesario para producir el endurecimiento superficial, es decir, aprovecha los productos de la disociación del anhídrido amónico al entrar en contacto con la superficie del acero (Fig.4/2), de acuerdo con la siguiente reacción:



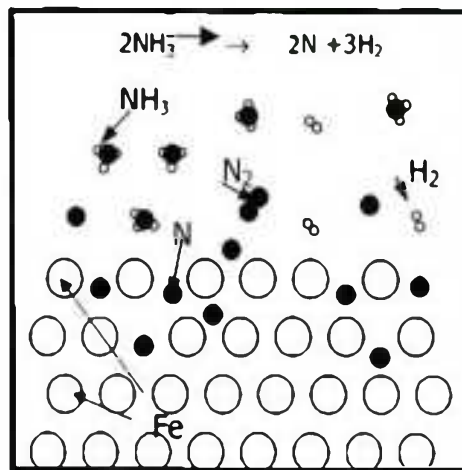


Fig.4/2. Disociación de amoníaco y nitrógeno entrando en acero durante la nitruración [25]

Parte del nitrógeno, producto de la reacción, es adsorbido por la superficie del acero y se difunde hacia el interior, formando nitruros.

2.2.2.2. Nitruración Líquida

Diversos trabajos desarrollados permiten atribuir a este método gran importancia industrial, pues permite obtener, en un periodo relativamente corto, excelentes características de resistencia al desgaste, fatiga, etc.

Se llama nitruración líquida al tratamiento termoquímico que consiste en la difusión de nitrógeno en el acero a partir de una masa fundida que contiene cianuros (KCN , NaCN) y cianatos (KCNO , NaCNO) o de un baño a base de carbamida ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) [26].

Las sales fundidas usadas deben poseer buena fluidez, baja temperatura de fusión y composición química estable, que asegure una alta actividad del baño en el tiempo. El baño debe ser soplado con aire y el crisol debe ser de titanio.

La temperatura de proceso está entre los 560 °C y los 580 °C, generalmente se realiza a 570 °C [26]. Al disminuir la temperatura, la velocidad de los procesos de difusión decrece, mientras que al elevarse se perturba el régimen de funcionamiento del baño, aumenta el consumo de sales, se incrementa la porosidad de la capa de compuestos y se reduce la durabilidad del crisol.

Las ventajas de la nitruración líquida son una alta velocidad de calentamiento, deformaciones pequeñas y cambios mínimos en las dimensiones de las piezas después del

tratamiento. También en ciertos materiales este tratamiento mejora la resistencia frente a la corrosión.

No obstante, la alta toxicidad de las sales usadas, las complicaciones que presenta neutralizar los desechos de cianuro, la dificultad de regular la estructura y composición de la capa nitrurada, y también de controlar la composición del baño, impiden que la nitruración líquida se use a mayor escala.

Una de las diferencias respecto a la nitruración gaseosa es la disminución del tiempo de proceso a 1-4 h, teniendo en cuenta que el tiempo de nitruración líquida está limitado por la formación de poros, ya mencionada.

Otra característica de la nitruración en sales, es que produce una capa de compuestos menos frágil que la obtenida por nitruración gaseosa, debido a que en la capa se presenta una mono-fase de nitruros $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$, mientras que en la nitruración gaseosa la capa presenta generalmente una poli-fase de nitruros $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ y $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ [27,28], la capa bifásica genera una concentración de tensiones que puede producir fisuras si la pieza está sometida a cargas cíclicas [29].

2.2.2.3. Nitruración Iónica

Antes de comenzar con el estudio de la nitruración iónica o asistida por plasma es oportuno definir que se entiende por Plasma.

2.2.2.3.1. Plasma

El plasma es la forma de la materia más común del universo. El plasma ocupa más del 99% del universo visible y quizás más del que no es visible. En la tierra, vivimos en una isla de materia "ordinaria". Los diferentes estados de la materia generalmente encontrados en la tierra son sólido, líquido y gas. Nosotros hemos aprendido a trabajar, jugar y a descansar empleando estos familiares estados de la materia.

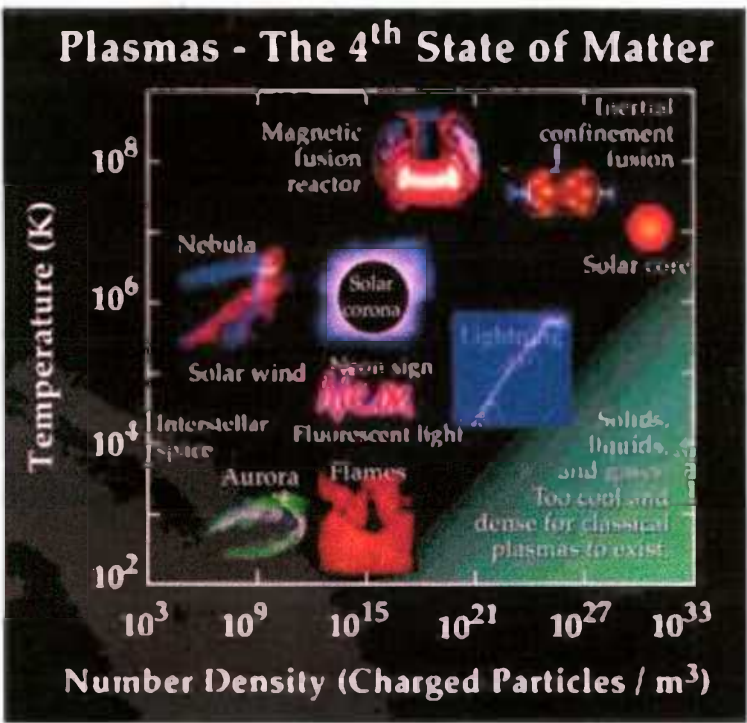
El físico inglés *Sir William Crookes* identificó en 1879 un cuarto estado de la materia ahora llamado plasma. Fue en 1929 cuando el físico y químico *Dr. Irving Langmuir* usó por primera vez la palabra “**PLASMA**” para denominar un gas ionizado.

El plasma puede ser definido como un gas cuasineutral ionizado (consistente en una colección de electrones e iones en libre movimiento) que exhibe un comportamiento colectivo.



Fig.5/2. Formación de una estrella [30]

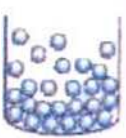
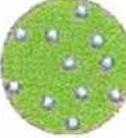
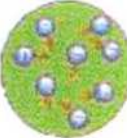
Es necesario un aporte energético para arrancar los electrones a los átomos, que puede tener origen térmico, eléctrico o luminoso. Si no es suficiente la energía, el plasma se recombina formando un gas neutro.



Los plasmas y los gases desde los cuales ellos son generados por la adición de energía, difieren fundamentalmente en sus propiedades. Las propiedades del plasma pueden ser modificadas variando los parámetros del proceso y de esta forma adaptarse a sus aplicaciones específicas.

Fig.6/2. Temperaturas de plasmas y rango de densidades [30]

Existen dos tipos de plasmas, los térmicos y los no-térmicos, que difieren en las características de descarga y en sus aplicaciones.

Sólido	Líquido	Gas	Plasma
Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo
Hielo	Agua	Vapor	Gas Ionizado
H_2O	H_2O	H_2O	$H_2 \rightarrow H^+ + H^- + 2e^-$
Frio	Tibio	Caliente	Más caliente
$T < 0\text{ }^{\circ}C$	$0 < T < 100\text{ }^{\circ}C$	$T > 100\text{ }^{\circ}C$	$T > 100.000\text{ }^{\circ}C$
			
Moléculas fijas en una red	Moléculas libres para moverse	Moléculas libres para moverse, espacia- das	Iones y elec- trones se mueven independien- temente, espaciados

Los plasmas térmicos están cerca del equilibrio termodinámico. Tienen, entre otras características, una temperatura uniforme para todas las partículas y una alta temperatura en la zona de descarga. Una condición esencial para la formación de plasmas térmicos es la alta presión de trabajo (superior a 10 kPa), resultando un gran número de colisiones entre partículas (electrones e iones positivos pesados o partículas neutras).

Fig. 7/2. Estados de la materia [30]

Los plasmas no-térmicos están lejos del equilibrio termodinámico. Típicamente los electrones en estos plasmas tienen una mayor temperatura que los iones pesados y las partículas neutras. Este grupo incluye la descarga luminiscente (Glow discharge), de radio frecuencia (RF) y de microondas a baja presión (por debajo de 10 kPa). Sus usos industriales conocidos incluyen: soldadura, corte, fundición, ataque químico, deposición de películas delgadas, endurecimiento superficial (nitruración por plasma), etc. [29].

2.2.2.3.2. Proceso

La nitruración iónica fue patentada en 1931 por *J.J. Egan* en EEUU y en 1932 por *Berghaus* en Alemania, pero su uso comercial comenzó en 1960 [31]. Se define como un proceso termoquímico asistido por plasma, es por ello que también se la denomina nitruración por plasma. Desde su comienzo, este proceso ha crecido ininterrumpidamente como se observa en las Figuras 8/2, 9/2 y 10/2. Este tipo de nitruración se lleva a cabo en una atmósfera de

amoniaco, de nitrógeno o mezcla de H/N, en definitiva, que contenga nitrógeno, y a baja presión (1-10 hPa).

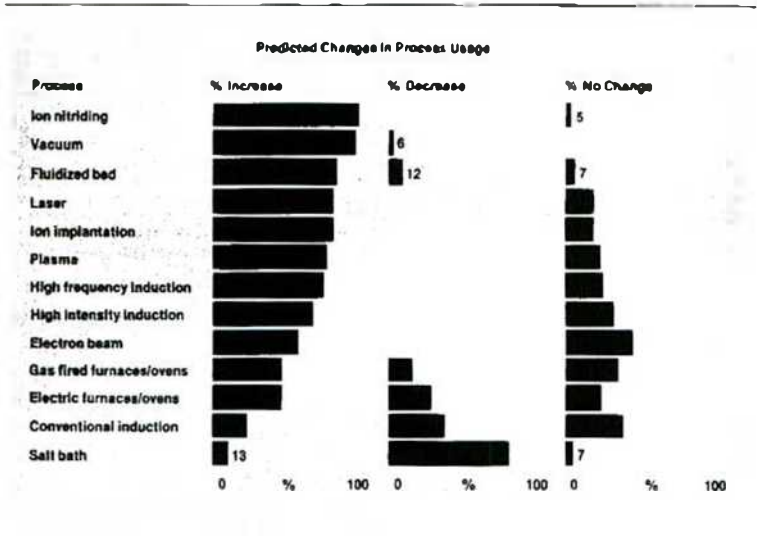


Fig.8/2. Cambios pronosticados en la utilización de tratamientos térmicos y de superficie [32]

M. Hudis [34] reportó que los iones nitrógeno no pueden producir la nitruración por ellos mismos, en cambio, los iones moleculares N/H sí son capaces de proveer el nitrógeno requerido. El porqué de la mayor efectividad de los iones moleculares respecto a los iones nitrógeno es una cuestión fundamental que aún no ha sido dilucidada, pero se sabe que los iones moleculares N/H son responsables de las propiedades superiores de la nitruración iónica, comparadas con las producidas por un plasma nitrógeno.

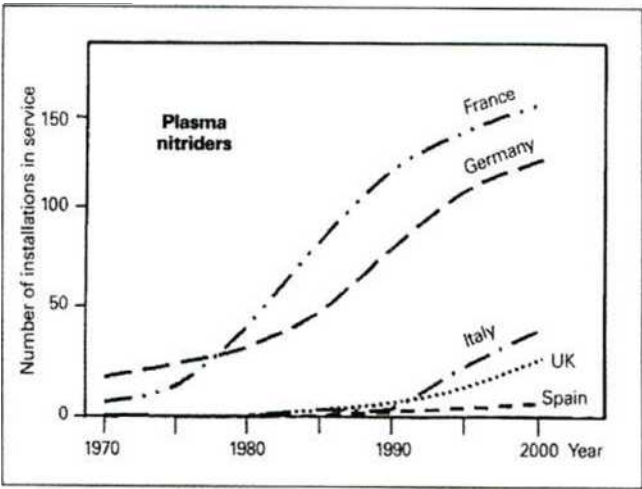


Fig.9/2. Evolución de unidades de nitruración iónica en países europeos [33]

Las piezas a ser tratadas son colocadas dentro de un reactor, siendo las mismas el cátodo de un circuito eléctrico y la cámara el ánodo (conectada a tierra).

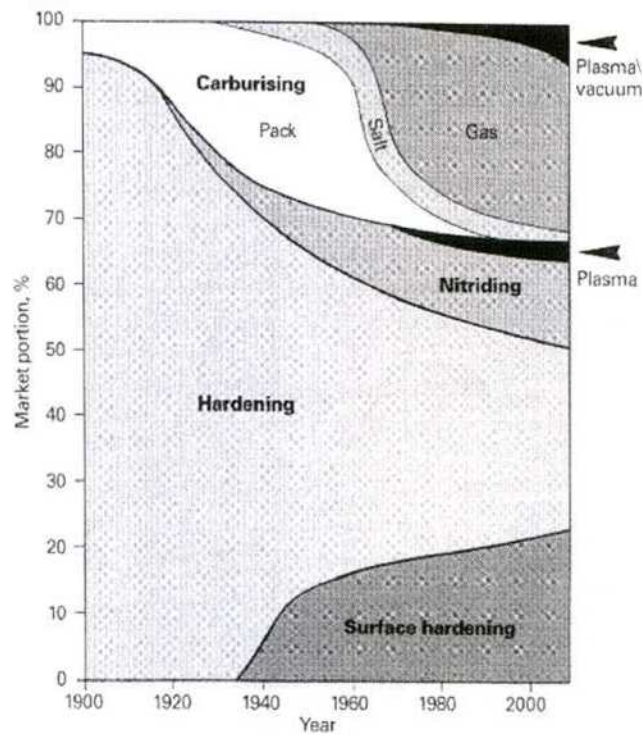


Fig. 10/2. Desenvolvimiento de los procesos de endurecimiento durante el siglo XX, mostrando el impacto de la carburización y nitruración a baja presión, según Edenhofer [35]

Aplicando un campo eléctrico adecuado (tensión 300-1000 V) entre los dos electrodos, en donde la pieza a nitrurar constituye el cátodo, el gas es ionizado y excitado. El gas pasa a un estado plasmático, produciéndose el fenómeno de descarga luminiscente (*glow-discharge*), de hecho, la nitruración se efectúa a baja presión precisamente para que la descarga luminiscente sea estable. El voltaje no desciende en forma lineal entre ánodo y cátodo sino que lo hace bruscamente a pocos milímetros del cátodo, en la región llamada "caída catódica" (Fig.12/2).

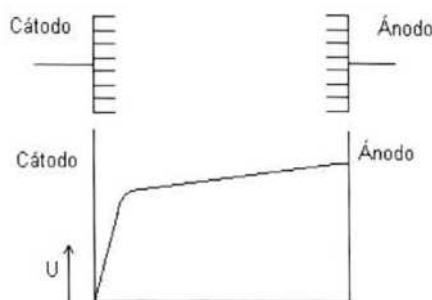


Fig.12/2. Caída catódica (*cathode fall*)

Los iones positivos son acelerados bajo la acción de la energía del campo electrostático hacia el cátodo, impactando sobre la superficie de las piezas con alta energía cinética. Durante el bombardeo del cátodo la energía cinética del ión se invierte en calentar la superficie, así como en producir la emisión de electrones secundarios y especies pesadas (fundamentalmente neutros e iones) de la superficie del cátodo (*sputtering*).

La energía cinética puede variar dependiendo del voltaje aplicado y el número de partículas disponibles, de pocos a algunas decenas de eV. Como consecuencia de la energía de los iones se producen *sputtering*, calentamiento y condensación (red deposición).

Estos tres procesos son detallados a continuación:

Sputtering. es un proceso donde el material es eyectado desde la superficie de un sólido o líquido debido al cambio de *momentum* asociado con el bombardeo de partículas energéticas. Las especies utilizadas para el *sputtering* son generalmente iones de un gas inerte pesado, siendo el argón el comúnmente más usado. La fuente de iones puede ser un haz de iones o una descarga por plasma donde el material a ser bombardeado está inmerso. El mecanismo de *sputtering* puede ser usado como un método de ataque o de recubrimiento [41].

En el caso de la nitruración, cuando los iones golpean la superficie del cátodo se desprenden átomos o iones metálicos, tanto Fe como elementos aleantes (Cr, Mo, Al, W, etc.).

Durante el proceso de sputtering, parte de la energía cinética (E_c) se transforma en trabajo (W) para arrancar átomos de la superficie del cátodo y parte en proporcionarles a estas partículas una cierta energía cinética de salida ($E_{c_{salida}}$), tal como se indica en la ec. (2/2).

$$E_c = W + E_{c_{salida}} \quad \text{ec. (2/2)}$$

Además, sobre los elementos no metálicos (C, N, O) se produce una difusión secundaria a través de los bordes de grano y hacia la superficie. Por ello, el sputtering tiene gran efecto sobre la concentración, incluso dentro del material.

Calentamiento: La energía sobrante de los iones que golpean la superficie se transforma en calor. El incremento en la temperatura favorece las reacciones físico-químicas necesarias para producir el endurecimiento superficial, con el consecuente aumento de velocidad de penetración del nitrógeno. Se puede deducir por tanto, que en este proceso no es necesaria una fuente externa de calor.

Re-deposición: Este fenómeno está asociado al sputtering. Según B. Edenhofer [27] los átomos de Fe del sustrato eyectados desde la superficie pueden combinarse con los átomos reactivos de nitrógeno en el plasma cerca de la superficie, y ser depositados como nitruros de hierro FeN. El FeN que es condensado en la superficie a temperatura de tratamiento (350–600 °C) es inestable y se descompone en nitruros Fe_2N , Fe_3N y Fe_4N . Parte del nitrógeno liberado en este proceso difunde en la pieza y otra parte vuelve al plasma [27].

La relación *sputtering / condensación* es función del gas usado y se puede variar modificando la presión y el voltaje del proceso. Mediante la variación de los distintos parámetros de proceso (tiempo, temperatura, voltaje, presión, etc.) se consiguen diferentes características metalúrgicas en las piezas tratadas.

Con lo visto hasta ahora, se puede decir que el proceso de nitruración iónica puede suponerse dividido en dos etapas, la primera consiste en la limpieza de la superficie por medio de sputtering, y la segunda la nitruración propiamente dicha. En la primera, la sputtering contribuye en la activación de la superficie y la destrucción de las películas de

óxidos, en la segunda, se incrementa la temperatura de la superficie hasta la temperatura de difusión y se ingresa la mezcla de gases nitrurantes.

Los equipos empleados en la nitruración por plasma consisten esencialmente en una cámara de vacío, un sistema de bombeo, un sistema de distribución de gases y una fuente eléctrica. Este tipo de nitruración se aplica a fundiciones, acero, titanio y sus aleaciones. Los aceros pueden ser de construcción, de herramientas, para trabajado en frío o en caliente, rápidos, resistentes a la corrosión y aceros al Cr y al Cr-Ni de las clases ferrítica y austenítica.

La nitruración iónica es versátil y proporciona un excelente control dimensional, además de dejar la superficie apta para su uso sin ser necesario procesamiento posterior. Además, permite por sí misma la total automatización del proceso, asegurando que los resultados metalúrgicos se repitan bajo las mismas condiciones de proceso. Además, la ausencia de contaminantes y el insignificante consumo de gas son importantes en términos económicos y medio ambientales [41].

2.2.2.4. Sistema Fe-N

La Figura 13/2 muestra el diagrama de equilibrio del sistema Fe-N a presión atmosférica [42].

Este diagrama se asemeja al de Fe-C, observándose la formación de un punto eutectoide a 590 °C y 2,35% de N en peso. El porcentaje de soluto en el punto eutectoide es mayor que en el sistema Fe-C (0,8% de carbono en peso), esto es debido a la mayor solubilidad del N en la estructura cristalina del Fe. La mayor solubilidad del N comparada con el C está ligada al hecho de que el N es un átomo más pequeño que el C [42].

Una solución sólida de N en α -Fe (bcc) y llamada nitroferrita esta presente en un pequeño campo de solubilidad, a la izquierda en el diagrama de equilibrio. El máximo porcentaje de N en la nitroferrita es 0,1% en peso a 590 °C.

La nitroaustenita (zona γ en el diagrama de equilibrio Fe-N) es una solución sólida de nitrógeno γ -Fe (fcc). En el sistema Fe-N la solubilidad máxima de N en austenita es del 2,8% en peso a 650 °C.

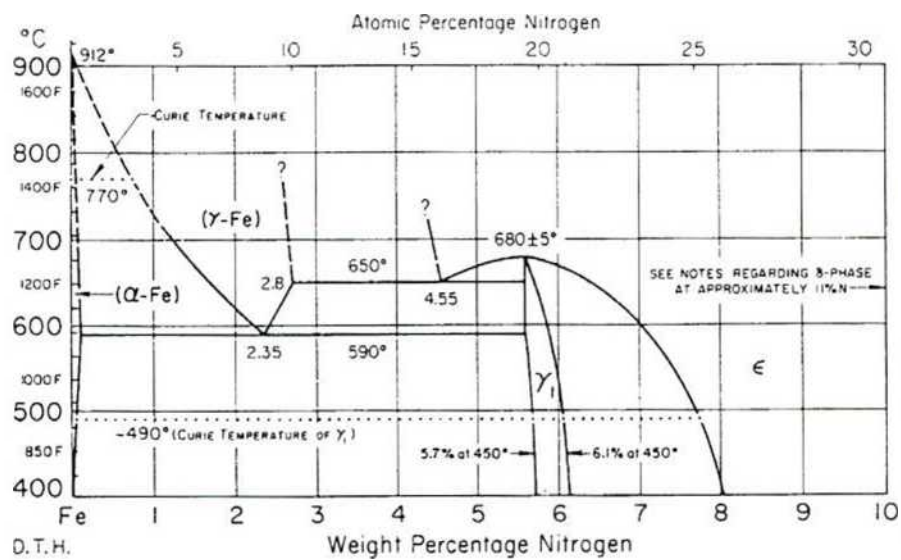


Fig.13/2. Diagrama de fases del Sistema Fe-N

La reacción eutectoide del sistema Fe-N (590 °C) implica la formación simultánea de nitroferrita y nitruros γ' (Fe_4N), a partir del enfriamiento de la nitroaustenita con composición eutectoide, ocurriendo la formación de un compuesto con cerca del 60% de nitroferrita y 40% de nitruros γ' . Esta reacción da origen a la braunita (2,35% N), que es análoga a la perlita en el sistema Fe-C.

La Tabla I-2 muestra un resumen de las fases presentes en el sistema Fe-N [43]

Tabla I-2. Fases presentes en el sistema Fe-N

Fase	Fórmula	%N en peso	%N en átomo	Red de bravais
Ferrita (α)	Fe	0,1	0,4	bcc
Austenita (γ)	Fe	2,8	11,0	fcc
Martensita (α')	Fe	2,6	10,0	bc (tetrag.)
α''	Fe_{16}N_2	3,0	11,1	bc (tetrag.)
γ'	Fe_4N	5,9	20,0	fcc
ϵ	$\text{Fe}_{2-x}\text{N}_{1-x}$	4,5 – 11,0	18,0 – 32,0	hcp
ξ	Fe_2N	11,14	33,30	ortorrómbica

La fase ϵ -Fe_{2.3}N (hcp) puede contener una cantidad de nitrógeno variable en un gran intervalo. Cuando el N alcanza una concentración cercana al 11,1%, entonces se transforma en fase ξ .

Cuando el enfriamiento por debajo de 590 °C es muy rápido, no hay posibilidad para la nucleación de los nitruros, formando nitromartensita que es una solución sólida sobresaturada de nitrógeno en hierro alfa. Al igual que la martensita, la nitromartensita es dura y frágil.

2.2.2.5. Sistema Fe-C-N

El estudio del sistema Fe-C-N (Fig.14/2) es de gran importancia para la comprensión y control del proceso de nitruración en aleaciones Fe-C, como los aceros [24].

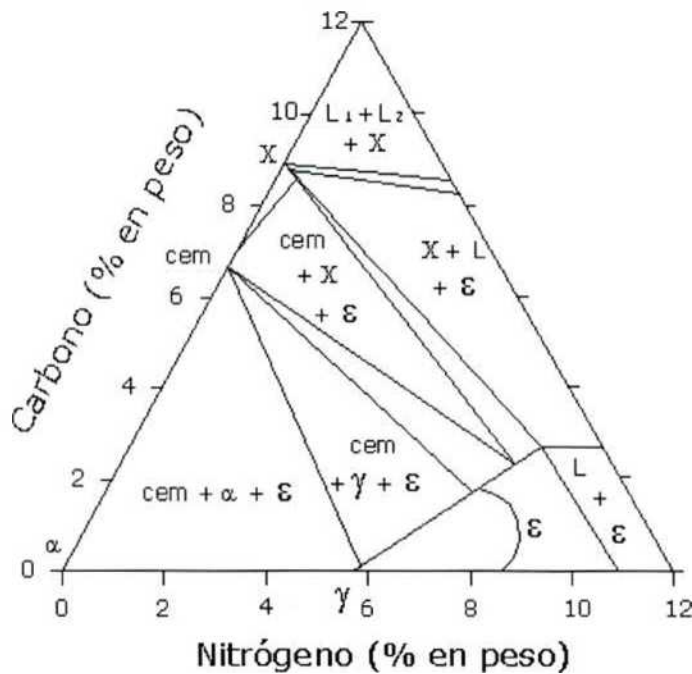


Fig.14/2. Corte isotérmico a 500 °C del diagrama de fases del sistema Fe-C-N

Recientemente se han publicado diversos trabajos que describen las diferentes fases existentes en los aceros sometidos a este tratamiento. Hong y Hillert [44] tomaron como base el diagrama Fe-N junto con el diagrama Fe-C para la construcción del diagrama ternario. Estos autores presentaron una descripción completa de todas las fases del sistema Fe-C-N, considerando prácticamente todos los datos experimentales disponibles del mismo.

En la Figura 14/2 se muestra un corte isotérmico (500 °C) del diagrama ternario. Para las demás temperaturas, el diagrama se modifica para intervalos de bajas concentraciones de N y C [0-12% at. de (N+C)]. A 550 °C, existe un equilibrio de las fases $\alpha + \epsilon$, indicando una transformación (cementita + γ') $\rightarrow$ ($\alpha + \epsilon$). Para temperaturas superiores a 550 °C existen otras transformaciones [31].

2.2.3. Características metalúrgicas de la nitruración iónica

La nitruración por plasma es un proceso complicado en el que varias reacciones tienen lugar simultáneamente en el plasma, en la superficie y en el sustrato del componente que se está tratando. Metalúrgicamente, durante el proceso de nitruración, se desarrolla una capa en la superficie y en la subsuperficie a través de la difusión de átomos de nitrógeno en α -Fe, desde la superficie hacia el sustrato [44]. Durante la difusión del nitrógeno, los elementos aleantes en el acero, tales como Al, Ti, V, Cr y Mo, se combinan con el nitrógeno que difunde y precipitan como nitruros en la zona de difusión, dando lugar a un endurecimiento por precipitación. Por lo tanto, los átomos de nitrógeno residen en la zona de difusión en dos formas: solución sólida y nitruros.

Dependiendo de la actividad del plasma, se puede formar o no una capa de compuestos, constituida por γ' -Fe₄N y/o ϵ -Fe₂₋₃N.

2.2.3.1. Capa de compuestos

La capa de compuestos es también denominada capa blanca, debido a su aspecto metalográfico frente al ataque con Nital.

Como se observa en el diagrama Fe-N (Fig.13/2), la capa de compuestos está constituida por nitruros ϵ -Fe₂₋₃N y/o γ' -Fe₄N. Según el diagrama, los límites de la fase γ' -Fe₄N son 5,7% y 6,1% de N en peso (19,52-20,63% atómico) y la fase ϵ -Fe₂₋₃N tiene como límite superior 33,33% atómico.

La estructura cristalina del nitruro γ' -Fe₄N, es cúbica centrada en las caras (fcc) y los átomos de nitrógeno ocupan solamente un cuarto de los sitios octaédricos, repartiéndose de forma que la energía de deformación de la red y la energía de repulsión entre los átomos de nitrógeno sean mínimas [45].

Por otro lado, el nitruro $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ tiene una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp), estando los intersticios de esta estructura distribuidos en capas perpendiculares al eje c (vertical) [45].

La formación de la capa de compuestos está estrictamente relacionada con la temperatura, tiempo y potencial de nitruración [28] y con los elementos de aleación. Por otro lado, hay que resaltar que su formación es dinámica, es decir, los compuestos son formados al mismo tiempo que otros son disociados por el bombardeo iónico [36].

Existen diversas investigaciones con respecto a ductilidad, desgaste, fricción, etc., que han demostrado que la eficiencia de la capa de compuestos depende fundamentalmente de tres factores: composición, homogeneidad y espesor.

2.2.3.2. Propiedades de la capa blanca

Hay muchos estudios que demuestran que la capa blanca es propensa a descascarillarse cuando la pieza está en servicio [46]. Pero si se mantiene en buenas condiciones, la capa presenta buenas propiedades frente a la corrosión y la fricción.

Las propiedades mecánicas de la capa dependen de su composición, homogeneidad y espesor. Las capas de compuestos monofásicas (fase ϵ ó γ'), poseen propiedades mecánicas superiores a las bifásicas. Las capas bifásicas presentan elevada fragilidad, debido a la existencia de tensiones residuales en las regiones de transición de una estructura a otra (fcc a hcp), cuando la pieza es sometida a sollicitaciones mecánicas [28]. Por tanto, se debe realizar un control meticuloso en las condiciones del proceso para favorecer la formación de una capa de compuestos monofásica.

También es importante generar un espesor de capa adecuado ya que, la ductilidad de la capa blanca depende de su espesor, descendiendo dicha propiedad a medida que aumenta el mismo [28].

De lo visto anteriormente, se puede deducir que las mejores propiedades de capa se obtendrán cuando esta sea monofásica y posea el espesor mínimo adecuado para los requerimientos de servicio.

2.2.3.2.1. Control del espesor de la capa blanca

Existen evidencias de que el crecimiento de los nitruros de hierro en la superficie está dominado por la difusión del nitrógeno a través de la capa blanca en dirección hacia el

núcleo. Por ello, el crecimiento de la capa de compuestos debería seguir la ley parabólica de crecimiento para procesos controlados por difusión que se muestra a continuación:

$$X^2 = K t \qquad \text{ec. (3/2)}$$

donde X es el espesor de la capa de compuestos, t es el tiempo de difusión y K es una constante que depende del coeficiente de difusión del nitrógeno atómico en la fase nitrurada, el rango de homogeneidad de la fase nitrurada y de la temperatura de nitruración. Esto último ha sido demostrado para el caso de la nitruración gaseosa [47]. Sin embargo, en la capa blanca producida durante la nitruración iónica se han observado desviaciones respecto a la ley de crecimiento parabólico [46].

Parece ser que la fase γ' no excede los 8-10 μm de espesor aunque se niture iónicamente

por un tiempo elevado [28]. En la Figura 15/2 [46] se muestra el espesor de la capa blanca monofásica en función del tiempo de nitruración a varias temperaturas de proceso [46].

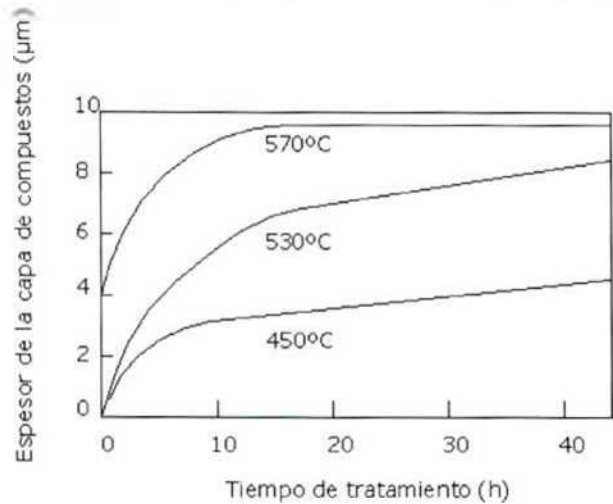


Fig.15/2. Espesor capa blanca monofásica vs. tiempo de nitruración para diferentes T [°C]

En la Figura se observa que durante las primeras horas de tratamiento la capa aumenta el espesor con el tiempo y una vez que el espesor alcanza un valor límite, permanece constante en el tiempo.

B. Edenhofer [28] atribuye la delgadez de la capa blanca a la homogeneidad de la fase γ' y Marciniak [47] añade que posiblemente también se deba al efecto del *sputtering*.

De la observación de la Figura 15/2 podemos concluir que el espesor de la capa blanca se incrementa con la temperatura.

También la capa de compuestos crece si se incrementa el potencial de nitruración. Esto es debido a que la concentración de nitrógeno en la interfaz capa/sustrato es constante con la temperatura, así que el gradiente de concentración de nitrógeno a través de la capa es proporcional a la concentración de nitrógeno en la superficie [46].

Resumiendo, el crecimiento de la capa nitrurada está determinado por el tiempo, temperatura y potencial de nitruración, así como también del material y la tasa de sputtering. Modificando estas variables, se pueden obtener capas nitruradas con estructuras diferentes. De igual modo, la relación entre el espesor de la capa de compuestos δ_c y de la zona de difusión δ_d , (δ_c/δ_d), tanto como la relación de fases presentes en la capa de compuestos (ϵ y γ') pueden ser modificadas para mejorar las propiedades metalúrgicas de la capa [47].

Para condiciones fijas de proceso (material, tiempo y temperatura) existe un potencial de nitruración (razón N_2 / H_2), llamado potencial crítico, por debajo del cuál no se formará la capa de compuestos [5]. También es posible evitar la formación de la capa de compuestos mediante el aumento de la tasa de *sputtering* o mediante el empleo de una mezcla de gases pobre en nitrógeno (menor del 10%) otra posibilidad es eliminarla luego de haberse formado por sputtering [48].

2.2.3.2.2. Control de la composición de la capa blanca

La composición de la capa blanca depende principalmente de la composición del gas de la atmósfera de nitruración, de la temperatura de proceso y del material a ser nitrurado.

En sus estudios, Edenhofer [28] descubrió que usando atmósferas de mezclas gaseosas libres de carbono no se formaba fase ϵ en la superficie. La presencia de carbono en la atmósfera de nitruración impide la formación de fase γ' -Fe₄N y estabiliza las fases ϵ -Fe₂₋₃N y Fe₃N [29,49]. El crecimiento de la fase ϵ en una atmósfera que contiene carbono se puede explicar por la disminución del campo de fase γ' en el diagrama ternario Fe-C-N (Fig.14/2) a medida que aumenta el contenido de carbono. Esto es debido a que la fase ϵ disuelve una cantidad mayor de carbono que la fase γ' [46]. Además, si se supera un cierto porcentaje de carbono, comienza la formación de Fe₃N [28]. Esta capa blanca, es muy frágil y generalmente se desprende como ocurre con la formada por la poli-fase $\epsilon + \gamma'$.

También el contenido de carbono en el material a nitrurar influye en la composición de la capa blanca, ya que facilita la formación de nitruros ϵ [28,49].

2.2.3.3. Zona de difusión

Debido a la difusión del nitrógeno dentro del material ocurren diversas reacciones, como ser: precipitación de nitruros, saturación de la red de α -Fe, generación de tensiones y

redistribución del carbono. En el caso del α -Fe, dependiendo de la velocidad de enfriamiento y el tiempo de envejecimiento a temperatura ambiente, el nitrógeno se puede encontrar de forma intersticial en ferrita o como nitruro metaestable α'' -Fe₁₆N₂ y/o estable Fe₄N.

El desarrollo de la zona de difusión está totalmente controlado por la ley de difusión de Fick, que tiene la siguiente expresión [50]:

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{ec. (5/2)}$$

donde J_x es el flujo de la especie que se difunde en la dirección x debido a un gradiente de concentración $\partial c / \partial x$, y D es el coeficiente de difusión o difusividad.

La profundidad y la dureza de la zona de difusión dependen del contenido de elementos aleantes y del tiempo a la temperatura de nitruración.

Por otro lado el aumento de la cantidad de carbono en el acero, como se señaló anteriormente, facilita la formación de fase ϵ , que disminuye la profundidad de la capa de difusión.

La zona de difusión es perfectamente determinable mediante un perfil de microdureza, ya que la dureza del material en cada punto está directamente relacionada con la cantidad de nitrógeno que el mismo posee. Asimismo, la dureza de la zona de difusión aumenta cuando el contenido de aleantes aumenta, debido a la precipitación de nitruros de estos elementos (por ejemplo: CrN, AlN, etc.).

2.2.4. Cinética de la Nitruración

2.2.4.1. Desarrollo de la capa nitrurada

La capa nitrurada puede estar formada por dos zonas: la capa blanca y la zona de difusión, o por la última solamente.

Durante la nitruración, se difunden átomos de nitrógeno a través de la capa blanca hacia el interior de la muestra, formando la capa de difusión. Los componentes de acero normalmente se templean y revienen antes de nitrurar, con una temperatura de revenido mayor que la temperatura de nitruración.

Por otro lado, durante el proceso, algunos átomos de nitrógeno quedarán en la estructura de la ferrita como soluto o formando nitruros con elementos de aleación precipitados dentro de la capa nitrurada. Esto ocurre cuando el producto de solubilidad de la concentración de nitrógeno en la capa y el contenido de elementos de aleación excede el valor de equilibrio [51]. Se sabe que el endurecimiento que se produce por solución sólida no puede explicar el valor del endurecimiento alcanzado por la nitruración; el mecanismo que más contribuye es la precipitación de nitruros de elementos aleantes en la capa nitrurada [46]. Entonces, el desarrollo de la capa nitrurada implica la difusión de átomos de nitrógeno y la precipitación de nitruros de elementos aleantes, siendo estos dos procesos los que determinan el perfil de dureza de la capa.

La Figura 16/2 muestra un perfil de dureza típico en un acero con cromo nitrurado [51], donde Δx es la profundidad de la interfaz y ξ es la profundidad total de la capa.

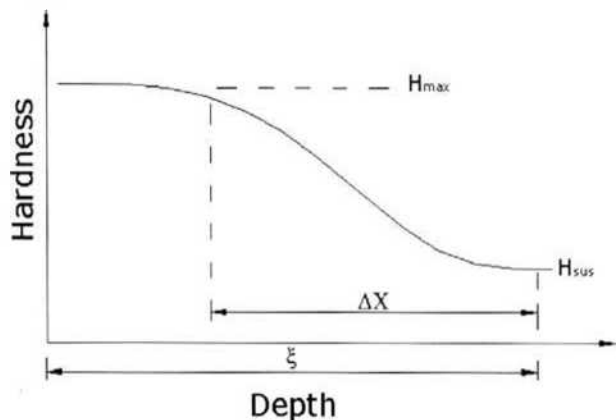


Fig.16/2. Perfil típico de dureza de un acero al cromo nitrurado

La difusividad de la interfaz ($\Delta x/\xi$) es función del contenido de elementos aleantes en el acero y de la temperatura y tiempo de nitruración. Jack [52] indica que la difusividad de la interfaz puede ser expresada como:

$$\frac{\Delta x}{\xi} = \frac{K_s}{[N] \cdot [M]} \quad \text{ec. (6/2)}$$

donde [M] es la concentración de elementos aleantes, [N] es la concentración de nitrógeno en la superficie y K_s el producto de solubilidad.

La nitruración de aceros de alta aleación puede producir una dureza relativamente alta (aprox. 1000 HV) con una interfaz brusca, mientras que la nitruración de aceros de baja aleación produce una dureza baja con una interfaz difusa (Fig.19/2).

Además, la difusividad de la interfaz y la dureza de la capa nitrurada están influenciadas por el tipo de elementos aleantes. Si el acero posee elementos formadores de nitruros “fuertes”, tales como titanio o vanadio, se produce un gran endurecimiento con una interfaz abrupta, debido a la rápida formación de nitruros en el frente de nitruración [53]. En esta situación se obtiene la máxima dureza superficial al inicio de la nitruración y la profundidad de endurecimiento no es muy diferente a la profundidad de difusión del nitrógeno.

Por otro lado, si el acero sólo presenta elementos formadores de nitruros “débiles”, como el molibdeno, se produce una interfaz difusa [39] y el efecto de endurecimiento es relativamente bajo. En este caso, la precipitación estable de nitruros no ocurrirá hasta que no se alcance la sobresaturación y la respuesta frente a la nitruración será dominada por la tasa de precipitación [8].

2.2.4.2. Influencia de los elementos de aleación

Al nitrurar aceros aleados, se forman las fases $\gamma'-(\text{Fe, Me})_4\text{N}$ y $\epsilon-(\text{Fe, Me})_{2-3}(\text{N,C})$. Los elementos de transición W, Mo, Cr, Ti, V, diluidos en ferrita, aumentan la solubilidad del nitrógeno en la fase α , formando nitruros especiales MeN y Me_xN . La solubilidad máxima del N en ferrita no aleada constituye el 0,1% (en masa), al introducir 0,15 % de Zr, la solubilidad es de 0,15%, si el acero contiene 15% de Cr la solubilidad pasa a 1,9% y con 10% de Vanadio pasa al 3,0%; el Al y el Si no varían la solubilidad.

El contenido de los elementos aleantes, el tiempo y temperatura de tratamiento determinan la profundidad y la dureza de la zona de difusión.

La profundidad de la capa nitrurada disminuye con el incremento de los elementos aleantes (Fig.17/2). El Al y el Ti son los que tienen el mayor efecto en la dureza y la influencia más fuerte en demorar la difusión del nitrógeno en el acero (Fig.18/2).

La razón para este efecto de inhibición de los elementos de aleación, es que ellos enlazan el nitrógeno como nitruros. El C también tiene un fuerte efecto de inhibición en la difusión de N.

En presencia de elementos de aleación como el cromo o el aluminio que tienen gran afinidad por el nitrógeno, nitruros tales como CrN o AlN son formados durante el tratamiento.

La dureza de la zona de difusión aumenta cuando el contenido de aleantes aumenta debido a la precipitación de nitruros de elementos aleados.

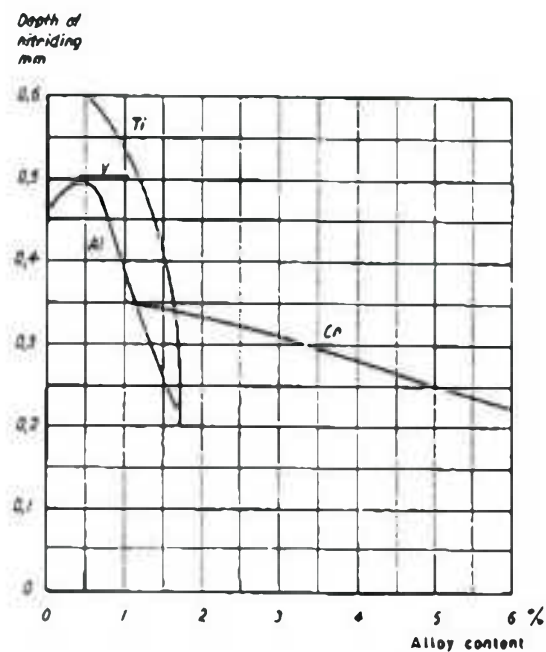


Fig.17/2. Influencia de los elementos de aleación en la profundidad de la capa nitrurada medida a 400 HV.
Nitruración gaseosa por 8 h a 520 °C [23]

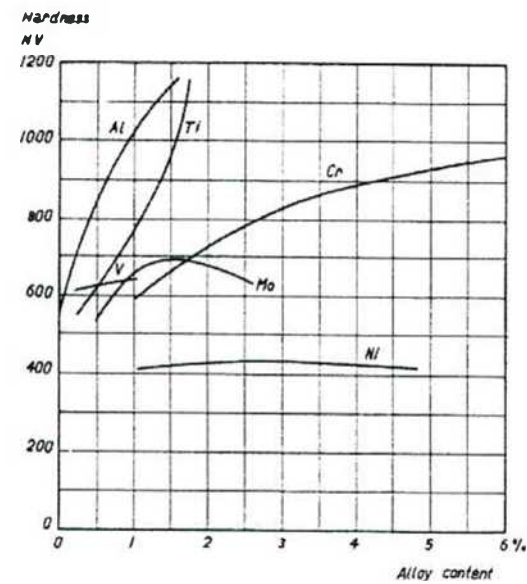


Fig.18/2. Influencia de los elementos de aleación en la dureza después del nitrurado. Aleación base: 0,35 % C, 0,30 % Si, 0,70 % Mn [23]

2.2.4.3. Velocidad de nitruración

El modelo más usado para la nitruración de aceros de alta aleación, es el denominado "Modelo de oxidación interna", propuesto por Meijering [54].

La nitruración se considera como una nitruración interna análoga a la oxidación interna [46,53]. El modelo de "oxidación interna" está basado en las siguientes suposiciones [51]:

- ◊ La difusión de los elementos aleantes sustitucionales puede ser despreciada, es decir, la velocidad de nitruración está controlada solamente por la difusión del nitrógeno.
- ◊ Todos los elementos aleantes en la región de la interfaz, capa nitrurada/sustrato reaccionan con el nitrógeno antes de que se mueva el frente de nitruración, es decir se produce un perfil de dureza con una interfaz abrupta.
- ◊ El producto de solubilidad ($K_s = \text{"concentración de N"} \times \text{"Concentración de elementos aleantes"}$), para la precipitación homogénea de nitruros aleados es despreciable.
- ◊ La concentración de nitrógeno en la superficie del acero es constante durante la nitruración.

Teniendo en cuenta los puntos anteriores del modelo se obtiene la siguiente ec. (7/2) [3]:

$$\xi^2 = \frac{2[N]}{r[M]} \cdot D \cdot t \quad \text{ec. (7/2)}$$

donde ξ es la profundidad de la capa nitrurada (capa blanca + zona de difusión), $[N]$ es la concentración de nitrógeno en la superficie, r es la relación de N respecto al metal en la fase de nitruros, D es el coeficiente de difusión de nitrógeno en la ferrita, t es el tiempo de nitruración y $[M]$ es la concentración inicial de elementos aleantes (% atómico).

La ecuación anterior, indica que la velocidad de nitruración está determinada por la temperatura de nitruración, la concentración de nitrógeno en la superficie y el contenido de

elementos aleantes. La profundidad de la capa nitrurada aumenta cuando aumenta la temperatura, ya que la difusión del nitrógeno en α -Fe también aumenta con la temperatura. Esta ecuación es aplicable a aceros aleados (% elementos de aleación > 5%) con elementos formadores de nitruros. La profundidad de endurecimiento no es muy diferente a la profundidad de difusión de nitrógeno (Fig.17/2).

También, es importante tener en cuenta la influencia del potencial de nitruración en la formación y crecimiento de la capa nitrurada. Cuando el potencial de nitruración está por debajo del valor de umbral, la capa nitrurada se incrementa con el potencial de nitruración. Sin embargo, si la capa de compuestos está formada en la superficie, la velocidad de nitruración es controlada por la concentración de nitrógeno en α -Fe en equilibrio con la fase nitrurada. Un nuevo incremento en el potencial de nitruración por sobre el valor de umbral no producirá un incremento en la velocidad de nitruración, ya que la concentración de N en α -Fe en equilibrio en la fase nitrurada formada en la superficie permanece constante [55].

Para los aceros de baja aleación, no es válido el modelo de oxidación interna expuesto anteriormente. La precipitación de nitruros ocurre dentro de la zona de difusión, atrás del frente de nitruración. Así, la profundidad de endurecimiento es más superficial que la profundidad de difusión, ya que el endurecimiento es principalmente generado por la precipitación de nitruros (Fig.19/2).

Un modelo matemático que se ajusta al comportamiento de los aceros de baja aleación ante la nitruración, fue descrito por Y. Sun y T. Bell (1997) [7] y considera simultáneamente:

La difusión del nitrógeno en ferrita, la precipitación de los nitruros de los elementos aleantes en la zona de difusión y el desarrollo de la capa de fase γ' -Fe₄N en la superficie del acero

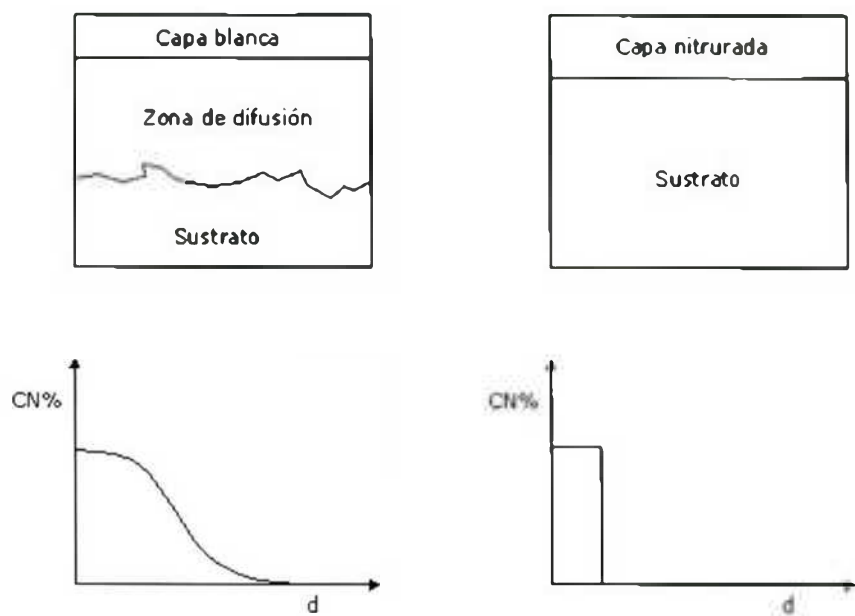


Fig.19/2. Comportamiento ante la nitruración de: (a) Aceros de baja aleación, (b) Aceros de alta aleación [CN %: concentración de N, d: distancia desde superficie]

2.2.5. *Ventajas de la nitruración iónica*

- Reducción del tiempo de tratamiento de nitruración, debido al mecanismo diferente de difusión en la superficie [26]. Por ejemplo, la duración del proceso de nitruración gaseosa de aproximadamente 60 h y se reduce en aproximadamente 45 h con la nitruración iónica.
- El bombardeo iónico introduce vacancias e imperfecciones en la red, lo que acelera el proceso de difusión, además de una alta concentración de nitrógeno en la superficie [26,27].
- Baja temperatura de proceso, a partir de 350 °C [27,41].
- Cambios volumétricos y distorsiones mínimas [26,27].
- Control de la composición y espesor de la capa blanca [41].
- Permite obtener una capa de difusión de composición y estructuras regulables [26].
- Uniformidad de las capas nitruradas independientemente de la distancia entre los dos electrodos, ya que el plasma es constante en toda la superficie [36].
- Permite eliminar, mediante limpieza iónica, las películas pasivas que poseen algunos materiales (aceros resistentes a la corrosión, al calor y de envejecimiento martensíticos [26], así como titanio y aluminio) permitiendo la difusión de nitrógeno.

Es decir, evita el tratamiento suplementario de depasivación que es necesario en los otros tipos de nitruración [26].

- No es necesario recubrir con cobre o estaño las zonas de la pieza que no se desean nitrurar, sino que se usan máscaras de acero al carbono de al menos 1 mm de espesor sobre dichas partes de la pieza. Es decir, permite fácilmente la nitruración de partes selectivas de la pieza [36].
- Posibilidad de inhibir la formación de la capa blanca o eliminarla mediante de-nitruración, usando una atmósfera adecuada (mezcla rica en hidrógeno) [36] o mediante *sputtering* [56].
- No produce gases tóxicos, riesgos de explosión o contaminación. Responde a los requerimientos de defensa del medio circundante.
- Posee gran rendimiento económico: eleva el coeficiente de aprovechamiento de la energía eléctrica, también reduce consumo de gases [26].
- La manutención del equipo de nitruración iónica es menos costosa que la de un equipo de nitruración convencional [57].

2.2.6. Limitaciones de la nitruración iónica

Algunas de las limitaciones que poseían los primeros equipos de nitruración iónica eran:

- a) el efecto de cátodo hueco y,
- b) sobrecalentamiento en las partes de la pieza con una razón área superficial/volumen (A/V) mayor.

El efecto de cátodo hueco ocurre en piezas de geometría compleja. El mismo se genera por el aumento de la densidad de plasma en algunas regiones que poseen pequeños agujeros o cavidades, lo cuál conlleva a un aumento de la concentración de electrones secundarios en la región, es decir, un calentamiento mayor de esa área.

Otra de las limitaciones está asociada a la posibilidad de producirse algún sobrecalentamiento en las partes de la pieza con una razón área superficial/volumen (A/V) mayor.

En partes de las piezas de geometrías complejas, tales como agujeros, aristas, cantos, puntas, contaminantes absorbidos, etc., habrá una concentración de plasma y por tanto un

aumento de la densidad de corriente, por tanto habrá una apertura de arco. Cuando el arco está abierto disminuye el potencial por debajo de la tensión de ruptura, y entonces el arco se extingue.

Estas dos limitaciones han sido solucionadas en los nuevos equipos de nitruración por plasma, los cuales poseen fuentes DC-pulsadas y calefactores auxiliares.

Por otro lado se debe tener en cuenta que existe un diámetro límite, por debajo del cuál no penetrará el plasma.

Los parámetros de proceso no son totalmente independientes, es decir, existe un compromiso entre la tasa de calentamiento y la presión, temperatura y densidad de corriente [31].

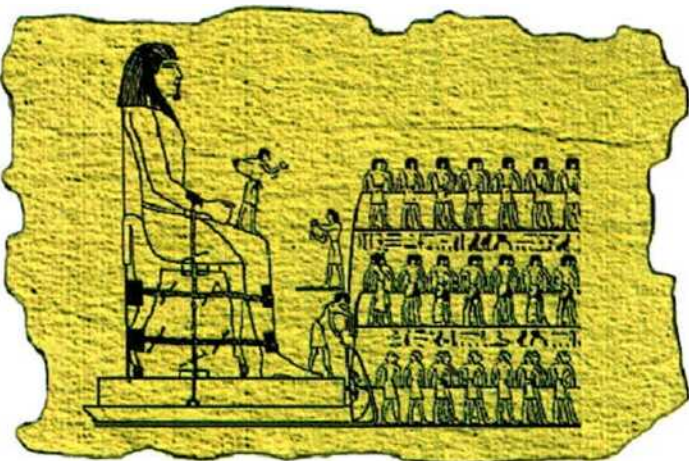
2.3. Tribología

2.3.1 Introducción

TTRIBOLOGÍA (fricción, lubricación, y desgaste) es la ciencia de las superficies que interactúan en movimiento relativo.

El término tribología proviene del griego “tribos”, que significa frotar o rozar (*to rub*). Si bien este término puede no ser familiar para muchos, su significado fue claramente transmitido desde viejos escritos. Una pintura Egipcia de 1880 a.C., describe a trabajadores arrastrando un trineo con una estatua pesada. Un trabajador derrama un líquido lubricante sobre el piso justo antes de que el trineo pase para minimizar el trabajo requerido. Esta pintura describe los conocimientos de fricción que ellos poseían.

Sin embargo, los estudios científicos de la dinámica de movimiento y fenómenos de



fricción acontecieron mucho después que aquellas primeras aplicaciones. Comenzando con *Galileo*, quien realizó un gran avance en el entendimiento del movimiento, cuando descubrió el “principio de inercia”. La siguiente etapa en el desarrollo científico de la

dinámica fue hecha por *Newton*, quien formuló las leyes de la mecánica clásica. Suplementariamente a las leyes de *Galileo* y *Newton*, *Amontons* en 1699 y *Coulomb* en 1785 formularon algunas reglas de fricción en sólidos basadas en experimentos. *Coulomb* desarrolló un equipo de medición especial llamado “tribómetro”. A partir de entonces se suceden numerosos estudios con el objeto de comprender a un nivel macroscópico los fenómenos tribológicos. Sin embargo, hoy en día la tolerancia de muchos componentes, requiere estudios a escala microscópica y en ciertos casos a escala atómica. Cuando necesitamos fabricar componentes precisos, podemos obtener un gran beneficio si comprendemos a escala atómica o microscópica, que sucede cuando las superficies interactúan.

Desde su definición en 1966, el término **"tribología"** ha sido ampliamente revisado como un nuevo concepto general, que involucra todos los aspectos de transmisión y disipación de energía y materiales en equipamientos mecánicos, incluyendo varios tópicos: fricción, desgaste, lubricación y campos relacionados de ciencia y tecnología.

Con el objeto de caracterizar el significado de tribología, a continuación se enfatizan tres puntos [58]:

(1) El aspecto económico de la tribología

Ha sido estimado que el 30% de la energía generada en las industrias del mundo es consumida en procesos de fricción. Esto claramente indica la importancia de la conservación de la energía y los materiales.

(2) El aspecto científico de la tribología

Es conocido que todos los procesos macroscópicos en la naturaleza son irreversibles. La ciencia en su teoría "pura" ha omitido ampliamente esta irreversibilidad ya que las leyes de procesos ideales fueron mucho más sencillas de desarrollar. La tribología debería investigar en detalle los procesos irreversibles de mecánica y explicar los complejos efectos de disipación de energía y materiales.

(3) El aspecto multidisciplinario de la tribología

Desde que la tribología fuera definida como "ciencia y tecnología de superficies que interactúan en movimiento relativo", se incluye no solo el trabajo de físicos, químicos y científicos en materiales interesados en las propiedades de los materiales, sino también el trabajo de ingenieros que empleen "superficies que interactúen" para la transmisión de movimiento, fuerzas, trabajo, etc., en varios tipos de maquinarias. Por lo tanto, la tribología está conectada con varios tipos de ciencia y tecnología, como la física, química, ciencia de materiales, ingeniería mecánica, ingeniería de lubricación, etc.

2.3.2. Mecanismos de desgaste

2.3.2.1. Introducción

Hasta el momento no existe un acuerdo completo y adecuado para la definición de desgaste, pero la siguiente ha sido ampliamente aceptada: "Desgaste es la remoción de material de superficies en movimiento por procesos mecánicos y/o químicos".

Desgaste y fricción no son propiedades intrínsecas del material, sí son características del "sistema de ingeniería". No hay una relación simple y universal entre fricción y desgaste, frecuentemente grandes cambios en el desgaste resultarán de pequeños cambios en fricción. Si bien en algunas situaciones hay solamente un mecanismo que controla la velocidad de desgaste del sistema, pueden existir varios mecanismos de desgaste actuando simultáneamente. La identificación de los mecanismos intervinientes es de primordial importancia en tribología.

Una vez identificada la existencia del tribo-mecanismo, se puede realizar la selección de los materiales y tratamientos disponibles para combatir el desgaste y la fricción.

Los efectos tribológicos tales como la fricción y los procesos de desgaste general, están gobernados por dos tipos de parámetros:

(1) propiedades de superficie

(2) propiedades de volumen de los cuerpos en contacto

Las propiedades de superficie consisten en la naturaleza, espesor y composición del medio lubricante, la presencia de contaminantes y películas superficiales, las energías de superficie e interfacial y la rugosidad o textura de las superficies en contacto, además de la compatibilidad de los sólidos en contacto.

Las propiedades de volumen incluyen la estructura del material, la tendencia a la difusión en el sólido, la energía de falla de apilamiento y quizás la más importante de todas, las propiedades mecánicas de los sólidos en contacto.

Existen diversas maneras de modificar la tasa de desgaste de materiales para ingeniería. Un método es simplemente asegurar una adecuada lubricación de las superficies en contacto durante la operación [59]. Sin embargo y en la práctica, hay muchas situaciones donde no

puede ser alcanzada una buena lubricación. En estos casos, la modificación de las superficies se vuelve importante. Estas técnicas de modificación pueden producir en la superficie una película o zona modificada, delgada, dura, de baja fricción y resistente al desgaste sin afectar las propiedades del núcleo del componente.

En esta sección se revisan varios procesos de desgaste, que se consideran de suma importancia para el trabajo de tesis.

2.3.2. Desgaste abrasivo

El desgaste abrasivo es el encontrado con mayor frecuencia en la industria [60]. Cuando partículas duras penetran en una superficie y desplazan material en la forma de astillas alargadas o virutas, decimos que ocurre abrasión. Se produce la destrucción de la superficie por corte, rayado, y una simple o repetida deformación plástica [61]. En el comienzo de la abrasión, una partícula abrasiva penetra en la superficie. El grado de penetración está dado por [60]: W/HV , donde W es la carga aplicada en la partícula y HV es la dureza de la superficie que está siendo desgastada. A medida que se va produciendo el deslizamiento, la partícula cepilla o ranura la superficie produciendo un surco de longitud L , y el material originalmente en el surco se remueve como *wear debris*. En este caso el volumen de desgaste está dado por:

$$V = W A L (HV)^{-1} \quad \text{ec. (8/2)}$$

donde V es el volumen de desgaste y A es la sección del surco.

La ecuación (8/2) indica que la tasa de desgaste abrasivo es directamente proporcional a la carga aplicada e inversamente proporcional a la dureza del material que se está desgastando. Incrementar la dureza de la superficie por medio de un tratamiento térmico y/o de superficie es probablemente la mejor manera de reducir el desgaste abrasivo. La tasa de desgaste abrasivo también depende de la dureza y la geometría de las partículas abrasivas [62,63].

Si se desea producir abrasión de una determinada superficie, se debe tener en cuenta que la dureza de la partícula debe ser mayor que la del material a desgastar. Además, la partícula debe tener ángulos agudos, y el ángulo de ataque que genera la partícula con la superficie

no debe exceder un valor crítico. Este ángulo varía con el material a desgastar y está determinado por el coeficiente de fricción [60,63].

2.3.3. Desgaste adhesivo

2.3.3.1. Principios básicos

Cuando dos superficies limpias se ponen en contacto, ocurre adhesión intermetálica (soldadura en frío). La resistencia de la unión está determinada por la estructura de la superficie como también por la solubilidad de los dos metales en contacto [64]. Las superficies limpias incrementan la resistencia de la unión adhesiva mientras que películas en la superficie pueden prevenir efectivamente la adhesión. La tendencia a la adhesión es mínima para metales con solubilidad cercana a nula [65].

Cuando dos superficies en contacto experimentan un movimiento relativo, ocurre la rotura en la unión o dentro del material original, dependiendo de cual es el más débil [64,66]. Una vez producida la rotura en el material más débil, un fragmento del mismo se adherirá al cuerpo más duro, produciendo una transferencia de material. Por lo tanto, ocurre una pérdida de material desde las superficies en contacto ocurrida por la remoción de los fragmentos transferidos como *wear debris* [59].

Sin embargo, si la resistencia de la unión es relativamente baja, la ruptura toma lugar en la unión y la pérdida de material durante el proceso de desgaste es minimizada.

2.3.3.2. Transferencia de metal y formación de partículas de desgaste

La transferencia de metal durante el proceso de desgaste, fue objeto de muchas investigaciones [59,67,68]. Los resultados de algunas de estas investigaciones pueden ser resumidos de la siguiente manera [67,70]:

- (a) La tasa de transferencia de equilibrio desde el cuerpo blando al duro es igual a la tasa de desgaste del cuerpo blando.
- (b) Las partículas de desgaste (*wear debris*) son formadas enteramente a partir de la capa transferida a la superficie dura.

- (c) Los remiendos o parches (patches) de capa transferida son generalmente más grandes que las partículas individuales transferidas, de esta forma se produce una aglomeración de partículas en la superficie de contacto.
- (d) Los *wear debris* son también más grandes que las partículas individuales transferidas.
- (e) Las partículas transferidas son típicamente del mismo tamaño que el área real de contacto estimada, sugiriendo que cuando ocurre transferencia solamente unos pocos puntos de contacto están comprendidos.
- (f) Incrementando la carga aplicada se incrementa el área de transferencia y el *debris flakes* (escama, laminilla).

En los materiales recientemente transferidos se observan estructuras laminares [70]. Hay evidencia de que los filmes transferidos son desarrollados por acumulación y mezclado, o combinado de elementos más pequeños [67].

Las películas transferidas crecen gradualmente, una vez que se alcanza el tamaño crítico, ellas son removidas desde la superficie y generan *wear debris*. La formación de *wear debris* puede ocurrir como un resultado de cambios químicos dentro del film transferido o del crecimiento de la energía elástica en el filme [59].

2.3.3.3. Ley de desgaste adhesivo

Es evidente que el desgaste adhesivo es dominado por el proceso de transferencia de material y la remoción de material transferido. El proceso está dominado por las propiedades y resistencia de la adhesión de las uniones. La resistencia de las uniones está gobernada por las condiciones de deslizamiento. Archard propuso que la tasa de desgaste adhesivo, W , puede ser expresada por la siguiente ecuación [71]:

$$W = K N / P \quad \text{ec. (9/2)}$$

Donde N es la carga normal aplicada, P es la dureza del material más blando de los dos cuerpos en contacto y K es el coeficiente de desgaste que está relacionado con la posibilidad de la generación de *wear debris* desde cada contacto.

De aquí se deduce que,

- (a) la magnitud de desgaste es inversamente proporcional a la dureza de la superficie a desgastar.
- (b) La magnitud de desgaste es generalmente directamente proporcional a la carga aplicada.
- (c) La magnitud de desgaste es independiente de la velocidad de deslizamiento.
- (d) La magnitud de desgaste es independiente del área de contacto aparente.

Los puntos (a), (b) y (d) han sido confirmados por muchos investigadores. Sin embargo existen inconsistencias en el punto (c). Esto es debido al aumento de la temperatura generado por fricción, en el comportamiento frente al desgaste.

2.3.3.4. Desgaste severo (*severe*) y desgaste moderado (*mild*)

Welsh [72] investigó sistemáticamente la influencia de las condiciones de deslizamiento y las propiedades de los materiales en el desgaste por deslizamiento de aceros al carbono. Encontró que la tasa de desgaste de los aceros al carbono aumenta varios órdenes de magnitud, o los disminuye, para algunas combinaciones críticas de carga aplicada y velocidad de deslizamiento. En la etapa de baja tasa de desgaste (*mild wear*), las marcas de desgaste muestran una apariencia oxidada y el *wear debris* está compuesto principalmente por partículas oxidadas. Mientras que en la etapa de tasa de desgaste alta (*severe wear*), las marcas de desgaste muestran una apariencia brillante y rugosa y los *wear debris* tienen aspecto metálico.

Se conoce que para cada cuerpo que se esté deslizando a una velocidad constante, debe existir un valor crítico de carga para pasar de desgaste *severe* a *mild* o viceversa, o para una carga constante debe existir algún valor crítico de velocidad para que ocurra el mismo cambio [72,73].

La Fig.20/2 muestra la tasa de desgaste vs. carga aplicada para un acero al carbono, (0,5% C) la curva fue determinada mediante un ensayo *pin-on-ring* a una velocidad de deslizamiento de 100 cm/s. Hay dos cargas críticas (T1 y T2) en las que ocurre el cambio.

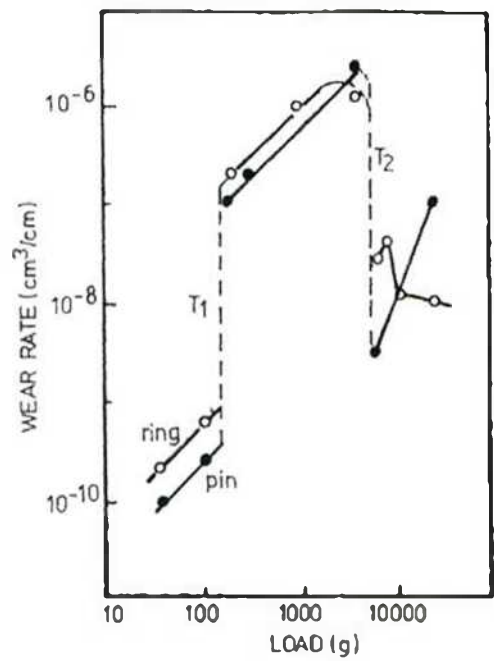


Fig.20/2. Tasa de desgaste vs. carga aplicada para un acero. Velocidad de deslizamiento: 100 cm/s [60]

Debajo de T1, solamente ocurre desgaste moderado. Cuando la carga alcanza el valor T1, la tasa de desgaste se incrementa abruptamente por más de tres órdenes de magnitud y ocurre desgaste en modo severo. Si la carga es nuevamente incrementada, encima de T2, la tasa de desgaste vuelve a disminuir abruptamente y ocurre nuevamente desgaste en modo moderado. Las cargas críticas T1 y T2 son función de la velocidad de deslizamiento (Fig.21/2); un pequeño incremento en la velocidad de deslizamiento desplaza a T1 y T2 a valores menores.

Una explicación detallada de las transiciones de velocidad de desgaste fue propuesta por varios investigadores [72,74,75]. Las transiciones ocurren como resultado de cambios en los mecanismos de desgaste de un tipo a otro. Es sugerido que el desgaste en modo *mild* está asociado con la oxidación de la superficie y la transformación de fase inducida por el calentamiento por fricción, y el desgaste *severe* está asociado con la formación de una fuerte adhesión y severa deformación plástica de las superficies en contacto.

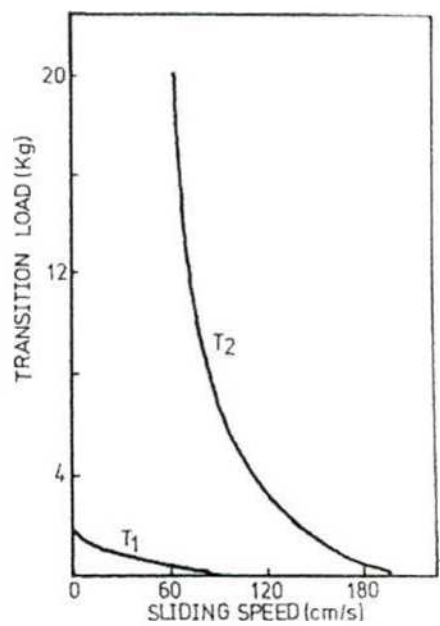


Fig. 21/2. Cambio de carga de transición con la velocidad de deslizamiento para un acero con 0,52% C [60]

2.3.4. Desgaste oxidativo

2.3.4.1. Efecto de la oxidación en el deslizamiento

Como se expuso anteriormente, el desgaste en modo moderado está asociado con la oxidación de las superficies en contacto. Este hecho fue observado por muchos investigadores [76-78]. Claramente, bajo condiciones apropiadas, la oxidación es parte del proceso de desgaste [78]. La formación de un óxido en las superficies, deslizantes previene el contacto metálico de las superficies, de esta forma se evita la formación de una fuerte adhesión. Con el objeto de minimizar el desgaste, es necesario que los óxidos y el sustrato posean las siguientes propiedades [79]:

- (a) La película debe ser formada para proteger el contacto metálico;
- (b) La película debe ser adherente;
- (c) La película debe tener un valor menor de resistencia al corte, para que la ruptura ocurra en la película y no en el sustrato; y

- (d) El sustrato debe ser lo suficientemente duro para soportar el óxido formado, ya que óxidos duros en sustratos blandos se desintegran a bajas cargas.

El desgaste por oxidación es caracterizado por la apariencia oxidada de las huellas o pistas de desgaste y la generación de partículas oxidadas (*oxide wear debris*) [77]. Esto ocurre como resultado de la formación de óxidos en las superficies en contacto y la remoción de los mismos [79,80].

2.3.4.2. Crecimiento de la película de óxido

Bajo condiciones normales de crecimiento (sin tensiones), el crecimiento de la película de óxido sigue una ley parabólica [81]. Sin embargo no hay evidencia de que la oxidación durante el contacto de deslizamiento siga esta ley, ya que el comportamiento de oxidación está afectado por la acción del deslizamiento.

Es concebible que la oxidación se incremente durante el deslizamiento, ya que la temperatura de la superficie puede incrementarse rápidamente encima de la temperatura ambiente [82,83]. La temperatura "flash" en el punto de contacto puede estar por sobre los 1000 °C. Como la tasa de desgaste está dominada por la tasa de oxidación [78], aquellos factores que influyen en la temperatura también influirán en la velocidad de desgaste, tal como la velocidad de deslizamiento, la carga aplicada y el coeficiente de fricción.

La energía de activación para la oxidación es comunmente menor para condiciones de deslizamiento que para condiciones estáticas normales [84]. Probablemente, esto es, debido a la deformación plástica inducida por el contacto de deslizamiento. La capa superficial de los metales está activada químicamente durante la deformación plástica debido al incremento en la densidad de dislocaciones en la estructura, como también por la destrucción de una primitiva capa de óxido pasivante.

2.3.4.3. Falla de la película de óxido

Como resultado de las altas temperaturas en la superficie debidas al calentamiento por fricción y la baja energía de activación causada por la deformación plástica de las asperezas en contacto, la película de óxido crece, asegurando que las superficies en contacto estén prevenidas del contacto metálico.

Una vez que el óxido alcanza un espesor crítico, se descascarilla como partículas de desgaste.

Bajo condiciones normales (sin tensiones), la película de óxido puede fallar por [79]:

- (a) fisuramiento, cuando la tensión en el óxido excede un valor crítico, o
- (b) ampollamiento (blistering), cuando la resistencia a la adhesión de la interfase óxido/sustrato es excedida.

El espesor crítico de la película de óxido depende de la resistencia del óxido, la resistencia de la adhesión y el volumen relativo del óxido respecto al sustrato.

Cuando se trabaja en contacto de deslizamiento, la situación es mucho más complicada. El deslizamiento tiene los siguientes efectos en la formación de los *wear debris* (óxidos) [79]:

- (a) Se aplican tensiones tangenciales en el óxido por las fuerzas de fricción que son transmitidas a la interfaz;
- (b) Se producen rápidas fluctuaciones de temperatura por el calentamiento por fricción, el cual induce tensiones térmicas;
- (c) Se produce un movimiento gradual (creep) del sustrato que induce fisuras en la superficie.

Durante el proceso de desgaste por oxidación, la carga aplicada, la velocidad de deslizamiento, el coeficiente de fricción y dureza del sustrato ejercen gran influencia en la tasa de desgaste.

2.3.5. Desgaste por delaminación

La teoría de desgaste por delaminación fue introducida por Suh en 1973 con el objeto de explicar no solamente el desgaste en metales sino de materiales sólidos [85]. Desde entonces se han realizado diversos trabajos experimentales y teóricos, donde muchos de ellos fueron dirigidos por Suh y sus colaboradores [86,87].

La teoría está basada en el hecho que durante el proceso de desgaste las superficies en contacto están bajo una acción de carga (tensión) repetida, la cual puede llevar a la falla por fatiga del material. El desgaste por delaminación envuelve tres procesos: deformación plástica subsuperficial, nucleación y propagación de fisuras en la subsuperficie. A continuación se hace una descripción del proceso:

- (a) Cuando dos superficies deslizan una respecto a otra, las cargas normales y tangenciales se transmiten a través de los puntos en contacto por acciones adhesivas y arado (ploughing). Las asperezas en la superficie más blanda son fácilmente deformadas y fracturadas por la acción de carga repetida y se genera un relativo alisamiento de la superficie. Una vez que la superficie se alisa, el contacto no es más aspereza-aspereza, sino aspereza-plano.
- (b) La tracción de la superficie ejercida por las asperezas duras en la superficie blanda induce deformación plástica (plastic shear deformation) que se acumula con la carga repetida.
- (c) Como la deformación subsuperficial continúa, las fisuras se nuclean debajo de la superficie. La nucleación de fisuras muy cerca de la superficie no es favorecida debido al estado triaxial de tensiones de compresión, que existen debajo de la región de contacto.
- (d) Una vez presente, la nueva carga y deformación, causa que las fisuras se extiendan, propaguen y alineen con las vecinas. Las fisuras tienden a propagarse en forma paralela a la superficie, a una profundidad que depende de las propiedades del material y del coeficiente de fricción.
- (e) Cuando, en ciertas posiciones débiles, estas fisuras se cortan en la superficie, se producen láminas largas y delgadas "delaminado". El espesor de la lámina depende de la ubicación de la fisura crecida en la subsuperficie, la cual está controlada por la carga normal y tangencial en la superficie.

2.3.6. Tratamientos termoquímicos para combatir el desgaste

Los tratamientos de difusión son probablemente los más empleados para combatir el desgaste. Esta categoría de tratamientos involucra: carburización, carbonitruración, nitruración, nitrocarburización, boronizado, etc. Los tratamientos de difusión modifican la composición de la superficie y la microestructura, formándose una capa de difusión en la superficie y subsuperficie que posee diferentes propiedades a las del sustrato.

Los tratamientos de carburización, carbonitruración, boronización se realizan generalmente a temperaturas relativamente altas, 800–1000 °C. Sin embargo, los tratamientos ferríticos, tales como la nitruración y la nitrocarburización, se realizan a bajas temperaturas, generalmente inferiores a 570 °C, y por lo tanto, las distorsiones que los mismos generan son despreciables.

Consecuentemente, los tratamientos ferríticos termoquímicos encontraron una importante y creciente aplicación en situaciones donde se requiere incrementar la resistencia al desgaste. Se han realizado diversos estudios sobre el mejoramiento en la resistencia al desgaste de componentes de acero luego de tratamientos termoquímicos ferríticos [88]. Se conoce que la nitruración y la nitrocarburización pueden incrementar considerablemente la resistencia al desgaste adhesivo bajo condiciones de lubricación o en seco [83,89].

Un análisis y discusión de las principales recientes investigaciones sobre el comportamiento tribológico de los aceros AISI 4140 y AISI 410, sin nitrurar y nitrurados por plasma, se describe en la introducción de los Capítulos 4 y 5 respectivamente.

2.4. Corrosión

2.4.1. Aspectos electroquímicos de la corrosión [90-92]

La termodinámica, así como la cinética, puede ser empleada para representar una reacción de corrosión. La misma presenta una medida cuantitativa de la tendencia a ocurrir una reacción en una determinada dirección. Si una reacción de corrosión ocurre, así como cualquier otra reacción, es porque la energía total del sistema disminuye. Esta variación de energía libre (energía libre de Gibbs) ΔG está dada por:

$$\Delta G = G (\text{productos}) - G (\text{reactivos}) \quad \text{ec. (10/2)}$$

La termodinámica puede prever si las reacciones de corrosión pueden o no ocurrir, pero no puede dar información sobre la velocidad de reacción, ni sobre su mecanismo.

Los metales se encuentran en la naturaleza en forma combinada. Ellos son reducidos al estado metálico por la introducción de energía, y luego del proceso de reducción, ellos tienden nuevamente a volver al estado no metálico. Como ejemplo, podemos observar que el mineral de hierro se reduce a hierro que, a su vez, tiene una tendencia a volver al mineral.



La velocidad con que una reacción de corrosión ocurre depende de una serie de factores, especialmente, de la naturaleza y localización de la formación del producto de corrosión. Debido a estos otros factores, la termodinámica es incapaz de prever la velocidad con la cual ella va a ocurrir.

La corrosión electroquímica es un fenómeno que representa un deterioro de un metal o aleación como resultado de la exposición y reacción con su medio. En cualquier batería, existe una reacción anódica y una reacción catódica, donde los iones migran a través de un electrolito y una corriente fluye a través de un circuito externo. Una reacción anódica puede ser ilustrada como la pérdida de uno o más electrones de un átomo que se transforma en ión.



La formación de iones hierro es un proceso de oxidación, porque envuelve la pérdida de dos electrones y el estado de valencia del metal aumenta.

Los aceros inoxidable presentan muchas formas de corrosión. Ellos son atacados en las formas de corrosión por picado, corrosión intergranular, bajo tensiones, etc.

El picado (*pitting*) es una forma localizada de corrosión, en la cual áreas muy pequeñas son atacadas perforando el material en grandes profundidades, pudiendo penetrar el mismo completamente y causar la fuga de líquidos y/o gases. Las cavidades (*pits*) pueden ser una fuente propicia para el inicio de fisuras y así disminuir la resistencia del material. Este tipo de corrosión ocurre sobre todo en materiales que presentan la formación de una capa pasiva de óxido.

Para que ocurra el picado se necesita que el medio contenga ciertos aniones que suelen clasificarse como "agresivos". El anión que aparece con más frecuencia como causante del picado es el cloruro.

Otra forma de ataque localizado muy frecuente en aceros inoxidable, principalmente los austeníticos, es la corrosión intergranular.

La corrosión intergranular es una forma de corrosión localizada que ocurre por la disolución preferencial de las zonas correspondientes a los límites de grano. Es un fenómeno de mucha importancia debido al efecto que tiene sobre las propiedades mecánicas de un sistema, ya que con una cantidad relativamente pequeña de material atacado, se puede desintegrar totalmente una pieza.

Las diferencias en composición entre las regiones del borde de grano y los granos pueden ser responsables de diferentes potenciales de corrosión. Estas diferencias pueden ser resaltadas por la migración de impurezas y/o elementos de aleación hacia los bordes de grano. Con una mayor presencia de elementos de aleación, puede ocurrir precipitación de otras fases, principalmente carburos, provocando aún más alteraciones en los potenciales de corrosión de los bordes de grano. Esto hace que la fase precipitada sea anódica, en relación a la región empobrecida por la migración de los elementos de aleación, esta zona se corroe preferentemente y puede llevar a la formación de canales finos y/o fisuras.

El ataque intergranular se presenta en numerosos sistemas entre los que se destacan las aleaciones envejecibles de aluminio, aceros inoxidable, aleaciones base níquel, etc.

La *corrosión bajo tensión* es bastante común y representa grandes peligros, ya que ocurre bajo los efectos combinados de tensión estática y de corrosión. Este tipo de corrosión sucede sin presentar indicios macroscópicos, y desarrolla fisuras intergranulares o transgranulares sin ninguna evidencia de productos de corrosión. Generalmente, las fisuras no presentan deformación plástica macroscópica de los materiales y sus características son de una fractura frágil, además de una velocidad de propagación mucho más baja.

La composición del metal, la presencia de precipitados intermetálicos, la distribución de los precipitados, el tamaño de grano, la orientación de los granos, la interacción de las dislocaciones, la presencia de fases metaestables y las transformaciones de fases influyen en la formación de fisuras por corrosión bajo tensión.

En los aceros inoxidables, la corrosión bajo tensión aparece en las aleaciones austeníticas y ferríticas en cloruros y medios cáusticos en caliente. Los aceros martensíticos que presentan resistencia en los medios con cloruros son susceptibles a fisuras en medios ácidos débiles conteniendo sulfuros. En los aceros inoxidables austeníticos, las fisuras son preferentemente transgranulares y a veces intergranulares con precipitación de carburos. Los elementos de aleación presentes en los aceros inoxidables también influyen positivamente o negativamente en la ocurrencia de la fractura.

Como expresé anteriormente, la termodinámica predice una tendencia de que determinada corrosión ocurra, pero en la práctica, lo que más preocupa es la velocidad con la que ella puede suceder.

Existen metales que presentan una gran tendencia a corroerse (p.ej. aluminio), pero la corrosión se presenta con una velocidad baja, mientras que otros, cuya tendencia a corroerse es baja, presentan una velocidad de corrosión alta.

Muchos factores afectan las reacciones de corrosión y alteran las características de corrosión y las características de polarización. Estos cambios de equilibrio en el electrodo son analizados por medio del diagrama de potencial (E) x Corriente (i). Si la polarización ocurre en el ánodo, tenemos una corrosión que es controlada anódicamente, por otro lado, si una polarización ocurre en el cátodo, la velocidad es controlada catódicamente. Cuando la resistencia del electrolito es muy alta, tenemos una corriente muy baja que es incapaz de polarizar el ánodo o el cátodo. En estos casos, la reacción de corrosión es gobernada por la conductividad de la solución. Otra situación que es más probable sería la del ánodo y el cátodo con las mismas intensidades. En este caso, decimos tener un control mixto. El grado

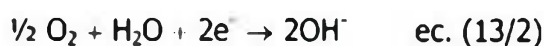
de polarización depende del metal, del electrolito y del área expuesta del electrodo que son factores importantes en la determinación de la velocidad de corrosión.

Las dos reacciones catódicas principales presentes en la corrosión acuosa son la reacción de evolución de hidrógeno y la reacción de reducción del oxígeno. Esto es porque en las soluciones acuosas existe oxígeno disuelto que favorece las dos reacciones. En las soluciones ácidas, la reacción de evolución de hidrógeno es más probable que ocurra siempre que exista mayor presencia de H^+ . En cambio, en las soluciones neutras y alcalinas, la evolución de hidrógeno raramente ocurre.

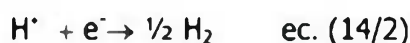
En el caso de que la evolución de H_2 ocurra, la misma estará de acuerdo con:



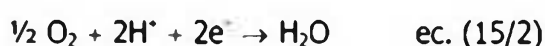
La reducción de oxígeno es la principal reacción de reducción catódica en soluciones neutras y alcalinas



Si la solución fuese ácida, la evolución de hidrógeno estará de acuerdo con



En soluciones neutras y alcalinas la reducción de oxígeno estará de acuerdo con



Los aceros inoxidable son definidos en la literatura como aleaciones ferrosas con porcentajes mínimos de cromo (~11% en peso) que le confieren una alta resistencia a la corrosión, debido a la formación de una película de Cr_2O_3 en su superficie, cuando se exponen al medio oxidante. Es esta capa de óxido la que le confiere al metal el fenómeno de pasivación. Otros metales, como el níquel, silicio, molibdeno, aluminio y cobre, además de presentar el fenómeno de pasivación, también contribuyen en un aumento en propiedades mecánicas. El molibdeno contribuye con el aumento de la pasividad y la consecuente mejora de la resistencia a la corrosión en ácidos sulfúricos sometidos a alta temperatura, alta presión y agua marina.

El fenómeno de pasivación puede ser definido como el que se da cuando un metal que se presenta con el comportamiento electroquímico transformado en un metal menos activo en determinados medios (p.ej.: cromo, níquel, molibdeno, titanio, aceros inoxidable y otros).

Una determinación de la susceptibilidad de un metal a sufrir corrosión puede ser realizada mediante un método electroquímico. Este método presenta resultados bastante satisfactorios cuando se emplean las curvas de polarización representando la transición activa-pasiva y transpasiva de los metales. La curva de polarización potencioestática es capaz de representar, con buena precisión, la densidad de corriente crítica y el potencial de pasivación. Ella es dividida en dos partes: región catódica y región anódica. En la región catódica, el material queda sometido a una polarización catódica, lo que evita el desgaste del material. La región anódica se presenta dividida en activa, pasiva y transpasiva.

La región activa, se caracteriza por la disolución del metal, lo que acarrea la transferencia de iones metálicos hacia el electrolito. La región pasiva se caracteriza por la formación de una película protectora que aísla al metal del electrolito permitiendo el pasaje de apenas una corriente por difusión.

En la fase pasiva, de la región anódica, la película está formada y se encuentra en equilibrio dinámico con la disolución del metal. Este equilibrio es mantenido hasta que un determinado potencial sea alcanzado, el que genera la disolución del filme y la disolución del metal se sobrepone. En esta región, la evolución del gas (O_2 , Cl_2) y/o la disolución del metal ocurren siempre. En el caso que la transpasividad ocurra a potenciales debajo de la evolución del oxígeno, se producirá mayormente la corrosión del metal.

Existen dos teorías que intentan explicar el mecanismo de pasivación: la teoría de la película de óxido y la teoría de adsorción.

Según la teoría de la película de óxido, el filme pasivo es una capa de productos de reacción, como óxidos que separan los reactivos y retardan la reacción. La teoría de adsorción dice que los metales pasivos son cubiertos por una película químicamente adsorbida de oxígeno o iones pasivantes. Los iones retiran moléculas de agua absorbidas que son necesarias para la disolución anódica, lo que proporciona el retardamiento de la reacción.

Una solución acuosa de ácido sulfúrico, y por lo tanto libre de cloruros, tiene el inicio de la región transpasiva en el comienzo de la evolución gaseosa de oxígeno por la electrólisis del agua (potencial E_1). En solución con cloruros, este potencial se presenta un poco más abajo (E_p), como se muestra en la Fig.22/2. En los aceros inoxidable, esta alteración viene acompañada por la formación de *pits* de corrosión en la superficie de la muestra. Como la corrosión por picado puede perforar y destruir los equipamientos industriales, este potencial

(E_p) representa el límite que no debe ser excedido para estos aceros, cuando el ambiente industrial estuviera contaminado con iones cloruros. Por lo tanto, la pasivación del material es definida como el intervalo entre el potencial E_{pp} y el potencial E_p en la mayoría de los casos, aunque en algunas situaciones, ella puede ser definida por el intervalo E_{pp} y E_t .

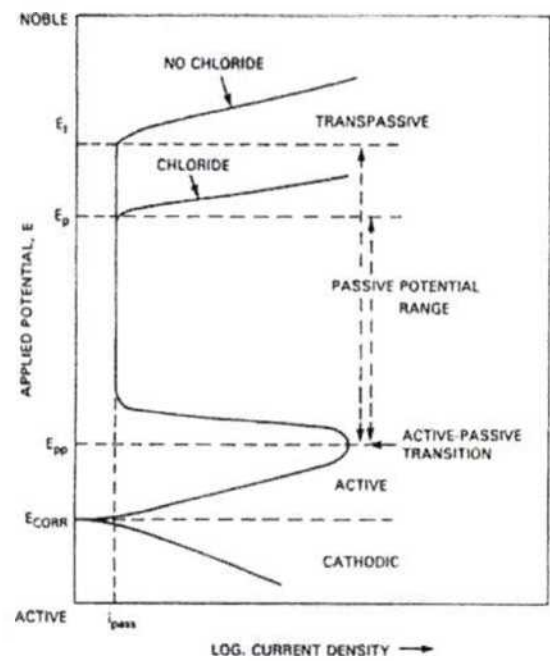


Fig.22/2. Curva esquemática de polarización de un acero inoxidable en solución de ácido sulfúrico (libre de cloruros) y su comparación en una solución con cloruros

Muchas investigaciones han sido realizadas con el objeto de identificar los parámetros que determinan si la película de óxido permanece intacta o es rota, causando la corrosión por picado, corrosión bajo tensión, etc..

En el caso de los aceros inoxidables austeníticos, particularmente el AISI 304L sometido en solución acuosa de cloruros, fueron propuestos varios modelos con el objeto de intentar explicar la permanencia de la película pasiva y/o su remoción a través de los iones cloruro. Uno de estos modelos se esquematiza en la Fig.23/2. En él se asume que la película pasiva es mantenida, los iones producidos por disolución anódica en las regiones donde el filme se encuentra poco desarrollado son capturados por las moléculas de H_2O y vinculados al filme gelatinoso con liberación de iones hidrógeno, como se muestra en la Fig.23/2.

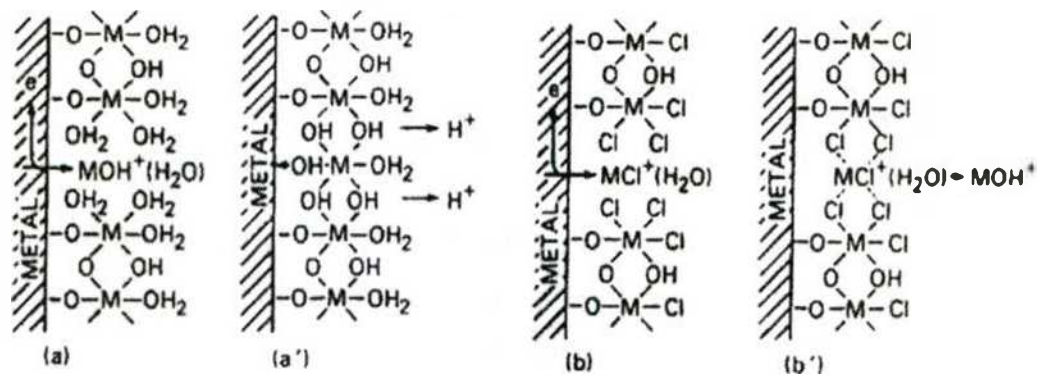


Fig.23/2. Modelo de permanencia de la película pasiva y/o su remoción por medio de iones cloruros

Cuando la solución se presenta con iones cloruros, ellos substituyen a las moléculas de agua con mayor facilidad en las partes donde la película se presenta menos desarrollada, esto es, en los sitios puente H₂O-M-OH₂, como se muestra en la Fig.23/2 (modelo b). La introducción de iones cloruro en estos sitios resulta en la formación de cloruros metálicos y en la remoción del filme. En este punto, ocurre una alteración de la pasividad y se inicia la formación de la cavidad.

En el pasaje de la región activa a la región pasiva, podemos identificar la densidad de corriente crítica de pasivación i_{crit} , que corresponde a la máxima corriente en la curva de polarización. Por otro lado, i_{pass} corresponde a la densidad de corriente mínima en la región pasiva y el potencial relacionado con ella es definido como potencial de Flade (E_F).

Otro potencial importante, además del potencial de picado (E_{pit}) ya citado, es el potencial de corrosión (E_{corr}) que es aquel en el cual la velocidad de la región catódica es igual al de la región anódica.

La densidad de corriente de corrosión puede ser considerada igual a la densidad de corriente anódica que pasa por el metal en el potencial de corrosión y puede ser medida por el método de polarización lineal. Este método relaciona los resultados electroquímicos de la densidad de corriente con el potencial aplicado. Se basa en resultados experimentales y teóricos. En él, se aplican potenciales de ± 10 mV en torno al potencial de corrosión, E_{corr} , pues en esta región existe una linealidad entre la densidad de corriente y el potencial aplicado. El coeficiente angular de la recta trazada se emplea para calcular la velocidad de corrosión.

$$\Delta E_{corr} = C \Delta i_{corr} \quad \text{ec. (16/2)}$$

En esta ecuación, C es el coeficiente que relaciona la velocidad de corrosión con la densidad de corrosión.

Para llegar a este resultado partimos del método que se basa en la extrapolación de las rectas de Tafel.

2.4.2. Técnicas electroquímicas para medir la tendencia al picado [90-92]

Las técnicas electroquímicas que estudian la tendencia a la ocurrencia de picado de determinado material en un determinado ambiente, consisten en comparar el potencial de corrosión E_{corr} con el potencial crítico de picado, E_p , también llamado potencial de ruptura del filme (Fig.24/2).

En soluciones acuosas de cloruro de sodio, los aceros inoxidables presentan una gran posibilidad de formación de cavidades. Ellos son frecuentemente usados para definir el intervalo en que el material se encuentra pasivado, o sea, protegido a la formación de cavidades. La distancia entre el potencial de corrosión (E_{corr}) y el potencial crítico de picado (E_p) puede determinar si ocurrirá o no picado. Si la distancia entre E_{corr} y el E_p es pequeña, cualquier cambio en la oxidación de la solución, por ejemplo, la introducción de iones hierro o determinadas impurezas, puede iniciar la formación de cavidades. Para valores en que $E_{corr} \ll E_p$, sabemos que habrá formación de cavidades y, si el potencial de corrosión es igual al potencial crítico de picado, el picado será inevitable.

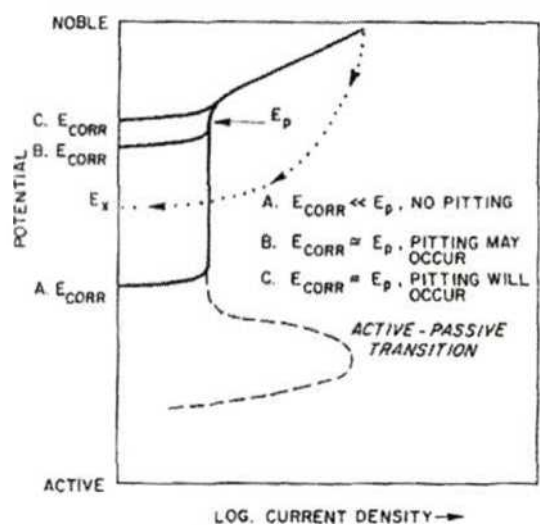


Fig.24/2. Potencial de corrosión por picado

El potencial crítico de picado y el potencial de corrosión han sido empleados como referencia para establecer si el material en cuestión está pasivo.

Existen otras formas para verificar estas características. Por ejemplo, la introducción de un potencial E_x , que es obtenido invirtiendo la dirección de potencial luego que la corriente llegue a aproximadamente 5 mA. Este potencial, también llamado potencial de protección, es definido como el potencial del punto donde la corriente de barrido inversa se iguala a la corriente de barrido de ida, completando el ciclo (o histéresis). La susceptibilidad del material a la corrosión por picado está relacionada con el área interna del ciclo. La utilización de este potencial (E_x), en los estudios sobre determinación de cavidades, ha sido cuestionada, ya que dependiendo de la tasa de barrido, los valores encontrados divergen.

2.4.3. Corrosión en aceros nitrurados

Incrementar la resistencia a la corrosión es otra de las características muchas veces buscadas con la aplicación de la nitruración. Diversos trabajos realizados han mostrado que dependiendo del acero y las condiciones de nitruración empleadas, la resistencia a la corrosión puede disminuir, no modificarse o mejorar, en comparación con el material sin tratamiento [93,94]. De aquí se desprende el interés en estudiar el comportamiento frente a la corrosión de aceros nitrurados por plasma.

En algunas investigaciones se muestra que desde el punto de vista de la corrosión la capa blanca en los aceros de baja aleación es equivalente a un acero inoxidable martensítico (13 % Cr). Sin embargo, en los aceros inoxidables, diversas investigaciones muestran que dependiendo del material y las condiciones de proceso, la resistencia a la corrosión puede disminuir, mantenerse inalterable o incrementarse. Esto se debe fundamentalmente a la formación de nitruros de cromo [95].

La dispersión de nitruros de cromo es responsable del incremento de dureza en la capa nitrurada, pero también es responsable del deterioro del comportamiento frente a la corrosión, ya que la precipitación de nitruros de cromo, empobrece a la matriz o *decromiza* al acero haciéndolo "oxidable" [12].

En estos últimos años, varias investigaciones han intentado resolver el problema. Finalmente mediante la nitruración por plasma a relativamente baja temperatura (debajo de 450 °C) se obtuvieron resultados exitosos [12,13], mientras que las temperaturas empleadas en los tratamientos de nitruración convencional son de aproximadamente 550 – 600 °C [16].

Se observó que la nitruración por plasma a baja temperatura en aceros inoxidable austeníticos puede producir una capa de alta dureza con buena resistencia a la corrosión [14,15]. Esta capa consiste en una solución sólida intersticial de N en austenita; llamada austenita expandida (γ_N) o fase "S" [96].

La caracterización y propiedades de esta fase (γ_N) ha sido motivo de diversos estudios [96-98], sin embargo existen controversias que conducen a la necesidad de nuevos y más profundos estudios.

A pesar de las numerosas investigaciones realizadas sobre el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidable nitrurados, la mayoría de ellas ha sido realizada en aceros austeníticos, no así sobre aceros inoxidable ferríticos, martensíticos [17-19] o duplex [99,100].

Al nitrurar estos aceros, y dependiendo de las condiciones de proceso, la respuesta frente a la corrosión de los mismos puede diferir significativamente respecto a las obtenidas por los aceros inoxidable de tipo austeníticos.

En los aceros inoxidable martensíticos (p.ej. AISI 410), que poseen un porcentaje de Cr (~12% en peso) que se encuentra aproximadamente en el límite o mínimo indispensable para clasificarlos como "inoxidable", se convierte en una gran dificultad generar en la superficie una capa endurecida sin disminuir la resistencia a la corrosión, ya que es necesario inhibir totalmente la precipitación de CrN.

Otro fenómeno, no menos importante a tener en cuenta en la nitruración de esos aceros, es la posible sensitización del material debido al ciclo térmico asociado al proceso de nitruración. Se debe tener especial cuidado al nitrurar componentes de materiales susceptibles a este fenómeno, como por ejemplo los aceros inoxidable tipo 18/8 no estabilizados 18/8 [23] o aceros inoxidable martensíticos [101].

Capítulo 3

Materiales y Métodos

En este capítulo se presentan las características
de los materiales, métodos y técnicas experimentales
empleados en el trabajo de tesis

3.1. Materiales

En este trabajo se emplearon dos aceros: un acero de baja aleación AISI 4140 y un acero inoxidable martensítico AISI 410.

3.1.1. AISI 4140

La composición química de las muestras de acero AISI 4140 se detalla en la Tabla I-3.

Tabla I-3. Análisis químico elemental del acero AISI 4140

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Fe
Composición (peso %)	0,41	0,82	0,30	0,90	0,04	0,17	0,014	0,011	balance

Previo al tratamiento de nitruración iónica, las muestras fueron templadas y revenidas. La dureza resultante luego de este tratamiento fue 320 HV.

Las muestras a nitrurar consistieron en discos de 45 mm de diámetro y 8 mm de espesor. La superficie de las mismas fue preparada mediante desbastado mecánico, empleando papel de SiC grano 600 en el último paso; para efectuar el estudio topográfico se prepararon paralelepípedos de 15x15x8 mm que fueron pulidos con alúmina grado 1 µm.

Las muestras fueron limpiadas y desengrasadas en acetona mediante ultrasonido, antes de colocarlas en la cámara de nitruración.

3.1.2. AISI 410

La aleación estudiada (AISI 410) posee la composición química que se detalla en la Tabla II-3.

Tabla II-3. Análisis químico elemental del acero AISI 410

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	Al	V	S	Fe
Composición (peso %)	0,13	0,74	0,43	12,93	0,28	0,170	0,022	0,015	0,030	0,005	balance

Con el objeto de estudiar la influencia del sustrato en la nitruración, el acero AISI 410 fue preparado con dos microestructuras diferentes, obtenidas con dos tratamientos térmicos diferentes: recocido (A) y templado + revenido (QT). La dureza de las muestras A fue de 212 HV con una estructura constituida por carburos precipitados en una matriz de ferrita y algunos granos de ferrita delta alineados según la dirección de laminación. Las muestras QT fueron tratadas térmicamente de acuerdo a los requerimientos de la norma NACE MR0175-2001 [102] (austenización a 970 °C y revenido a 670 °C), obteniendo una dureza de 250 HV y una estructura de martensita revenida.

Las muestras consistieron en discos con un diámetro de 45 mm y 8 mm de espesor, las mismas fueron desbastadas con papel abrasivo grano 600 y limpiadas ultrasónicamente con acetona, antes de ser ubicadas en la cámara de nitruración.

3.2. Nitruración iónica DC-pulsada

El reactor empleado en las nitruraciones iónicas de ambos aceros fue desarrollado por la empresa argentina IONAR S.A.. En la Fig.1/3 se observa un esquema del mismo y se indican sus componentes principales.

El reactor cuenta esencialmente con una cámara de vacío, fuente de plasma, termopar para determinar la temperatura de tratamiento y resistencias para calentamiento. Estas últimas son opcionales en los equipos de nitruración iónica, ya que el plasma puede proporcionar la energía necesaria para mantener la temperatura de trabajo. Además, posee un equipo de vacío (bomba mecánica), capaz de producir una presión de 1Pa (0,01 mbar).

Durante la nitruración el voltaje se mantiene entre 300 y 1000 V, y la densidad de corriente es del orden de 1mA cm^{-2} .

El reactor empleado fue de tipo vertical y posee las siguientes características generales:

Fuente de tensión DC-pulsada.

Suministro de gas continuo durante todo el proceso.

Fuente de calentamiento indirecto, lo que permite conseguir una mayor homogeneidad de temperatura.

Gran versatilidad debido a la cantidad de variables que se pueden modificar, obteniéndose de esta manera las características de proceso requeridas.

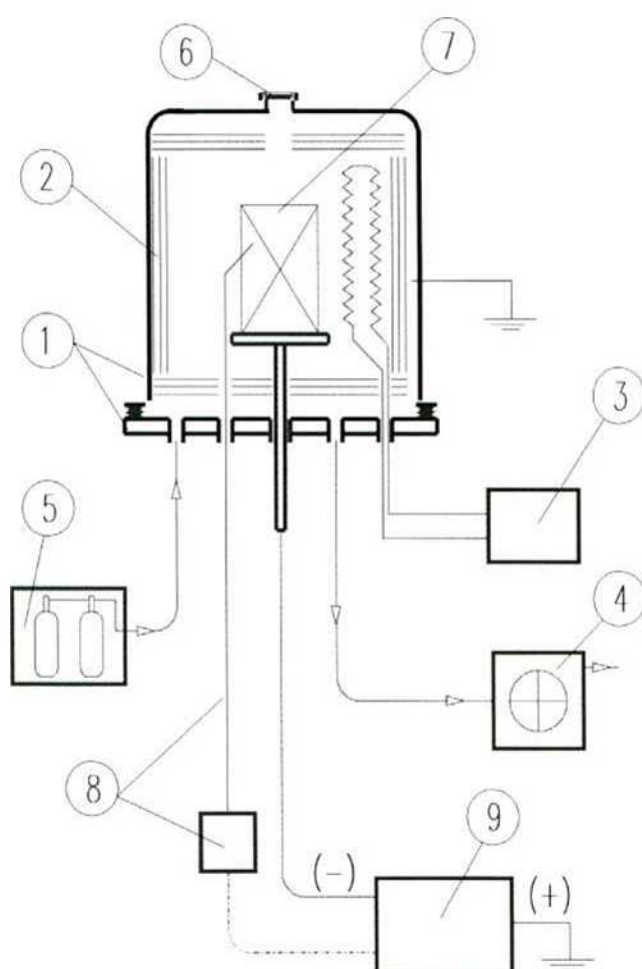


Fig.1/3. Representación esquemática de un equipo de nitruración iónica. Donde:

- 1- Cuerpo del reactor donde se ubican los pasantes de potencia, medición, control y cierres de vacío,
- 2- Aislación térmica, 3- Fuente de calentamiento auxiliar, 4- Equipo de bombeo, 5- Fuente de gases, 6- Visor, 7- Carga a tratar (cátodo), 8- Sensor y control de temperatura, 9- Fuente de ionización.

En la Figura 2/3 se observa el reactor utilizado. También se muestran diferentes configuraciones de cargas. La imagen 2/3(b) exhibe la carga (cátodo) de material a nitrurar. En algunas de ellas [Fig.2/3(c), (d), (e) y (f)] se muestran imágenes del proceso *glow* (descarga luminiscente), y en la Fig.2/3 (g) se muestran componentes luego del nitrurado por plasma.

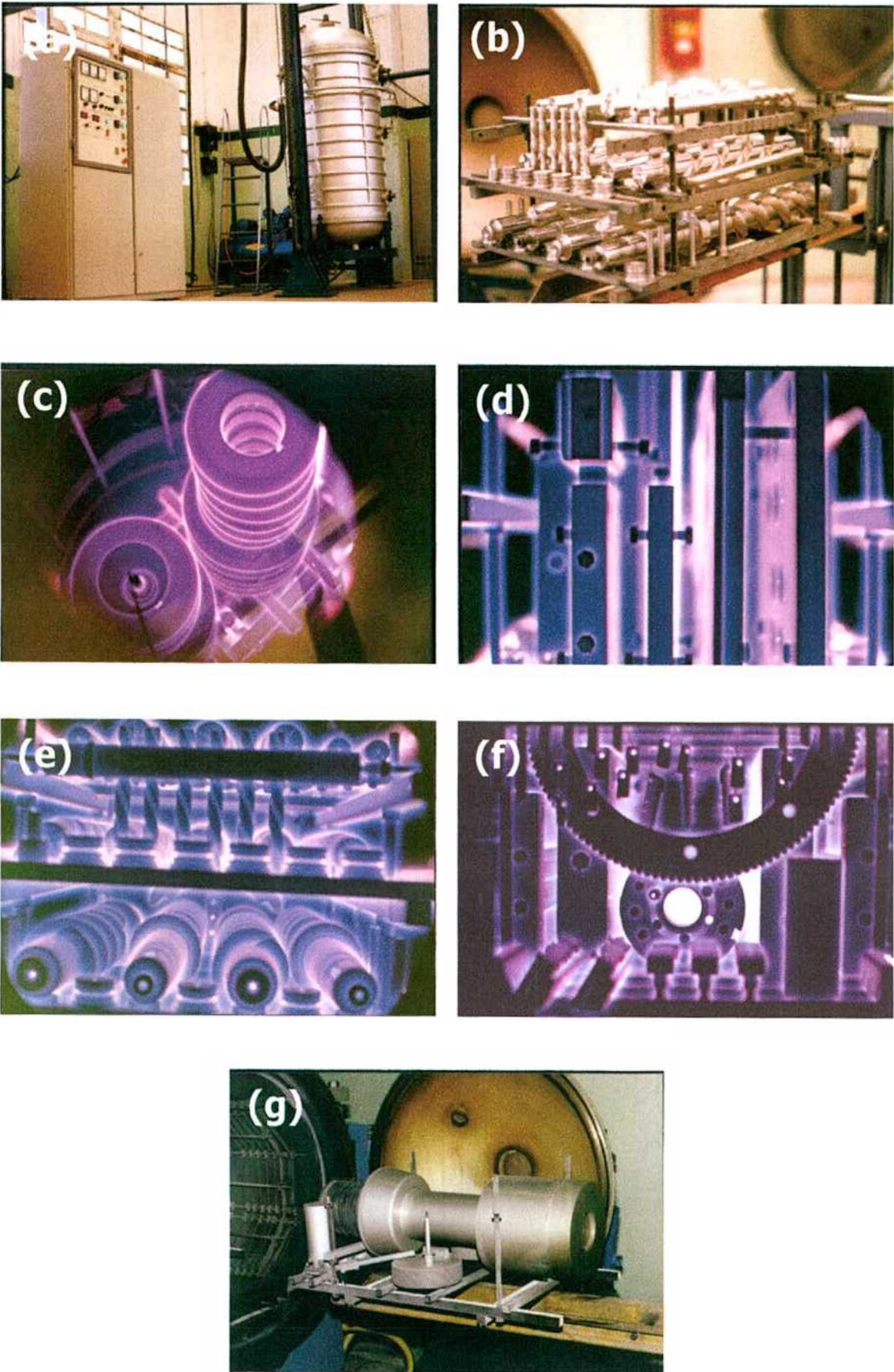


Fig.2/3. Imágenes del reactor por plasma empleado: (a) reactor vertical; (b) carga; (c), (d), (e) y (f) proceso *glow* y (g) componentes nitrurados.

Los aceros estudiados en este trabajo (AISI 4140 y AISI 410) fueron nitrurados bajo diferentes condiciones de proceso.

Por razones científicas y tecnológicas, se eligieron como variables de proceso, para el acero de baja aleación AISI 4140 el *tiempo* y para el acero inoxidable martensítico AISI 410, la *temperatura*.

En los puntos 3.2.1. y 3.2.2. se detallan las principales condiciones de proceso empleadas en los tratamientos realizados.

3.2.1. AISI 4140

Previo a la nitruración iónica, las muestras fueron limpiadas en el reactor mediante limpieza iónica (*sputtering cleaning*), empleando como atmósfera H₂ durante 1 h. Seguido a la limpieza y sin interrumpir el proceso, se efectuó el tratamiento de nitruración bajo las condiciones detalladas en la tabla II-3.

El calentamiento se realizó en forma dual, por medio de resistencias eléctricas y con energía del plasma, con el objeto reducir o eliminar las distorsiones y alteraciones dimensionales en los componentes tratados.

Luego de realizado el tratamiento, las muestras fueron enfriadas en una atmósfera de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Tabla II-3. Principales parámetros de nitruración

Parámetro	Valor
Tiempo de nitruración	1, 2, 4, 15, 20, 28 h
Voltaje entre electrodos	750 V
Densidad de corriente	1.03 mA cm ⁻²
Presión	6 hPa
Temperatura	500 °C
Atmósfera	75% H ₂ - 25% N ₂
ton-toff	70-200 μs

3.2.2. AISI 410

Previo a la nitruración del acero AISI 410 se realizó un estudio para optimizar las condiciones de limpieza iónica (*sputtering cleaning*)⁽¹⁾.

A tal fin, las muestras fueron sometidas a una limpieza por *sputtering cleaning* con una mezcla de gases compuesta de 50% Ar + 50% H₂ durante 2 h, para remover la película pasiva formada en la superficie de los aceros inoxidables [103]. Esta composición de gases empleada para la limpieza fue definida luego de un estudio que se realizó con ese objetivo ⁽¹⁾. Los parámetros de proceso empleados durante la nitruración por plasma del acero inoxidable martensítico se detallan en la tabla III-3.

Tabla III-3. Principales parámetros de nitruración

Parámetro	Valor
Tiempo de nitruración	20 h ⁽²⁾
Voltaje entre electrodos	750 V
Densidad de corriente	1.03 mA cm ⁻²
Presión	6 hPa
Temperatura	350, 400 y 500 °C
Atmósfera	75% H ₂ + 25% N ₂
ton-toff	70-200 μs

⁽¹⁾ Optimización de las condiciones de *sputtering cleaning*

Para determinar las condiciones óptimas de *sputtering cleaning* se prepararon muestras cilíndricas con un diámetro de 45 mm y 8 mm de espesor, las mismas fueron desbastadas con papel abrasivo grano 600 y limpiadas ultrasónicamente con acetona antes de ser ubicadas en la cámara. Posteriormente se realizó la limpieza iónica bajo las siguientes condiciones de proceso: tiempo: 2 h, temperatura 350 °C, ton-toff: 70-200 μs, voltaje entre electrodos: 750 V y **atmósferas: 75% H₂ + 25% N₂, 8% H₂ + 92% N₂, H₂ y 50% Ar + 50% H₂.**

⁽²⁾ Una muestra adicional fue nitrurada durante 28 h a 500 °C.

3.3. Caracterización microestructural

En los puntos 3.3.1. y 3.3.2. se detallan las técnicas empleadas para la caracterización microestructural de los aceros AISI 4140 y AISI 410, respectivamente, antes y luego de los tratamientos de nitruración iónica efectuados.

Una descripción de las técnicas de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X empleadas en este punto se encuentra en los puntos "a" y "b" del Anexo, respectivamente.

3.3.1. AISI 4140

El sustrato recibido fue objeto de un análisis químico y posterior examen metalográfico. Así mismo, el material templado y revenido fue también examinado, a fin de caracterizar su microestructura y determinar su dureza.

Posteriormente, las muestras fueron nitruradas y nuevamente caracterizadas sus microestructuras. Con el objeto de cuidar los bordes durante la preparación metalográfica de las muestras tratadas, las probetas nitruradas fueron niqueladas y posteriormente seccionadas para su examinación y determinación de los perfiles de microdureza. La microestructura fue revelada usando el reactivo Nital 3% y luego se observó con un microscopio óptico (OM) Zeiss AxioTech y un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Philips SEM 505. Las determinaciones de microdureza Vickers fueron realizadas con un microdurómetro (Akashi, MVK-H2) utilizando cargas de 25 y 100 g. El espesor de la capa de compuestos fue determinada mediante SEM, y la profundidad de la zona de difusión fue obtenida mediante mediciones de microdureza y microanálisis EPMA. Las mediciones de difracción de rayos X (XRD) fueron realizadas en un equipo Philips PW 1810 empleando radiación Co K α .

Los perfiles de composición química (Fe, Cr, Mn, Si, N y C) de las muestras nitruradas por plasma fueron determinados por medio de microanálisis (EPMA). Esta determinación se realizó sobre las secciones pulidas (sin ataque metalográfico) de las muestras tratadas. El equipo empleado fue un instrumento Cameca SX100 equipado con 5 espectrómetros dispersivos en longitud de onda. Los análisis fueron realizados con un voltaje de aceleración de 15 kV y una corriente de 100 nA. El ángulo de salida fue de 40° y el tiempo para cada medición fue de 60 s. Para realizar la cuantificación del elemento de interés, la intensidad de la emisión de los picos de rayos X característicos de Fe K β , Cr K α , Mn K α , Si K α , N K α , y C K α fueron determinados mediante una línea a través de la sección de la muestra (puntos

medidos a distancias de 2, 5 y 10 μm dependiendo en la profundidad de la interfase gas/sólido). Las intensidades obtenidas para las muestras nitruradas fueron divididas por las intensidades estándares obtenidas de los patrones de puro Fe (Fe K β), puro Cr (Cr K α), puro Mn (Mn K α), puro Si (Si K α), γ '-Fe₄N (N K α) y cementita Fe₃C (C K α). La aproximación Φ (pz) según Pouchou y Pichoir (PAP) [104] fue aplicado para calcular los valores de concentración a partir de la razón de intensidades. Las características generales de esta técnica se detallan en el punto c del Anexo.

3.3.2. AISI 410

Para efectuar la caracterización microestructural del acero AISI 410 se estudió en primer lugar el sustrato en condición de recibido. Esta caracterización consistió en: análisis químico, metalografía (microscopía y microdureza) y dilatometría para determinar los puntos críticos del sustrato AISI 410.

Este último estudio fue realizado con un dilatómetro Netzsch Gerbatebau GmbH, empleando las siguientes condiciones: presión: $2 \cdot 10^{-4}$ mbar; escala: 200 μm ; longitud de probeta: 25 mm; diámetro probeta: 10 mm; calentamiento (HR): 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; enfriamiento (CR): 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Un sustrato del conjunto (QT) fue examinado a fin de determinar su microestructura y su microdureza.

Posteriormente a la realización de los tratamientos de nitruración y de la misma forma que se efectuó el estudio en el acero AISI 4140, las superficies de las muestras de AISI 410 nitruradas fueron niqueladas y posteriormente seccionadas para su examinación y determinación de los perfiles de microdureza.

En este acero la microestructura fue revelada empleando los reactivos Vilella y Marble, y la misma fue examinada con un microscopio óptico Zeiss Axiotech y un microscopio electrónico de barrido Philips SEM 505. Los perfiles de microdureza fueron determinados con un microdurómetro Vickers (Akashi, MVK-H2) empleando cargas de 25 y 50 g, se realizaron tres mediciones para determinar el valor exacto. El espesor de la capa nitrurada fue determinado por SEM. Para determinar las fases presentes en la capa nitrurada se empleó un difractómetro de rayos X de haz rasante (GIXRD) RX Philips modelo PW3710 con dos goniómetros verticales y se utilizó radiación Co K α .

3.4. Fragilidad de la capa nitrurada

El estudio de fragilidad de la capa nitrurada sólo fue realizado en las muestras de acero AISI 4140.

Para estudiar la fragilidad de la capa nitrurada se emplearon ensayos de dureza Rockwell C con un durómetro R-TESTOR 2002 marca Instron Wolpert GmbH, posteriormente las muestras ensayadas fueron observadas con un microscopio electrónico de barrido.

El método de ensayo de dureza Rockwell en la escala C fue realizado según la norma IRAM- IAS U500-105 [105].

3.5. Caracterización topográfica

El estudio topográfico se realizó empleando cuatro técnicas: microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrio (SEM), lupa estereoscópica (SM) y perfilometría.

Las mediciones AFM fueron llevadas a cabo en la superficie de las muestras de acero AISI 4140 y 410 con un microscopio de fuerza atómica UltraObjective (Surface Imaging Systems GmbH) en modo no contacto, usando cantilevers de Si (NanoProbes GmbH) de constante de fuerza de 48 N/m.

El microscopio electrónico de barrido empleado fue el mismo que se utilizó para el estudio microestructural, las imágenes SM se obtuvieron con una lupa Olympus y las determinaciones perfilométricas se realizaron con un perfilómetro stylus marca HOMMELWERKE TESTER 1000.

En los puntos "d" y "e" del Anexo se detallan las principales características de las técnicas de AFM y perfilometría, respectivamente, donde también se definen los parámetros de rugosidad.

3.5.1 AISI 4140

Las medidas de AFM en este acero fueron realizadas en la región central y borde de la muestra según se detalla en la Fig.3/3.

Las perfilometrías se realizaron en la región central de la muestra en tres direcciones aproximadamente a 120° una respecto de la otra (Fig.4/3).

Se obtuvieron imágenes SEM y SM de ambas regiones.

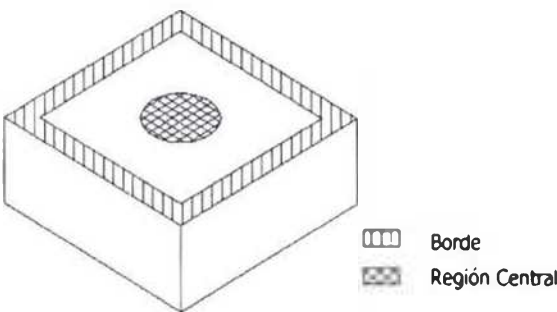


Fig.3/3. Esquema de la muestra destinada al estudio topográfico

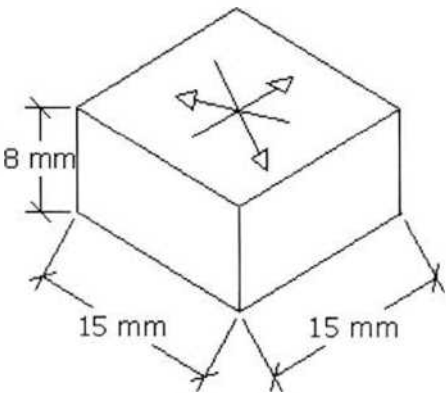


Fig.4/3. Esquema de la muestra empleada para determinación de los parámetros de rugosidad.
Indicación de direcciones donde se efectuaron la mediciones perfilométricas

3.5.2. AISI 410

Las medidas de AFM en este acero fueron realizadas en la región central, y en el borde de las muestras.

Se obtuvieron imágenes SEM y SM de toda la superficie de la muestra.

3.6. Caracterización tribológica

Para el estudio tribológico del acero de baja aleación AISI 4140, sin nitrurar y nitrurado, se realizaron ensayos *pin-on-disk*. Mediante estos ensayos, se estudió la evolución del coeficiente de fricción (μ) en el acero nitrurado y sin nitrurar.

Para el estudio del acero AISI 410 se analizó la evolución del coeficiente de fricción mediante ensayos *pin-on-disk* y la tasa de desgaste fue determinada mediante ensayos de desgaste AMSLER (*Amsler disc machine*).

Con el objeto de determinar los mecanismos de desgaste involucrados en este último acero, con posterioridad al ensayo de desgaste se observaron las probetas mediante SM, OM y SEM y el *wear debris* producido durante el ensayo fue colectado y luego observado por SEM.

Para el estudio tribológico del acero AISI 4140 nitrurado, se estudiaron las muestras nitruradas durante 15 h a 500 °C. Esta elección se realizó en base a los resultados y análisis obtenidos de la caracterización microestructural, de microdureza y fragilidad realizada previamente.

La respuesta tribológica del acero AISI 4140 nitrurado fue contrastada con la del acero templado y revenido.

En el caso del estudio tribológico sobre el acero AISI 410 nitrurado, se ensayaron las muestras nitruradas por plasma DC-pulsado durante 20 h a 400 °C, dado que las mismas presentaron aparentemente las mejores características mecánicas según la caracterización microestructural y de microdureza.

La selección del tratamiento de recocido como estado de referencia para el AISI 410 fue debido a que este acero, que es caracterizado por la dispersión de carburos en una matriz metálica dúctil, es así usado en algunos casos, como por ejemplo en la manufactura de partes sofisticadas donde el templado a alta temperatura puede causar severas distorsiones del componente. Por esta razón la nitruración es considerada como el único tratamiento para incrementar la dureza de superficie y así mantener la resistencia al impacto del núcleo.

3.6.1. Ensayo *Pin-on-disk* (coeficiente de fricción)

Los ensayos fueron realizados en un equipo marca PLINT T79, de la Universidade Federal Rio Grande do Sul, Brasil (Fig.5/3). Durante los ensayos el equipo registró simultáneamente las fuerzas tangenciales (F_T) y los desplazamientos durante el deslizamiento.

Las probetas para efectuar los estudios en ambos aceros consistieron en cilindros de 30 mm de diámetro y 8 mm de espesor. Se realizaron tres ensayos para las muestras en condición de referencia (templado y revenido para el acero AISI 4140 y recocido para el AISI 410) y tres sobre las muestras nitruradas, con el objeto de disminuir la incertidumbre de medición.

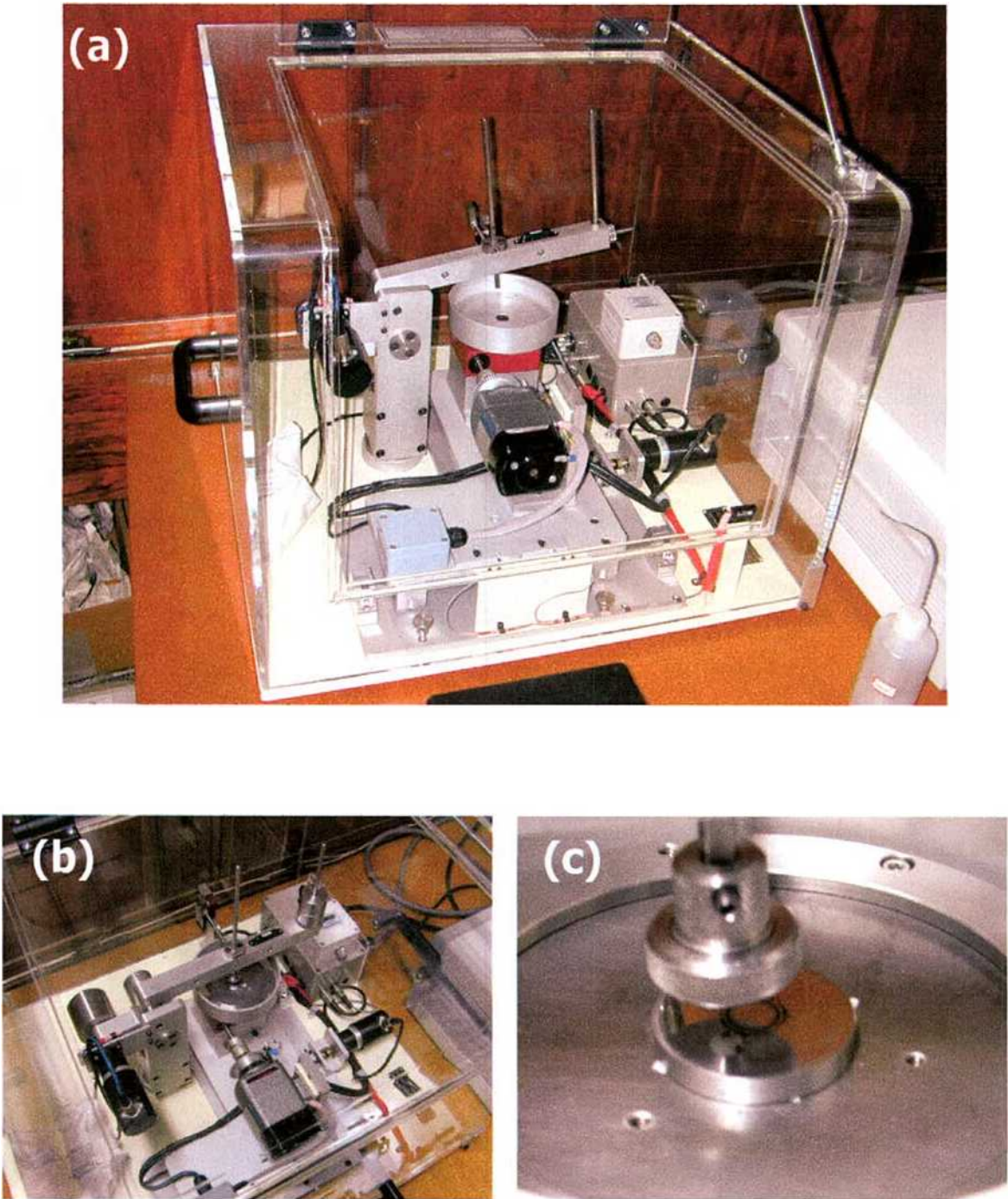


Fig.5/3. Equipo *pin-on-disk*. (a) y (b) equipo, (c) muestra en ensayo.

AISI 4140

Para los ensayos de las muestras de AISI 4140 no tratadas y nitruradas por plasma se emplearon cargas (F_N) de 982 g. Para todos los ensayos, la velocidad de deslizamiento (v) y el diámetro de la bolilla de acero AISI 52100 usada fue mantenida constante a 0,1 m/s y

5 mm, respectivamente. Todos los ensayos fueron realizados a temperatura y humedad ambiente.

El coeficiente de fricción (μ) fue extraído de la razón F_T/F_N , y los datos fueron colectados con una frecuencia de 5 mediciones/vuelta.

Previo al ensayo las muestras fueron limpiadas con acetona en una cuba ultrasónica.

AISI 410

Para los ensayos de las muestras de AISI 410 recocidas, así como también para las muestras nitruradas por plasma se emplearon cargas (F_N) de 816 g. En todos los ensayos, la velocidad de deslizamiento (v) y el diámetro de la bolilla de alúmina usada fueron mantenidas constantes a 120 rpm y 6.33 mm, respectivamente. El radio de la pista fue constante de 7,5 mm. Todos los ensayos fueron realizados a temperatura y humedad ambiente. El coeficiente de fricción (μ) fue extraído de la razón F_T/F_N , y los datos fueron colectados con una frecuencia de 1 Hz.

Previo al ensayo las muestras fueron limpiadas con acetona en una cuba ultrasónica.

3.5.2. Ensayo de desgaste Amsler (AMSLER-disk-machine)

En el presente trabajo, el comportamiento al desgaste de las muestras de acero AISI 410, sin nitrurar y nitruradas durante 20 h a 400 °C fueron investigadas en la condición de contacto combinado de rodadura-deslizamiento y bajo diferentes cargas.

El equipo de ensayo en esta investigación fue una máquina AMSLER, tipo A 135 (Fig.6/3), que permite investigar el comportamiento frente al desgaste de materiales bajo condiciones de rodadura pura, deslizamiento o una combinación de rodadura y deslizamiento.

Las dimensiones de las muestras empleadas se detallan en la Figura 7/3. Las dos muestras fueron fijadas a dos ejes paralelos y ambas se pusieron en contacto mediante un resorte. Cuando los discos son del mismo diámetro, como en este estudio ($D_{sup} = D_{inf}$), la velocidad de la muestra inferior es 1,10 veces mayor que la velocidad del disco superior.

El peso muerto que actúa sobre el disco es de 20 kg y se pueden aplicar cargas radiales adicionales mediante un resorte hasta un valor máximo de 200 kg.

Previo a cada ensayo de desgaste, las muestras fueron limpiadas con acetona y luego con alcohol isopropílico en un baño ultrasónico para remover cualquier contaminante que pudiera causar desviaciones en la exactitud de los datos colectados.

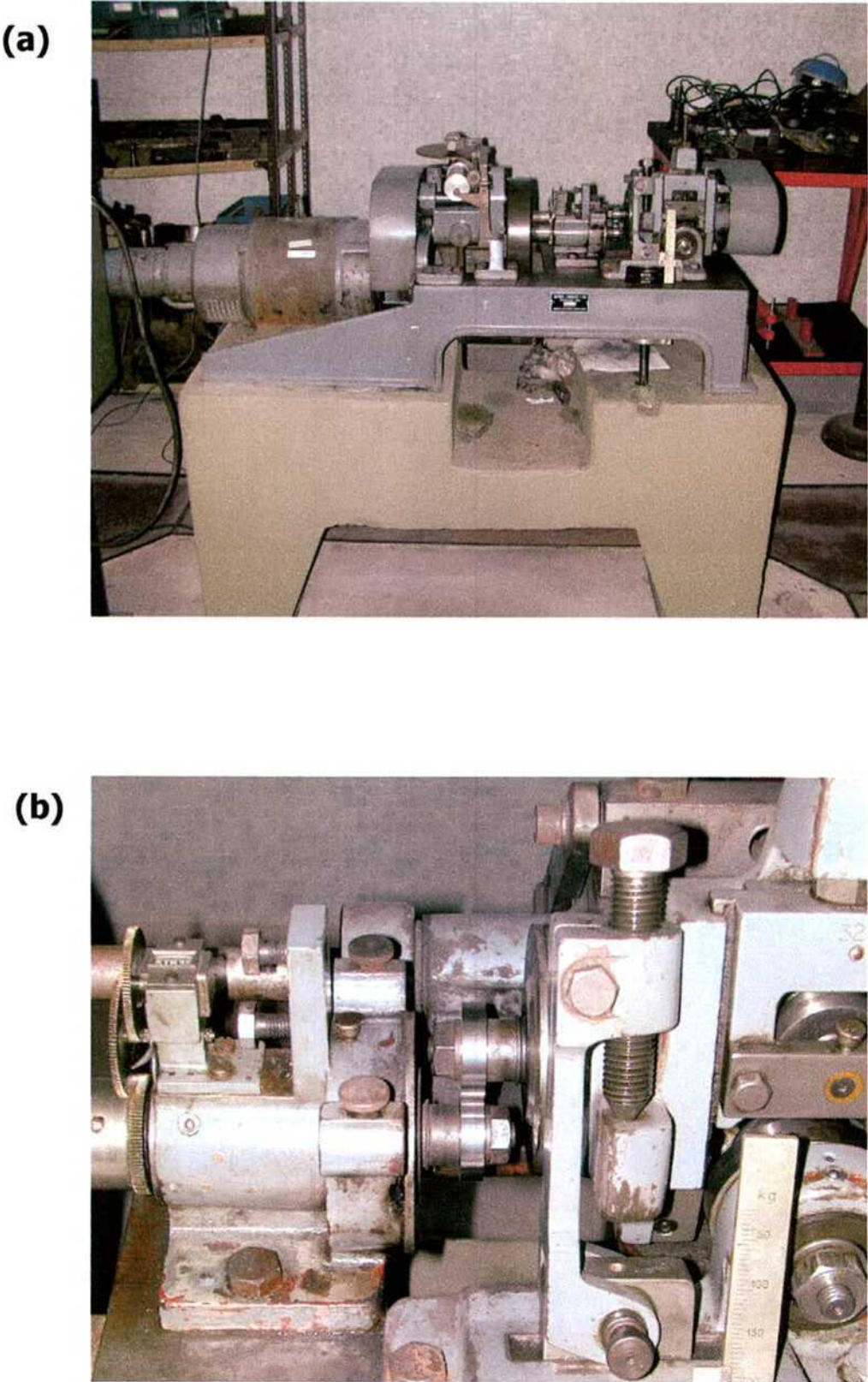


Fig.6/3. Equipo de ensayo AMSLER

Las siguientes condiciones fueron comunes para todos los ensayos de desgaste:

- (1) Contacto sin lubricación;
- (2) Temperatura ambiente;
- (3) Humedad ambiente;
- (4) Se desgastaron muestras del mismo material y con el mismo tratamiento una contra otra.

Con el objeto de determinar las curvas de pérdida en peso vs. carga aplicada y vs. tiempo de ensayo ó distancia recorrida, se desgastaron las muestras a diferentes cargas y durante determinados intervalos de tiempo y luego se limpiaron y pesaron, posteriormente se ubicaron las muestras en la máquina en la misma posición para continuar con el ensayo.

Los discos fueron pesados usando una balanza con una precisión de 10^{-4} g para establecer la cantidad de desgaste generado. Luego del ensayo de desgaste los resultados fueron representados mediante gráficos pérdida en peso vs. distancia recorrida y pérdida en peso vs. carga aplicada.

Algunas muestras desgastadas fueron seleccionadas en orden de determinar el efecto del incremento de la carga aplicada y de la nitruración por plasma, en la morfología y los mecanismos de desgaste.

Luego de la última pesada las superficies de las muestras fueron caracterizadas mediante SM, OM, SEM y se prepararon metalografías de las secciones longitudinal y transversal de los discos con el objeto de determinar los mecanismos de desgaste involucrados.

Las muestras fueron seccionadas a través de la línea central (5 mm de espesor), luego montadas en bakelita y posteriormente desbastadas y pulidas. Se obtuvieron imágenes de las mismas sin y con ataque metalográfico.

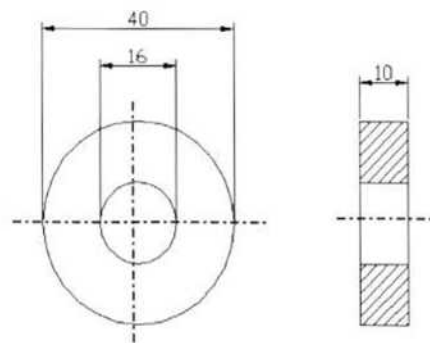
Asimismo, durante el ensayo se recolectó el *wear debris* generado que fue examinado mediante SEM para asistir en la determinación de los procesos de desgaste involucrados.

Las velocidades de las muestras superior e inferior durante el ensayo de desgaste fueron:

Velocidad de rotación del eje inferior: 220 rpm

Velocidad de rotación del eje superior: 200 rpm

(a)



(b)

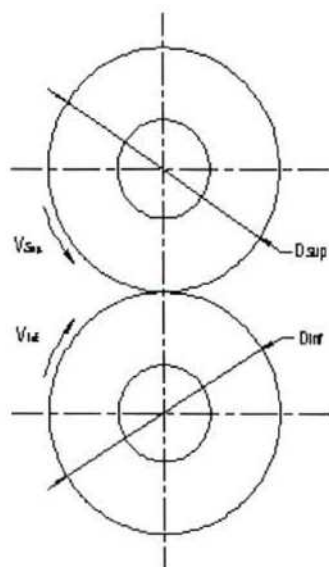


Fig.7/3 Esquema de muestras empleadas para el ensayo de desgaste. (a) dimensiones y (b) disposición en la máquina AMSLER.

En la tabla IV-3 se detalla la identificación de las muestras, el tratamiento y la carga aplicada, para el estudio de desgaste.

Las muestras identificadas con la letra A corresponden a probetas recocidas y las identificadas con la letra N a probetas nitruradas.

Los números impares corresponden a muestras ubicadas en la posición inferior y las muestras pares están ubicadas en posición superior, en la máquina de ensayo AMSLER.

Cada par de números (Nro.1–Nro.2) corresponde a las muestras ensayadas en forma conjunta.

Tabla IV-3. Identificación de muestras

Designación	Tratamiento	Carga aplicada [kg]
A1-A2, A3-A4, A5-A6	recocido	50
A7-A8, A9-A10, A11-A12	recocido	125
A13-A14, A15-A16, A17-A18	recocido	200
N19-N20, N21-N22, N23-24	nitruado iónico	50
N25-N26, N27-N28, N29-N30	nitruado iónico	125
N31-N32, N33-N34, N35-N36	nitruado iónico	200

3.7. Comportamiento frente a la corrosión

El comportamiento frente a la corrosión fue evaluado mediante métodos electroquímicos. Las mediciones fueron realizadas con un potenciostato EG&G PAR 273A, utilizando un electrodo de calomel saturado (SCE) y un foil de Pt como contraelectrodo, en una solución de 3% NaCl. Las curvas fueron medidas con una velocidad de barrido de 1 mV/s, comenzando desde un potencial de -1,00 V hacia la dirección anódica hasta el valor de densidad de corriente de 1 mA cm⁻².

Los ensayos electroquímicos fueron realizados en las muestras de AISI 410 y AISI 4140 sin nitruar y nitruadas bajo las distintas condiciones de proceso.

De igual manera que se definieron las muestras al estudiar en el comportamiento tribológico (punto 3.6), los ensayos electroquímicos fueron realizados sobre las muestras de AISI 4140 nitruadas durante 15 h a 500 °C, y estos fueron comparados con los de la muestra de AISI 4140 templada y revenida.

Para el acero AISI 410 se evaluó el comportamiento frente a la corrosión sobre las muestras nitruadas a diferentes temperaturas (350, 400 y 500 °C), dado el interés que dicho estudio representa para este tipo de acero.

Además, en las muestras de AISI 410 fue evaluado el efecto de sensitización debido al ciclo térmico asociado a la nitruación. Para tal fin se realizaron mediciones en la parte posterior (parte no nitruada) de las muestras.

Capítulo 4

Nitruración iónica DC - pulsada de un acero de baja aleación AISI 4140

En este capítulo, se presentan y analizan las características microestructurales y morfológicas, como también el comportamiento tribológico y frente a la corrosión de un acero de baja aleación AISI 4140 nitrurado por plasma durante diferentes tiempos de proceso.

4.1 Introducción

La nitruración iónica es un proceso termoquímico asistido por plasma que es ampliamente empleado para incrementar la resistencia a la fatiga, dureza y resistencia al desgaste de aceros de baja aleación, aceros para herramientas y aceros inoxidables [27,106,107].

Al nitrurar un acero de baja aleación se pueden identificar en la superficie dos zonas, llamadas capa blanca o de compuestos y zona de difusión. La primera, dependiendo de los parámetros de proceso, puede estar ausente o estar compuesta de ambos o alguno de los nitruros Fe_4N – Fe_{2-3}N . En la zona de difusión pueden ocurrir diversas reacciones debido a la difusión del N, tales como precipitación de nitruros, saturación $\alpha\text{-Fe}$, cambios en las tensiones residuales y redistribución del carbono [107].

El estudio de las superficies nitruradas y los mecanismos de formación es de interés para predecir las estructuras resultantes y, consecuentemente, su respuesta en servicio.

Diversas investigaciones han sido realizadas en tal sentido, sin embargo, los fenómenos involucrados en la evolución microestructural de la capa de compuestos y el espesor de la misma, como así la evolución topográfica, no están totalmente comprendidos.

A. Çelik y colaboradores [108], no observaron variaciones en los compuestos formados durante la nitruración iónica de un acero AISI 4140 cuando se varía el tiempo de tratamiento entre 1 y 10 h a diferentes temperaturas, la fase presente en todos los casos resultó ($\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$), mientras que S. W. Kurny y colaboradores [109], observaron en la capa blanca de un acero En40B, la existencia de una transformación de nitruros $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ en $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ a medida que se aumentaba el tiempo de tratamiento.

Asimismo, otros investigadores [110,111,112] observaron que en la superficie de la capa blanca de un acero API X65L nitrurado se producía la transformación opuesta (Fe_4N en Fe_{2-3}N) cuando se aumentaba el tiempo de nitruración. Ellos determinaron la formación de una subcapa de nitruro $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ a mayores tiempos de nitruración, e interpretaron que esta transformación era provocada por la acumulación de nitrógeno en la superficie, debido a que el coeficiente de difusión de N en la capa de compuestos es inferior frente al $\alpha\text{-Fe}$.

Del análisis se desprende que es necesaria la realización de estudios que contribuyan a entender mejor la evolución de la capa de compuestos, según diferentes condiciones de proceso.

Otras características asociadas a la microestructura y aspecto superficial, de interés tecnológico en los componentes nitrurados, son el comportamiento tribológico y frente a la corrosión.

Es conocido que uno de los principales objetivos de la nitruración es mejorar la respuesta tribológica de componentes para ingeniería [113]. Si bien se han realizado varios estudios sobre el comportamiento frente al desgaste en aceros de baja aleación nitrurados, los mecanismos de desgaste involucrados no están totalmente comprendidos [114,115].

Bell y Sun [107] investigaron el comportamiento tribológico de un acero En40B y determinaron que para soportar altas cargas es necesario generar una capa nitrurada gruesa y dura, de esta forma es posible evitar que se produzca desgaste severo. También ha sido demostrado por Sun y Bell [5] y Karamiş [116,117] que una capa de compuestos gruesa y polifásica es sumamente frágil y en consecuencia, incrementa la tasa de desgaste de estos aceros, especialmente en la etapa inicial del proceso de desgaste. Sin embargo, esto no es una regla general, ya que existen diversos ejemplos de comportamientos opuestos [118].

Los primeros estudios que muestran mediciones de coeficiente de fricción en aceros de baja aleación fueron realizados por T. Spalvins [119], quien reportó una significativa disminución en el coeficiente de fricción en las muestras nitruradas frente a las no tratadas. Spalvins determinó el coeficiente de fricción de estos materiales mediante ensayos *pin-on-disk* sin lubricación, y obtuvo un $\mu = 0,45$ para las muestras de AISI 4140 sin nitrurar mientras que para las nitruradas con capa monofásica γ' obtuvo un valor de $\mu = 0,13$ y $0,15$ para la muestra nitrurada con una capa de compuestos monofásica ϵ .

Por otro lado, S. Karaoglu [114] estudió la resistencia al desgaste de un acero AISI 5140 nitrurado y sin nitrurar, empleando un equipo de ensayo *pin-on-ring* sin lubricación. En este trabajo se muestra un incremento en el coeficiente de fricción en las mediciones realizadas sobre muestras nitruradas por plasma frente a las sin nitrurar y una mejora en la resistencia al desgaste (pérdida en peso) de las muestras nitruradas frente a las sin tratar. Sin embargo, B. Podgornik y colaboradores [120] estudiaron el comportamiento tribológico de un acero AISI 4140 nitrurado por plasma y sin tratar, mediante ensayos *pin-on-disk* sin y con lubricación. En dicho trabajo estos investigadores concluyeron que la nitruración por plasma disminuye el coeficiente de fricción.

Estos últimos análisis, que muestran resultados contradictorios, impulsan la necesidad de nuevos estudios para determinar la respuesta tribológica de aceros nitrurados, así como también para analizar su relación con la microestructura, *topografía* y propiedades mecánicas.

Es bien conocido que el comportamiento tribológico de componentes de ingeniería no está solo determinado por las propiedades mecánicas de las superficies y subsuperficies de los mismos, sino también por la *topografía* de la superficie de los cuerpos en contacto. Se han realizado algunas investigaciones para determinar la influencia de la topografía de la superficie (rugosidad) en la fricción y el desgaste [121,122]. La topografía ejerce una importante influencia en el área real de contacto, la distribución de tensiones, conductividad térmica, lubricación, coeficiente de fricción y la rigidez del contacto. Por lo tanto, en el proceso de ingeniería de superficie es muy importante no solo tener en cuenta la optimización de la estructura y las propiedades, sino también la optimización de la topografía de la superficie para aplicaciones tribológicas específicas. Esta optimización es muy importante en los componentes nitrurados, ya que este tratamiento, se emplea como tratamiento final en muchas aplicaciones [123].

Incrementar la resistencia a la corrosión es otra de las características muchas veces buscadas con la aplicación de la nitruración. Diversos trabajos realizados han mostrado que, dependiendo del acero y las condiciones de nitruración empleadas, la resistencia a la corrosión puede disminuir, no modificarse o mejorar, en comparación con el material sin tratamiento [93,94]. De ello se desprende el interés en estudiar el comportamiento frente a la corrosión de aceros nitrurados por plasma.

En el presente capítulo se analizan y presentan los resultados del estudio de las características de superficie de un acero de baja aleación AISI 4140 nitrurado bajo una descarga DC-pulsada durante diferentes periodos de tiempo (1, 2, 4, 15, 20 y 28 h).

Se estudió la evolución microestructural y las características mecánicas de la capa nitrurada mediante microscopía óptica, electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), microanálisis "*electron probe microanálisis*" (EPMA) y microdureza.

La evolución topográfica y la rugosidad fueron estudiadas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), SEM y perfilometría, y se discutieron los mecanismos asociados a los cambios topográficos producidos durante la nitruración.

El comportamiento tribológico de las muestras nitruradas fue investigado y comparado con las muestras templadas y revenidas. Se llevaron a cabo ensayos *pin-on-disk* para determinar la evolución del coeficiente de fricción durante el deslizamiento, para las muestras nitruradas y sin tratamiento.

El comportamiento frente a la corrosión fue estudiado mediante mediciones electroquímicas en una solución de NaCl 3 %.

4.2 Resultados

4.2.1 Sustrato

En la Fig.1/4 se muestran las micrografías electrónicas del sustrato (acero AISI 4140). En la misma se puede distinguir una estructura martensítica revenida asociada al tratamiento térmico de temple y revenido realizado previamente. La dureza del sustrato luego del tratamiento térmico fue de 320 HV.

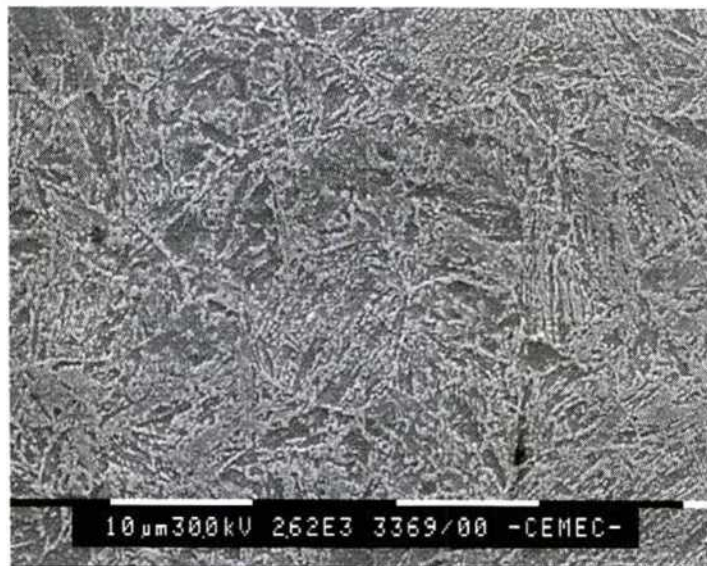




Fig.1/4. Micrografías SEM del sustrato, acero AISI 4140 templado y revenido.

4.2.2 Microdureza

Las Figuras 2/4 y 3/4 muestran los perfiles de microdureza del acero AISI 4140 nitrurado por plasma bajo una descarga DC-pulsada a 500 °C durante diferentes tiempos de proceso. En la Figura 2/4 se detallan los perfiles de microdureza de las muestras nitruradas durante 1, 2 y 4 h, mientras que en la Figura 3/4 se ilustran los perfiles correspondientes a las probetas tratadas durante 15, 20 y 28 h.

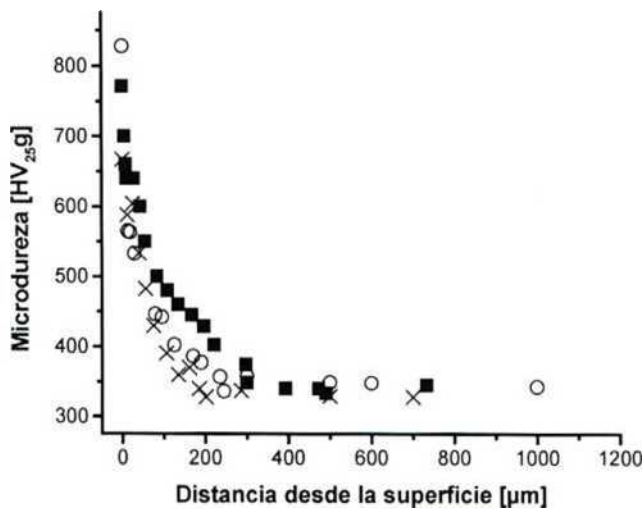


Fig.2/4. Perfiles de microdureza de las muestras nitruradas durante (x) 1 h, (o) 2 h y (■) 4 h.

La comparación de estos perfiles indica que a medida que se incrementa el tiempo de proceso la interfaz capa/sustrato es más suave o difusa y el valor de dureza de superficie disminuye.

También se observa que para tiempos largos de nitruración, aparece una pequeña disminución en la dureza del sustrato.

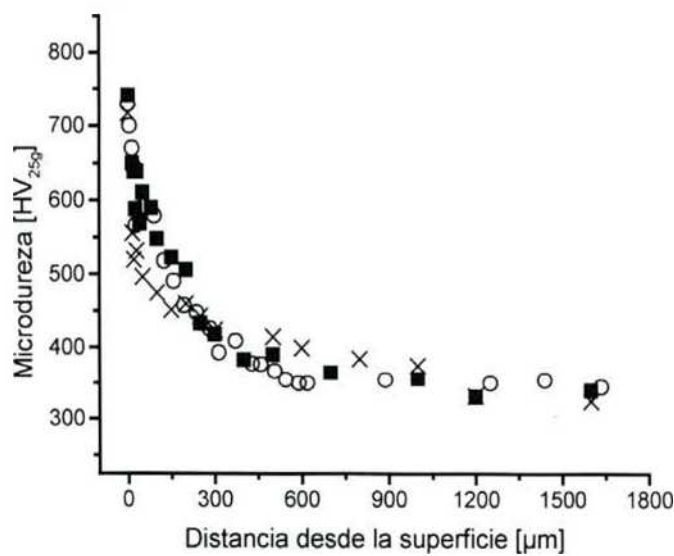
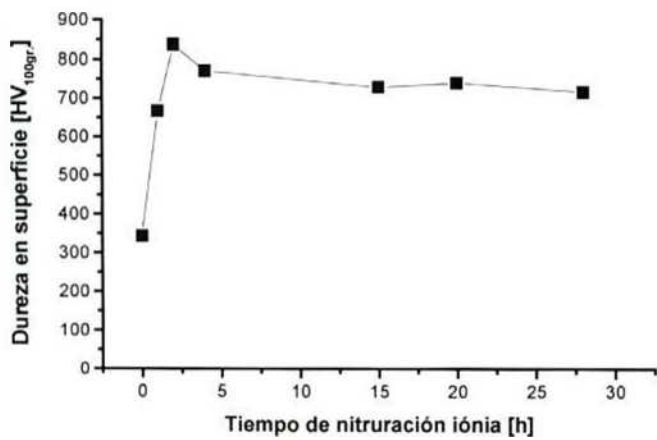


Fig.3/4. Perfiles de microdureza de las muestras nitruradas por plasma durante: (o) 15 h, (■) 20 h y (x) 28 h.



En la Figura 4/4 se puede observar que la mayor dureza de superficie fue obtenida para la muestra nitrurada a 500 °C durante 2 h y menores valores de dureza fueron obtenidos para tiempos prolongados de nitruración.

Fig.4/4. Microdureza superficial en función del tiempo de nitruración por plasma DC-pulsado

4.2.3 Microestructura

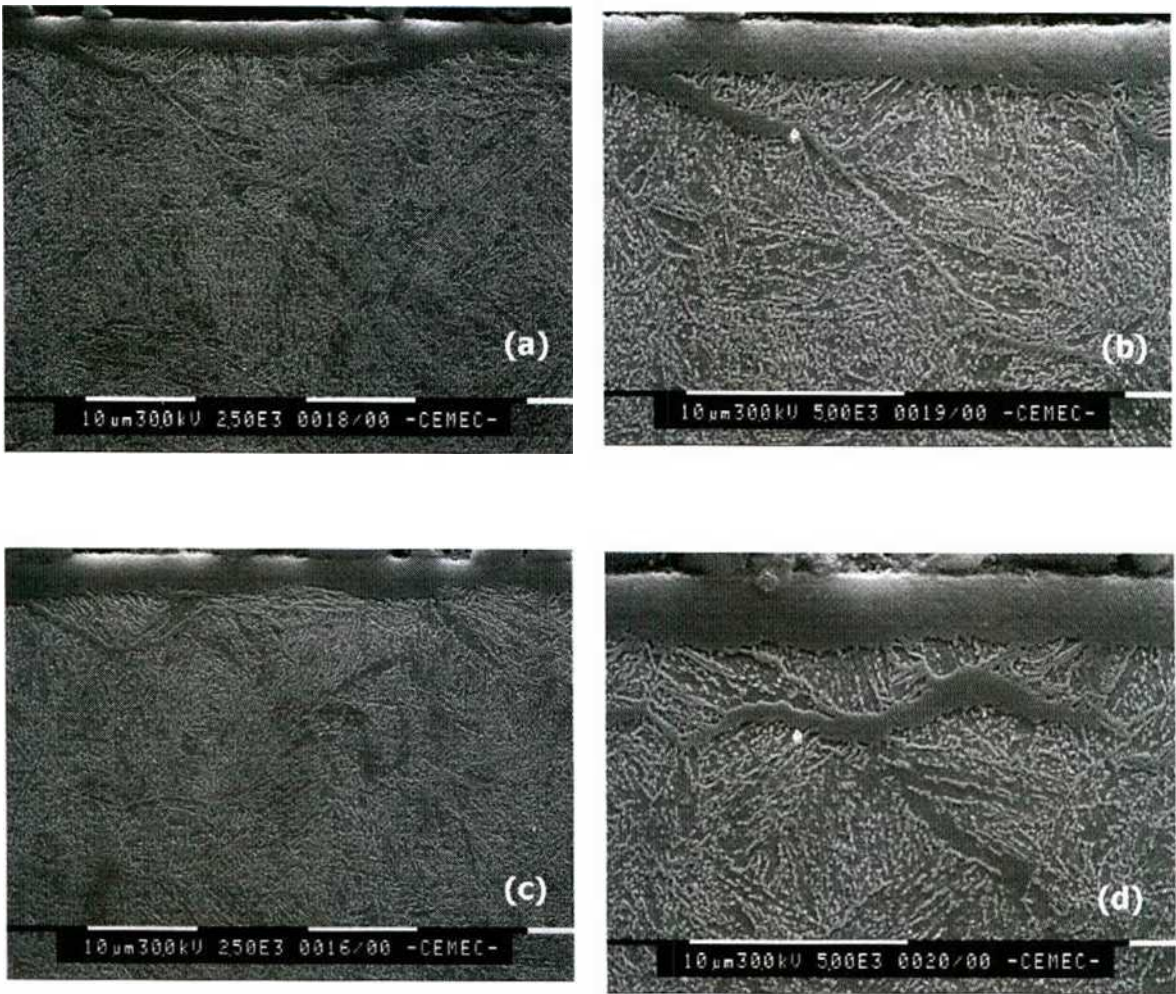
4.2.3.1. Capa de compuestos

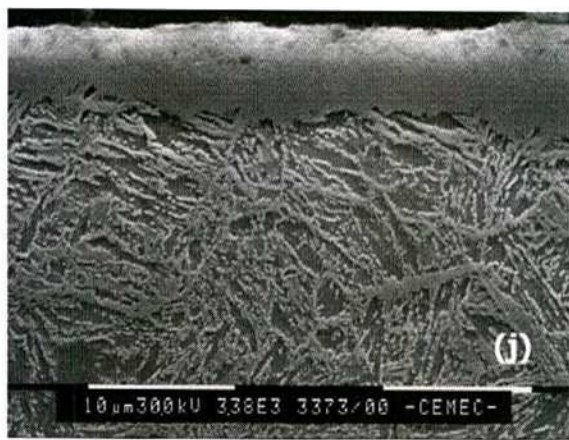
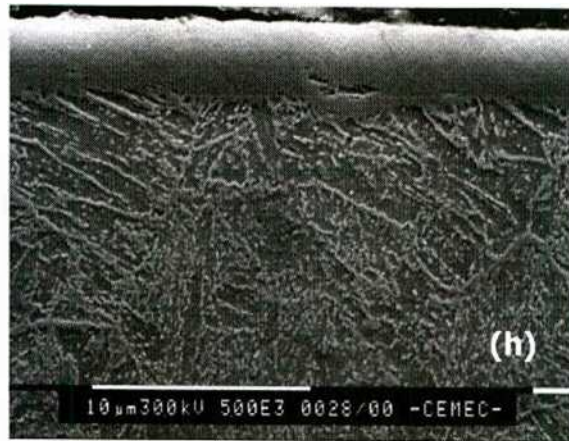
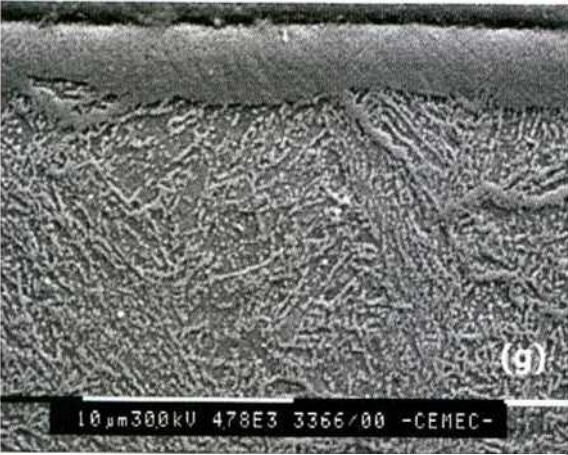
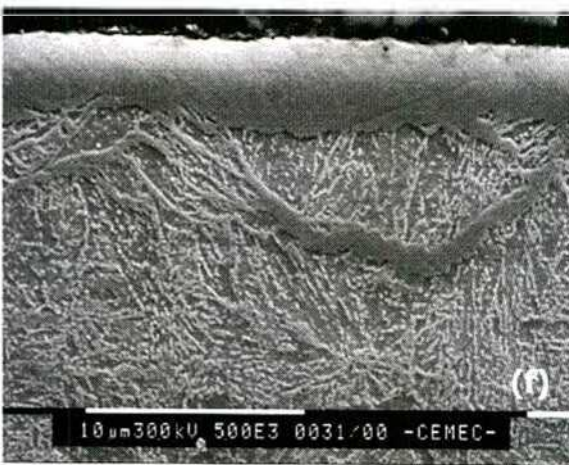
La Fig.5/4 muestra las microestructuras del acero AISI 4140 nitrurado por plasma DC-pulsado a 500 °C durante 1, 2, 4, 15, 20 y 28 h.

En la parte superior de las imágenes se observa una capa blanca o de compuestos de apariencia continua y uniforme, la cual no fue atacada por el reactivo Nital 3%.

Debajo de esta capa, se observa la microestructura correspondiente a la zona de difusión, donde el nitrógeno se encuentra en solución o formando nitruros.

En algunas imágenes se puede observar que la capa blanca creció a lo largo del borde de grano Fig.5/4(a), (b), (d) y (f).





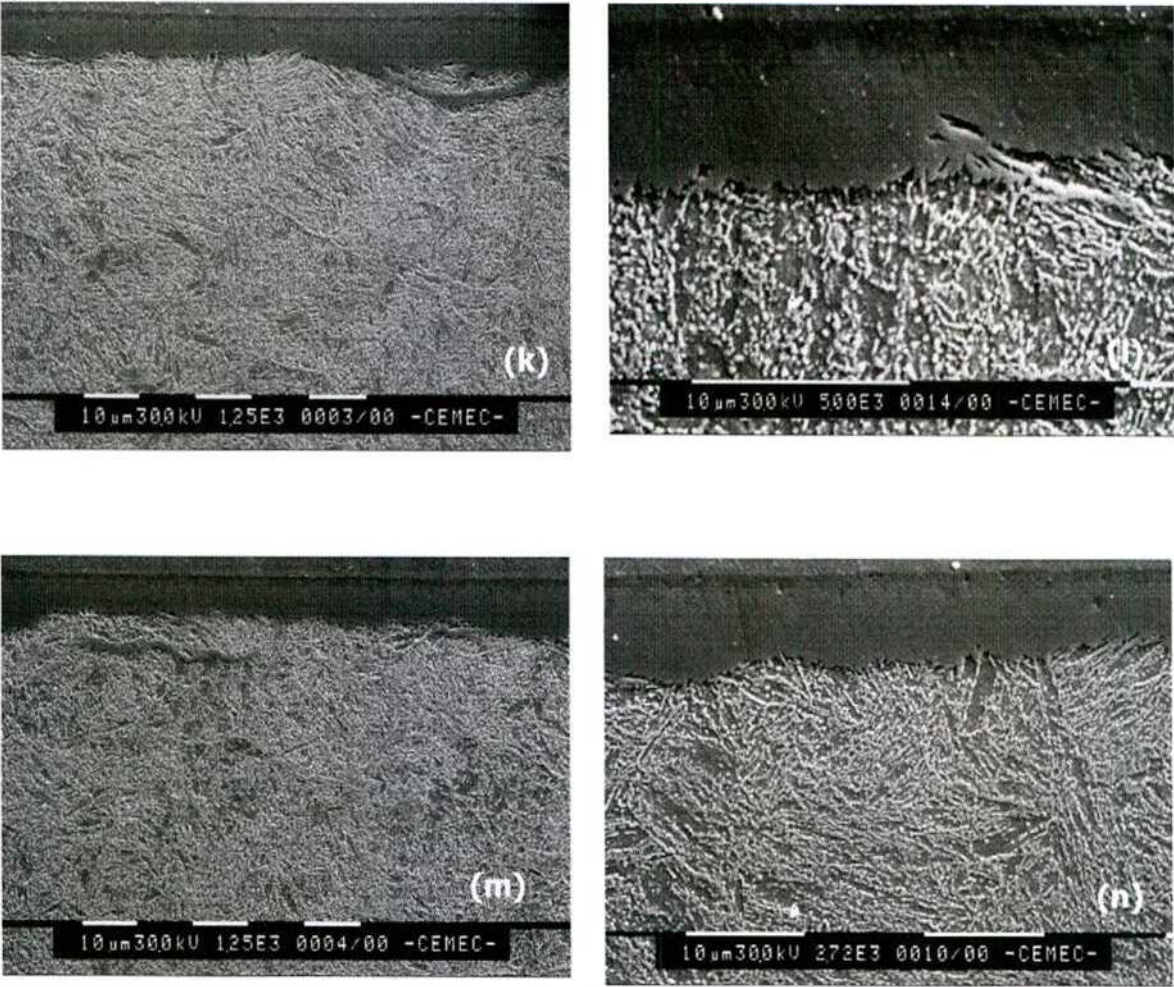


Fig.5/4. Micrografías SEM de un acero AISI 4140 nitrurado por plasma DC-pulsado a 500 °C durante: (a), (b) 1 h; (c), (d) 2 h; (e), (f), (g), (h) 4 h; (i), (j) 15 h; (k), (l) 20 h y (m), (n) 28 h.

En la Figura 5/4 se observa que el espesor de la capa de compuestos se incrementa con el tiempo de nitruración. La Figura 6/4 muestra la variación del espesor de la capa de compuestos en función del tiempo de nitruración iónica. El espesor crece muy rápido en las primeras horas de proceso, pero luego la velocidad de crecimiento disminuye. Marciniak [47] propuso un modelo para explicar la evolución del espesor de la capa de compuestos. En este caso, la cinética de crecimiento de la capa de compuestos puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$Th = a t^{1/2} + b t + c \qquad \text{ec. (1/4)}$$

donde Th es el espesor de la capa de compuestos en $[\mu\text{m}]$, a es el coeficiente de difusión en $[\mu\text{m h}^{-1/2}]$, b es la tasa de *sputtering* (SR) en $[\mu\text{m h}^{-1}]$, y c es el espesor de la capa de compuestos formada durante el transitorio (*ramp-up time*) en $[\mu\text{m}]$ [124].

El SR depende de la presión de gas, voltaje de aceleración, densidad de corriente de descarga y del material a ser removido. Si consideramos que el SR permanece constante durante el proceso, y que en nuestro experimento la nitruración comienza cuando las muestras alcanzan la temperatura de proceso ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) debido a la presencia de calefactores auxiliares en la cámara, entonces $c = 0$ (no hay capa de compuestos a $t = 0$). Si ajustamos los valores experimentales de la Figura 6/4 con (1/4), se obtiene que: $a = 2.278$ y $b = -0.168$. Por lo tanto, el SR calculado de nuestra experiencia coincide con los obtenidos para un acero similar [124].

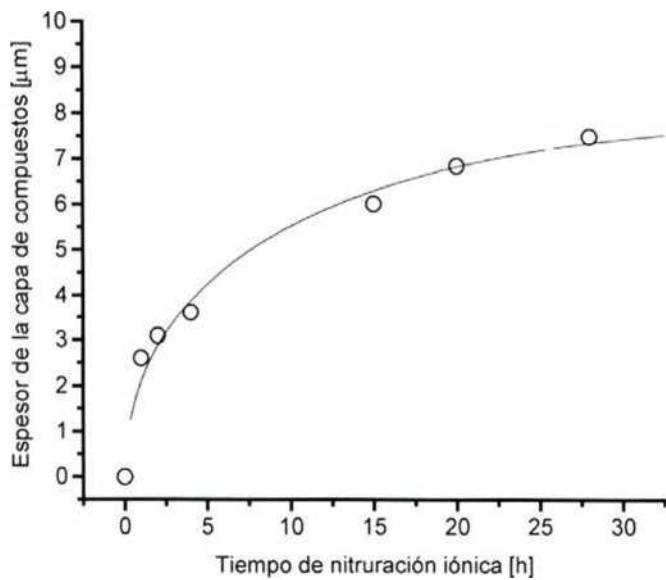
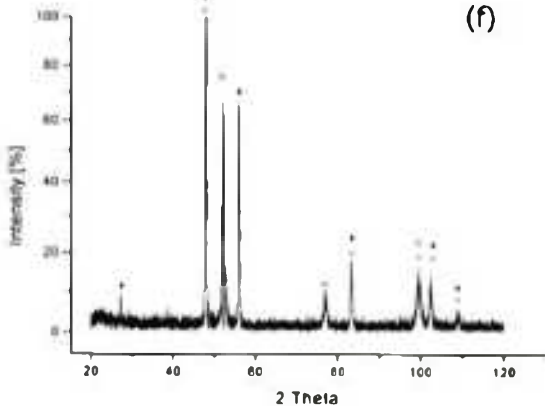
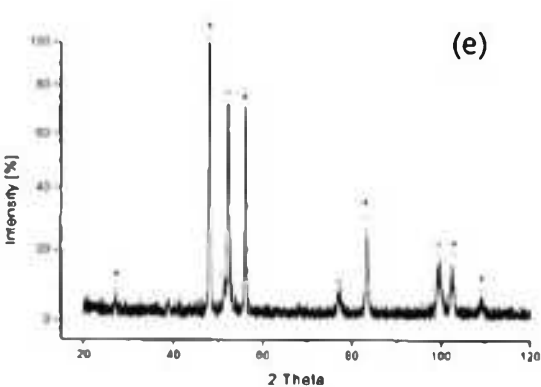
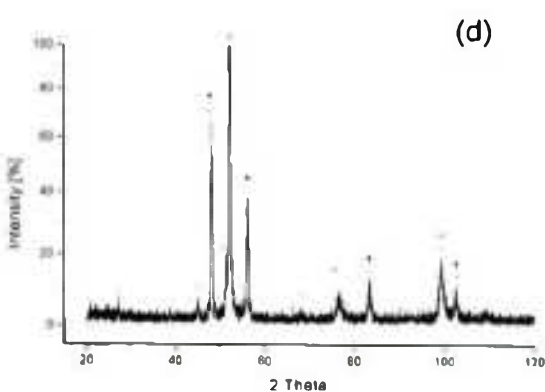
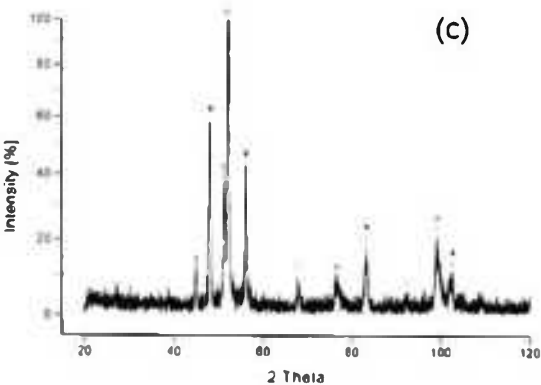
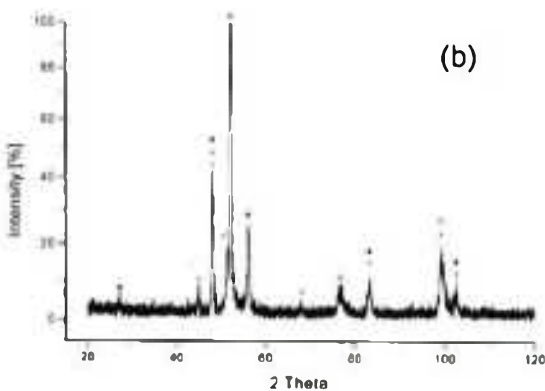
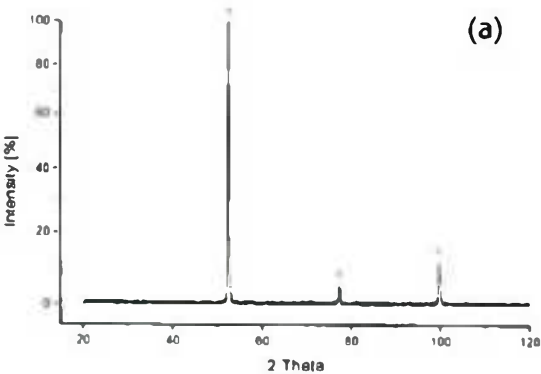


Fig.6/4. Variación del espesor de la capa de compuestos con el tiempo de tratamiento.

En la Figura 7/4 se presentan los difractogramas de rayos X típicos, para una muestra templada y revenida [Fig.7/4(a)] y nitruradas durante: 1 h [Fig.7/4(b)], 2 h [Fig.7/4(c)], 4 h [Fig.7/4(d)], 15 h [Fig.7/4(e)], 20 h [Fig.7/4(f)] y 28 h [Fig. 7/4(g)].



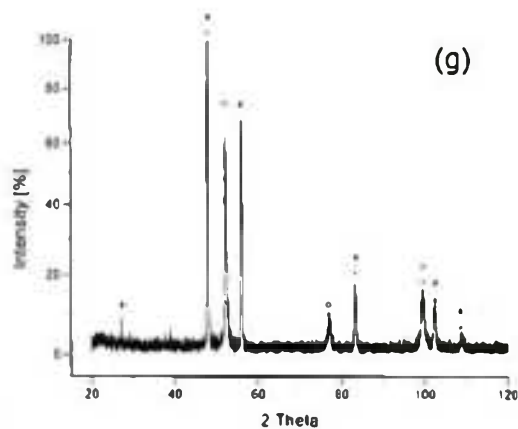


Fig.7/4. Difractogramas de rayos X correspondientes a la capa de compuesto de un acero AISI 4140: (a) sin nitrurar y nitrurado a 500 °C durante (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 4 h, (e) 15 h, (f) 20 h y (g) 28 h. (o) α -Fe, ($\diamond$) γ' -Fe₄N y (x) ϵ -Fe₂₋₃N.

El análisis muestra que a cortos tiempos de nitruración se presentan dos fases: ϵ -Fe₂₋₃N y γ' -Fe₄N, mientras que para prolongados períodos de proceso (>15 h) la fase ϵ no es detectada.

La Tabla I-4 muestra que la intensidad de la fase ϵ decrece gradualmente con el tiempo de tratamiento, indicando una disminución en la cantidad, mientras la intensidad de las líneas de difracción de la fase γ' se incrementan con el tiempo de tratamiento. Para tiempos de tratamiento mayores que 15 h, podemos considerar que las muestras tienen una capa de compuestos constituida por una fase: γ' .

Tabla I-4. Intensidades de líneas de difracción correspondiente a los nitruros ϵ y γ' para diferentes tiempos de nitruración.

Tiempo de nitruración iónica [h]	γ' (200)	ϵ (100)	$\Phi = \epsilon/\gamma'$
0	-	-	-
1	74	26	0,35
2	76	24	0,32
4	84	16	0,19
15	93	7	0,08
20	95	5	0,05
28	96	4	0,04

4.2.3.2. Zona de difusión

Como era esperado, se obtuvieron mayores espesores de zona de difusión para los tratamientos realizados durante tiempos de proceso más prolongados.

Es posible determinar el espesor de la zona de difusión mediante la asistencia de los perfiles de microdureza o mediante perfiles de composición de N.

En este trabajo, se determinó el espesor de zona de difusión de las muestras nitruradas durante diferentes tiempos de proceso mediante ambas técnicas.

La longitud de difusión d , definida como espesor de capa nitrurada efectivo, se puede estimar como [125]:

$$d = (D_e t)^{1/2} + c$$

ec. (2/4)

donde D_e es el coeficiente de difusión efectiva que depende del *in-diffusion* y el *trapping* (formación de nitruros) de N. La constante en la ecuación (2/4) tiene en cuenta el *onset time* del proceso de nitruración y t es el tiempo de tratamiento.

Dado que la profundidad de la capa nitrurada está asociada con la zona de difusión d y si consideramos a d como la profundidad donde la dureza decrece a un valor de 400 HV, es posible estimarla desde los perfiles de microdureza obtenidos para distintos tiempos (Fig.1/4 y 2/4). Como resultado de este análisis se encontró una relación lineal entre d y $t^{1/2}$ (con un coeficiente de difusión efectiva de N de $3,18 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y c de $0,11 \text{ }\mu\text{m}$), como es esperable para un proceso controlado por difusión (Fig.8/4).

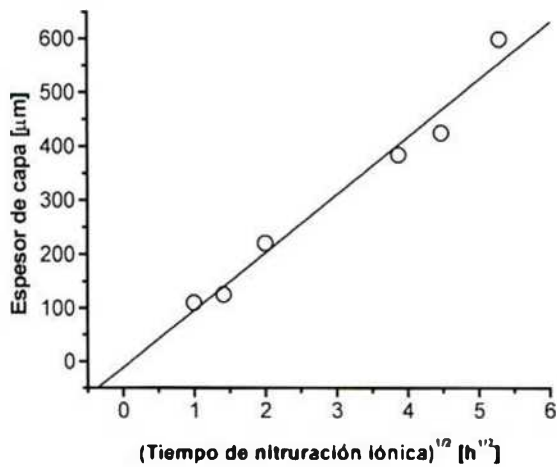


Fig.8/4. Profundidad de penetración vs. raíz cuadrada del tiempo para un acero AISI 4140 nitrurado por plasma. Según datos experimentales de microdureza.

En la Fig.9/4 se muestran los perfiles de composición química de C y N obtenidos mediante microanálisis EPMA realizados en las muestras nitruradas a diferentes tiempos de proceso.

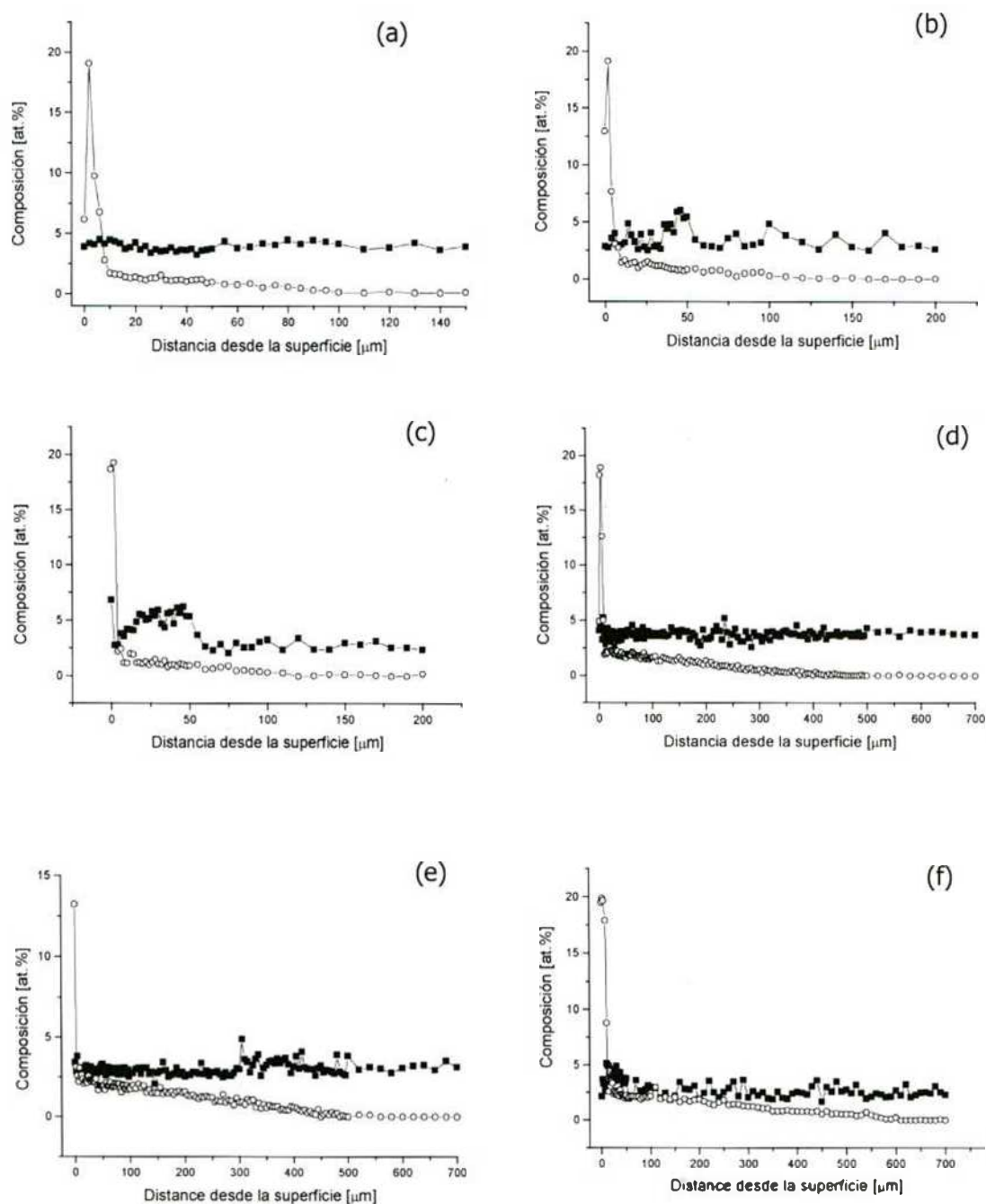
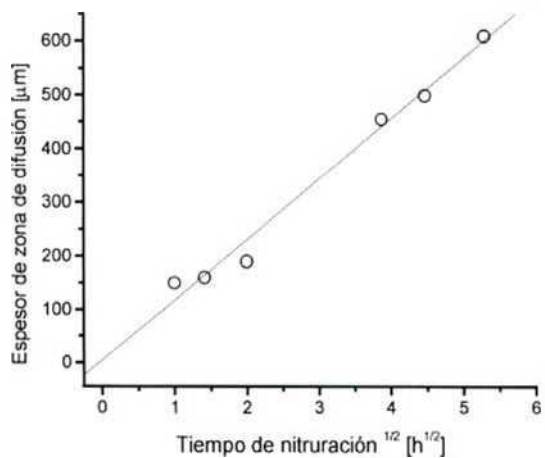


Fig.9/4. Perfiles de microanálisis EPMA de muestras nitruradas durante: 1 h (a), 2 h (b), 4 h (c), 15 h (d), 20 h (e), 28 h (f). C (■) y N (○).

En la Fig.9/4 no se muestran los perfiles de composición de los otros elementos determinados (Fe, Cr, Mn y Si), ya que los mismos no mostraron variaciones significativas a lo largo de la línea de medición.

En la Fig.10/4 se grafica el espesor de capa nitrurada, determinada mediante microanálisis EPMA, en función de la raíz del tiempo. De este análisis se encontró una relación lineal entre d y $t^{1/2}$ (con un coeficiente de difusión efectiva de N de $3,53 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y c de - 4,90).

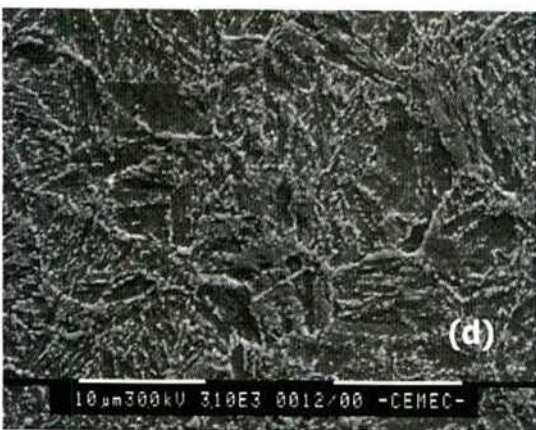


De la comparación entre las Fig.8/4 y Fig.10/4, se observa una correspondencia entre la variación en composición de N de la muestra y la variación de microdureza.

En la Fig.11/4 se muestran las micrografías electrónicas obtenidas a diferentes distancias desde la superficie.

Fig.10/4. Profundidad de penetración vs. raíz cuadrada del tiempo para un acero AISI 4140 nitrurado plasma nitrided según análisis EPMA.

Según la Fig.10/4 el espesor de la zona de difusión obtenida en la muestra nitrurada a 500 °C durante 20 h es de aproximadamente 500 μm. Por lo tanto, en las imágenes (h) e (i) sólo se observa el sustrato, mientras que en las otras se observa la zona de difusión. Como era de esperar, las imágenes correspondientes a zonas más cercanas a la superficie, presentan mayor cantidad de precipitados (Fe_4N).



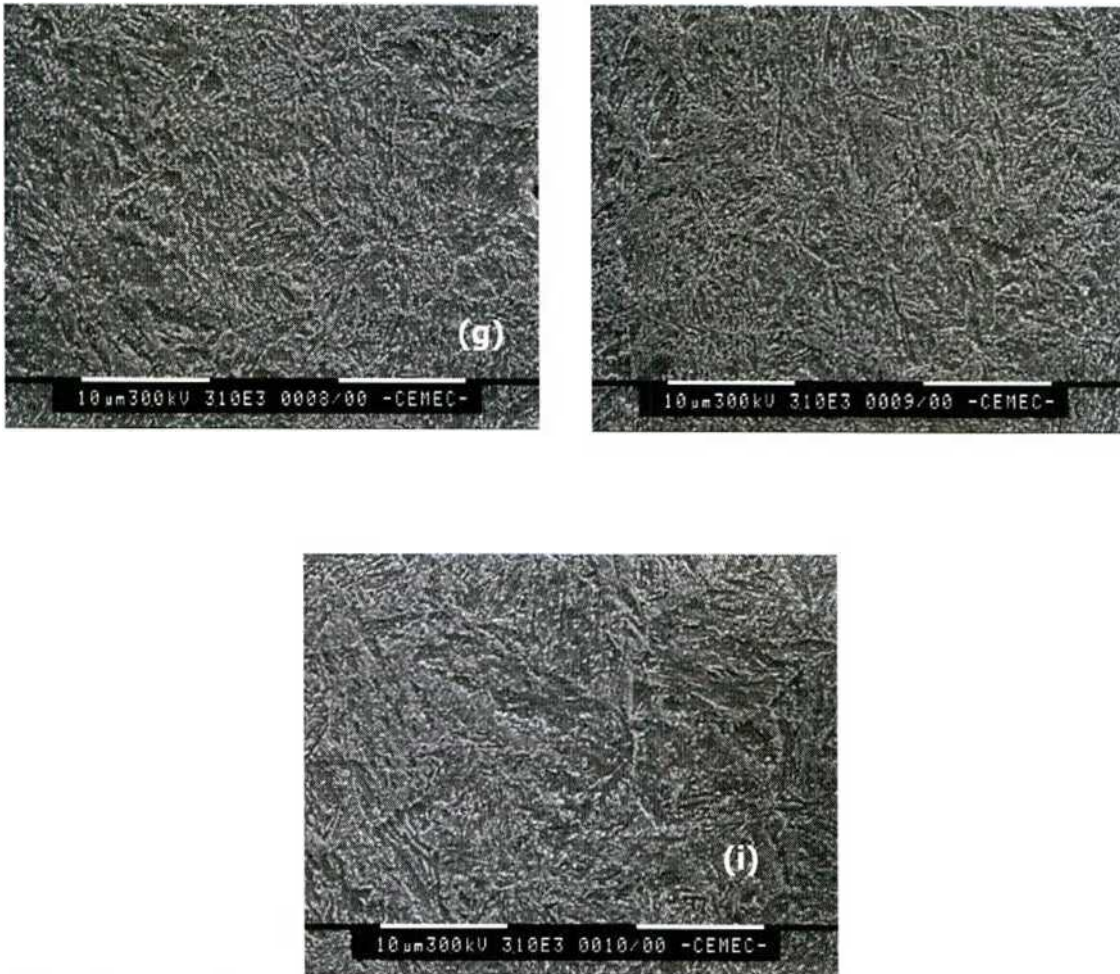


Fig.11/4. Micrografías electrónicas de las muestras nitruradas a 500 °C durante 20 h. (a) superficie, (b) 25 μm, (c) 50 μm, (d) 100 μm, (e) 200 μm, (f) 300 μm, (g) 500 μm, (h) 750 μm e (i) núcleo.

4.2.4. Fragilidad de la capa nitrurada

En la Figura 12/4 se observan las micrografías electrónicas de las improntas realizadas con el penetrador cónico HRC en la muestra templada - revenida y nitruradas a diferentes tiempos de proceso.

En la Figura 12/4(a), que corresponde a la muestra sin nitrurar, se puede observar deformación plástica como consecuencia del esfuerzo realizado por el penetrador en el ensayo. Sin embargo, en las Fig.12/4(b), (c) y (d) no se distingue deformación pero aparecen fisuras radiales que varían en número y longitud según se modifique el tiempo de nitruración. Las improntas realizadas en muestras nitruradas durante tiempos mayores a 15 h no presentan fisuras [Fig.12/4 (e), (f) y (g)].

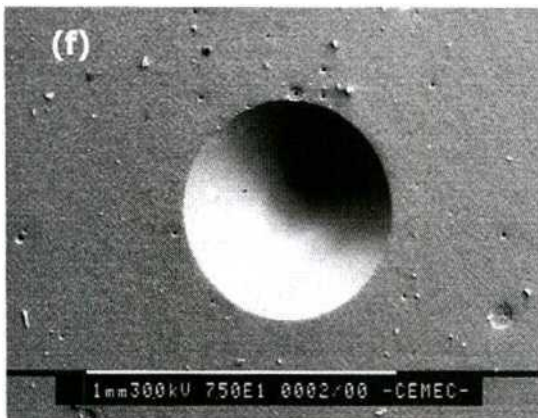
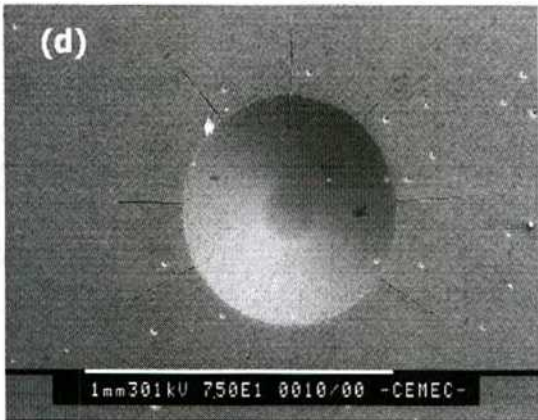
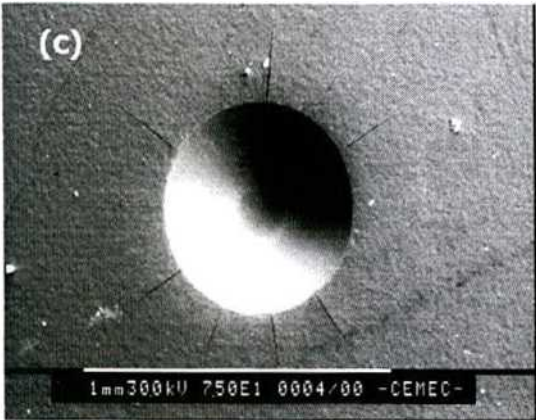
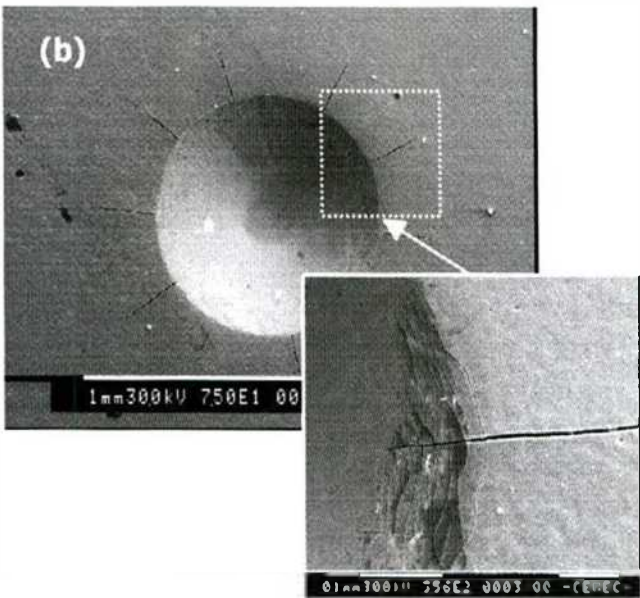
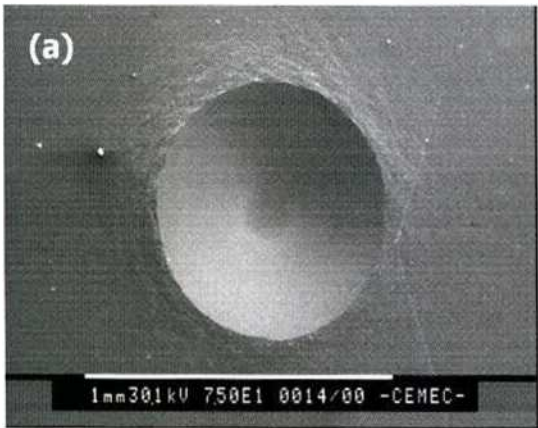




Fig.12/4. Imágenes SEM de improntas HRC realizadas en muestras de un acero AISI 4140 sin nitrurar (a) y nitrurado a 500 °C durante: (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 4 h, (e) 15 h (f) 20 h y (g) 28 h

En la Figura 13/4 se presentan los gráficos correspondientes a la evolución del número de grietas [Fig. 13/4(a)] y longitud media de grieta [Fig.13/4(b)] para la muestra templada y revenida y las muestras nitruradas durante distintos intervalos de tiempos (1 – 28 h).

Del gráfico 13/4 y la Figura 12/4 se desprende que las muestras no nitruradas y las nitruradas durante tiempos mayores a 15 h no muestran fisuras.

La Fig.13/4(a) muestra un descenso en el número de grietas según se incrementa el tiempo de nitruración, mientras que la longitud media de grieta se incrementa hasta encontrar un máximo en la muestra nitrurada durante 4 h y luego disminuye hasta no observarse fisuras en las muestras nitruradas a tiempos mayores a 15 h.

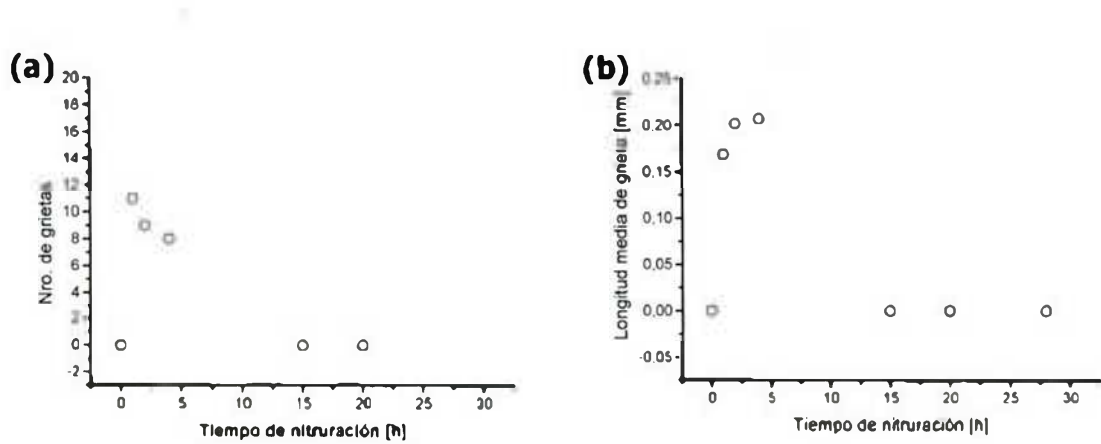


Fig.13/4.(a) Nro. de grietas vs. tiempo de nitruración, (b) longitud de grieta vs. tiempo de nitruración

4.2.5. Topografía

El estudio topográfico se divide en tres partes según la zona estudiada: región central, borde y aro de erosión (Fig.3/3).

4.2.5.1. Región central

En la Figura 14/4 se muestran imágenes SEM y AFM de la región central del acero templado y revenido. La superficie presenta marcas espaciadas producidas durante la operación de desbaste y pulido. El valor de rugosidad media de la superficie, determinada por AFM es aproximadamente de 14 nm con un valor máximo de altura pico-valle de $H_{pv} = 35$ nm sobre el área mapeada de $25\text{ }\mu\text{m}^2$.

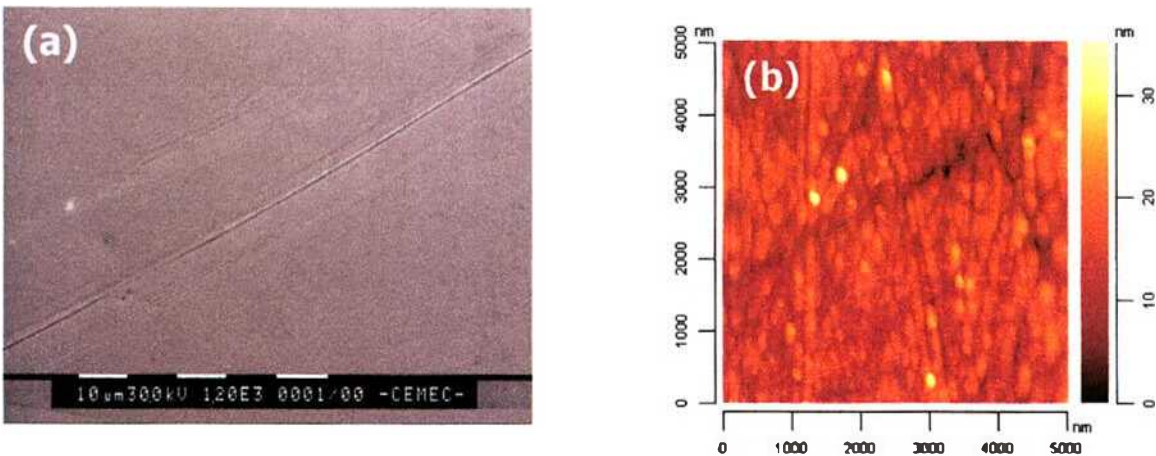


Fig.14/4. Aspecto superficial de un acero AISI 4140 templado y revenido. (a) imagen SEM y (b) imagen AFM

La Figura 15/4 muestra imágenes SEM y AFM de la región central de muestras nitruradas por plasma durante 1 h. La superficie no evidencia las marcas de desbaste y aparece cubierta uniformemente por pequeñas microformaciones o *droplets*. Luego de nitrurar la muestra durante 1 h, la rugosidad media se incrementó a 111 nm con $H_{pv} = 232$ nm.

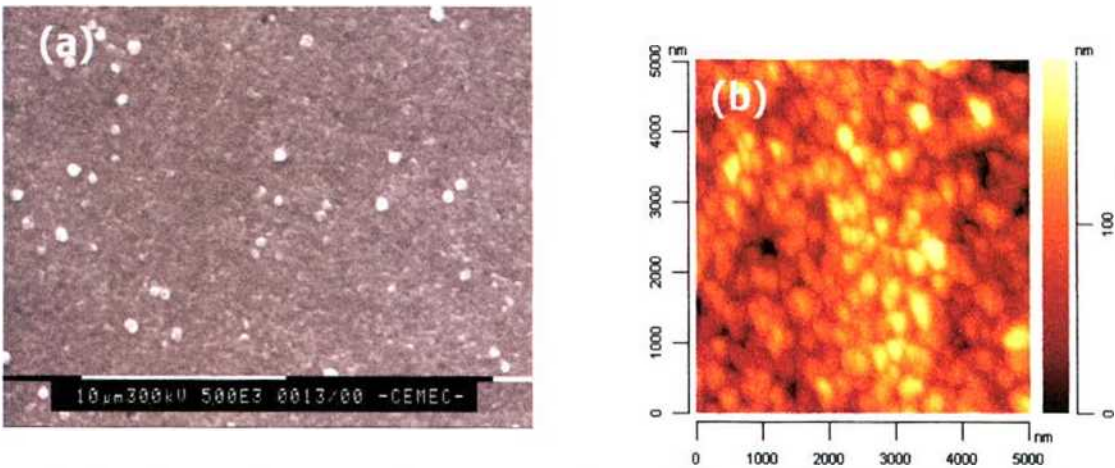
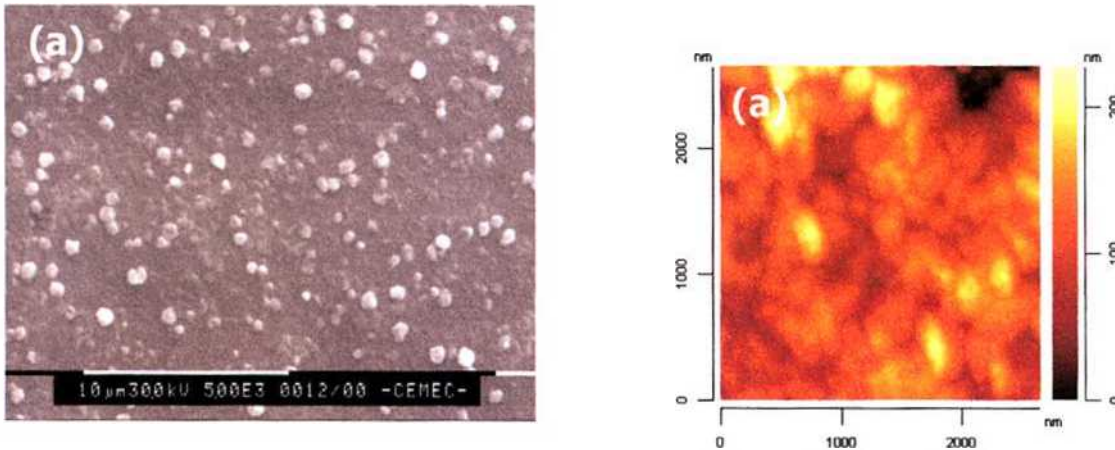
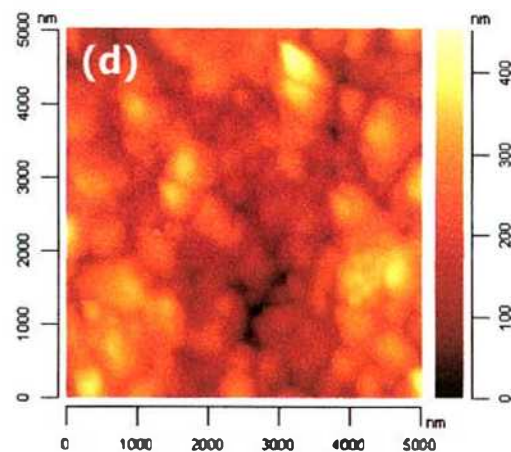
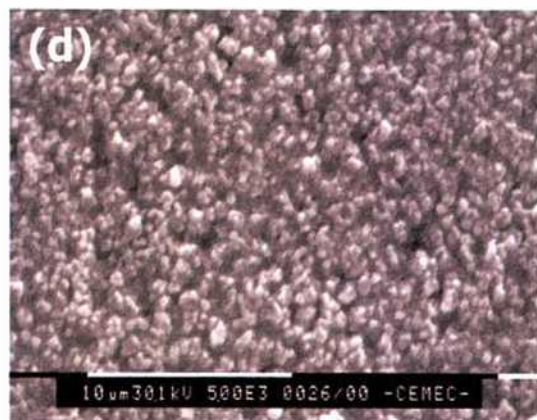
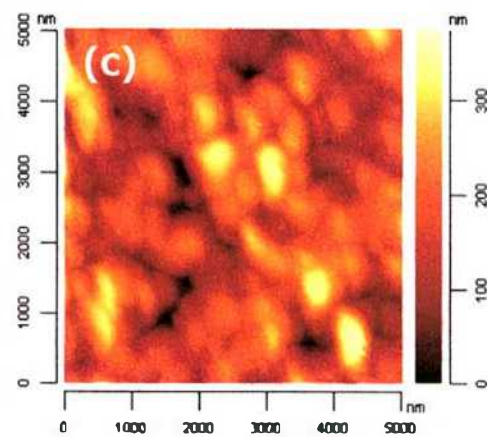
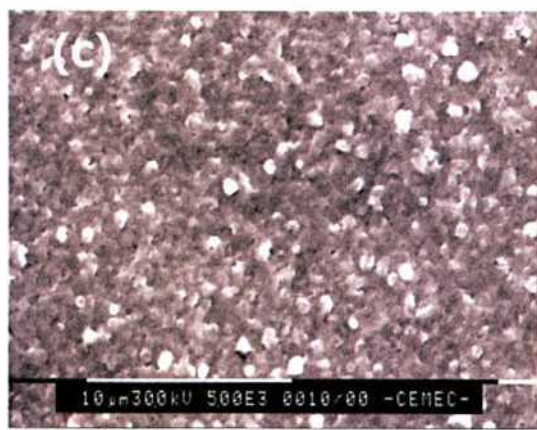
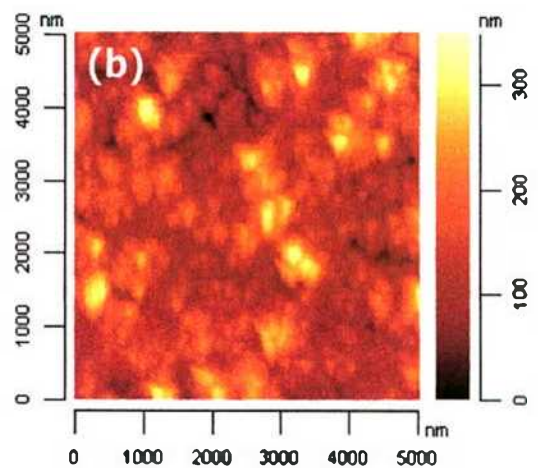
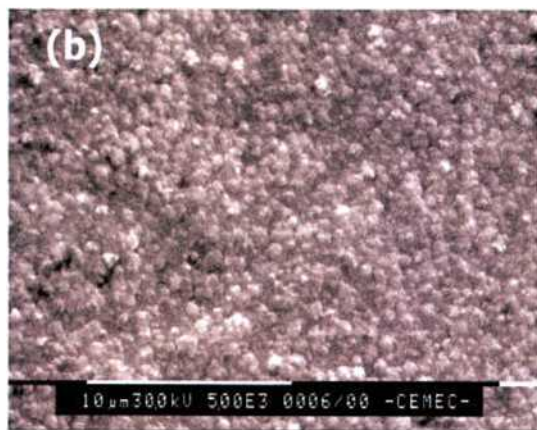


Fig.15/4. Topografía superficie de un acero AISI 4140 después de ser nitrurado a 500 °C durante 1 h.
(a) Imagen SEM y (b) Imagen AFM

La Figura 16/4 muestra imágenes SEM y AFM de muestras nitruradas por plasma durante 2, 4, 15, 20 y 28 h. El incremento en el tiempo de nitruración produce un incremento del tamaño de las microformaciones que comienzan a solaparse, dando como resultado grandes conos con una menor densidad de microformaciones en la superficie.





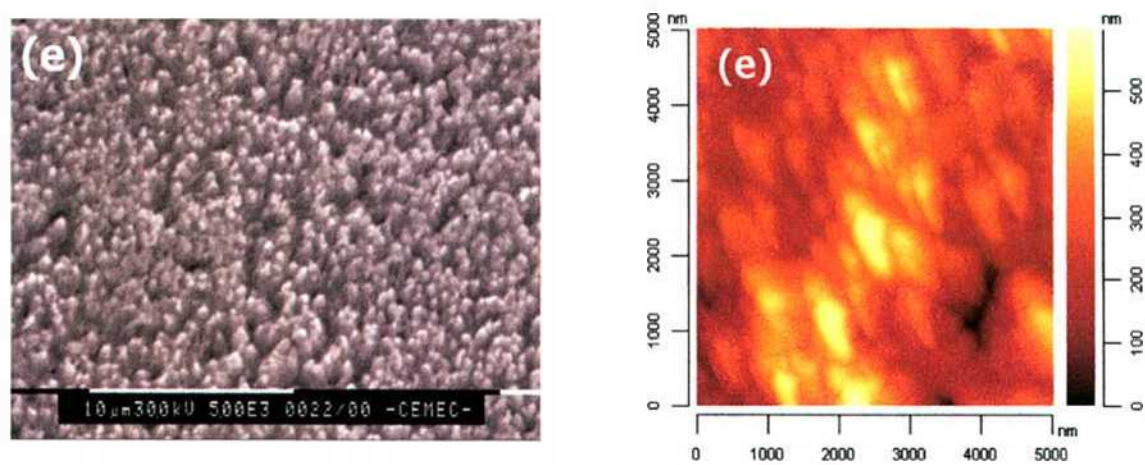


Fig.16/4. Imágenes SEM y AFM de la topografía de un acero AISI 4140 nitrurado a 500 °C durante:
(a) 2 h, (b) 4 h, (c) 15 h, (d) 20 h y (e) 28 h

La Figura 17/4 corresponde al perfil de la muestra nitrurada durante 20 h, la misma revela que las microformaciones poseen estructuras cónicas.

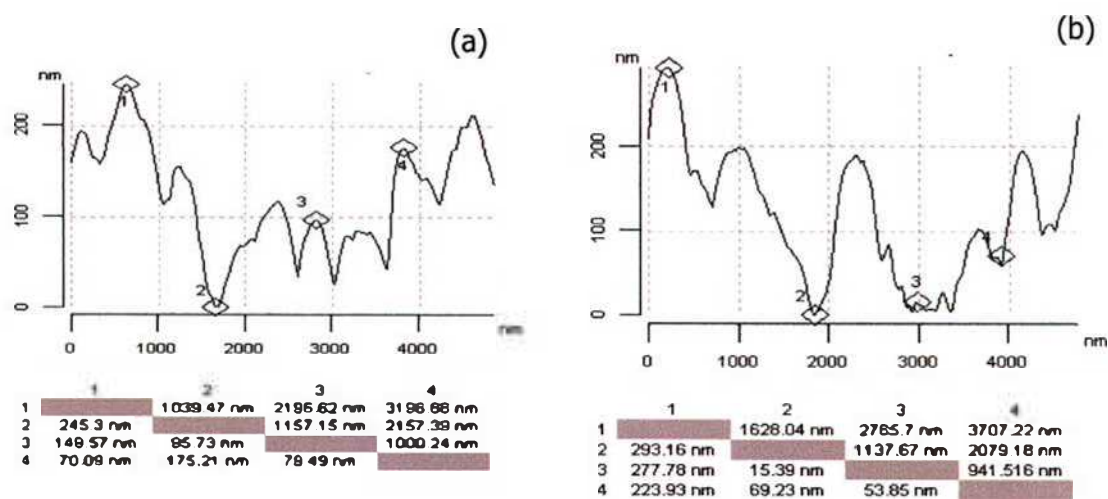


Fig.17/4. Imágenes AFM. Perfil de la superficie de un acero AISI 4140 nitrurado por plasma DC-pulsado a 500 °C durante 20 h. (a) y (b) muestran los perfiles medidos en diferentes zonas de la región central de la muestra nitrurada

Las tablas que se exhiben en la parte inferior de la Fig.17/4 detallan en las columnas los valores de las alturas entre los puntos que se muestran en el perfil asociado, mientras que las filas corresponden a las distancias entre los puntos indicados en el perfil correspondiente.

La Figura 18/4 presenta la evolución de los parámetros de rugosidad: Máxima diferencia de altura pico-valle (*Maximum Height Difference*), Media (*Mean*) y la Raíz Cuadrática Media (*RMS - Root Mean Square*), determinados por AFM en una área de 5x5 μm^2 en la región central de las muestras.

La rugosidad superficial, aparentemente, se incrementa con la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento (Fig.19/4).

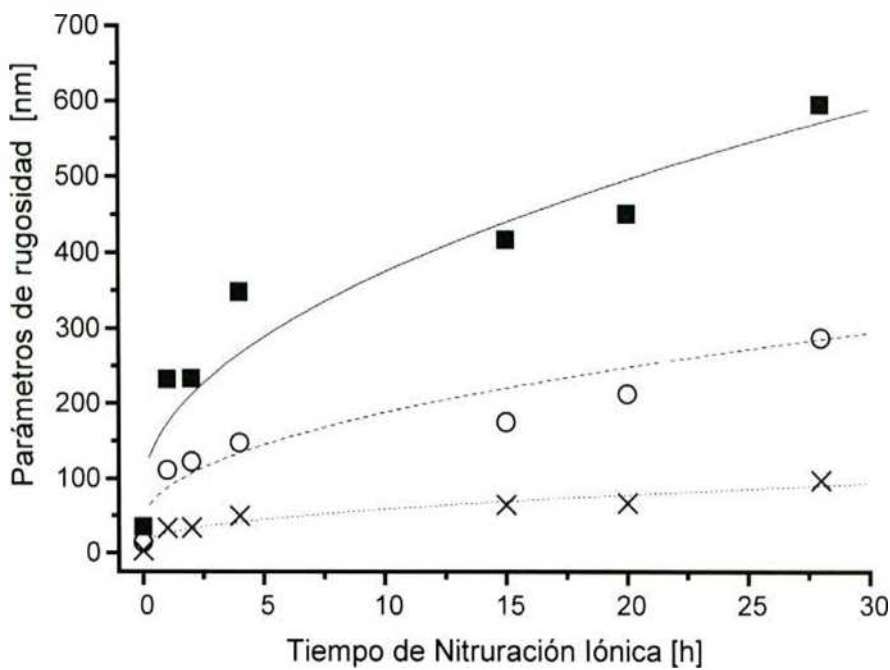


Fig.18/4. Parámetros de rugosidad vs. tiempo de nitruración iónica
(■) Max. Diferencia de altura pico-valle, (O) Media y (x) RMS

En la Fig.19/4 se presenta la evolución del parámetro *Ra* en un área de 25 nm^2 , determinada mediante AFM y perfilometría, en función del tiempo de nitruración iónica. Se observa que el parámetro de rugosidad *Ra*, determinado con las técnicas AFM y perfilometría, crece en forma proporcional al tiempo^{1/2}.

Las ecuaciones 3/4 y 4/4 Ajustan los valores obtenidos de del parámetro de rugosidad *Ra* determinado mediante las técnicas de AFM y perfilometría y para los distintos tiempos^{1/2} de nitruración por plasma.

$$Ra_{AFM} = 9,15 + 12,03 t^{1/2}$$

ec. (3/4)

$$Ra_{Per} = 45,53 + 20,63 t^{1/2}$$

ec. (4/4)

Donde:

Ra_{AFM} : Parámetro de rugosidad Ra determinada mediante AFM [nm]

Ra_{Per} : Parámetro de rugosidad Ra determinado mediante perfilometría [nm]

t : tiempo [h]

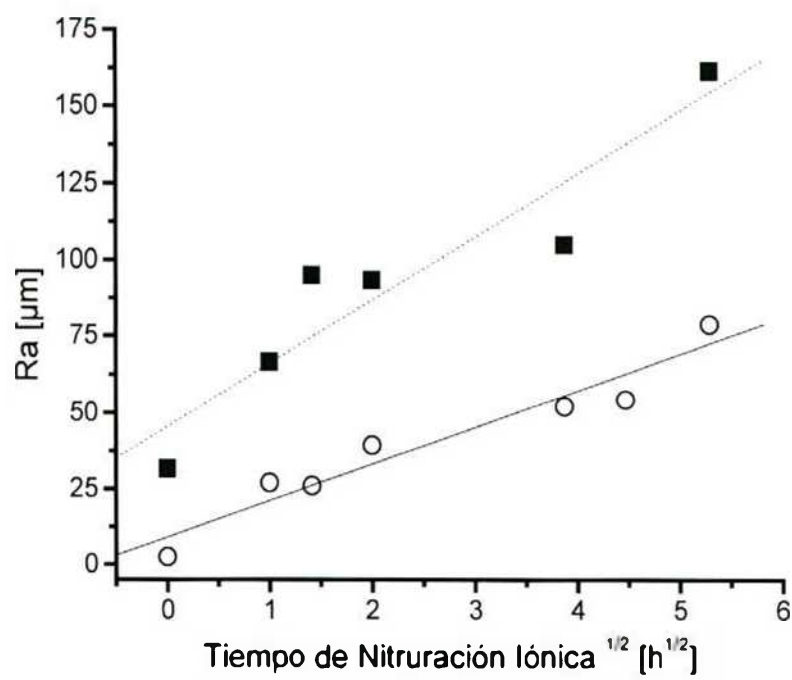


Fig.19/4. Parámetro de rugosidad Ra vs. tiempo de nitruración iónica. Medido por:(■) Perfilometría y (O) AFM.

También se distingue, para todos los tiempos de nitruración iónica, que los valores de Ra determinados por perfilometría son mayores que los determinados por AFM.

4.2.5.2. Borde

La Figura 20/4 muestra imágenes SEM tomada en el borde y centro de la muestra nitrurada a 500 °C durante 20 h. Es posible observar en la región central microformaciones

columnares perpendiculares a la superficie y al acercarse al borde de la muestra esta orientación se inclina hacia fuera de la misma.

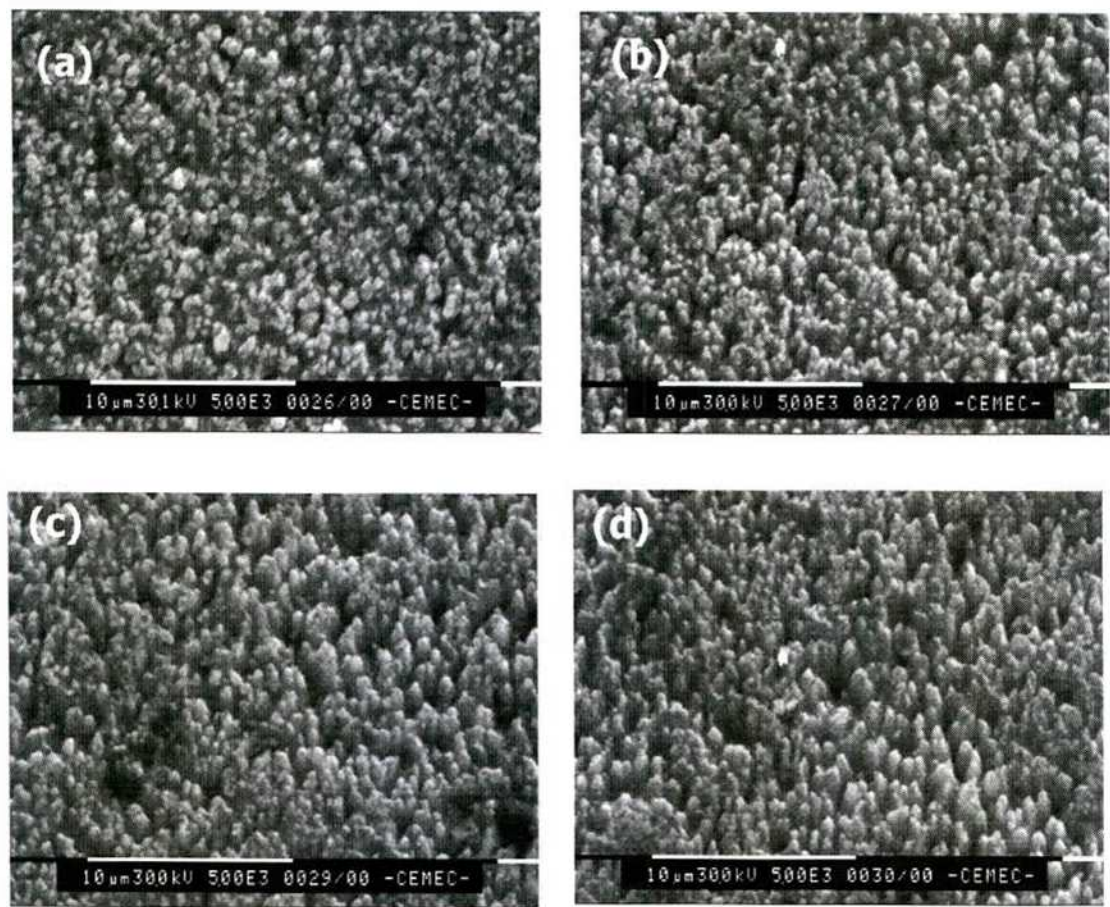


Fig.20/4. Topografía de la muestra nitrurada a 500 °C durante 20 h. Imágenes obtenidas para diferentes distancias desde el borde: (a) centro, (b) 170 μm, (c) 120 μm y (d) 50 μm.

4.2.5.3. Aro de erosión

Las Imágenes de la Fig.21/4(a), (b), (c) y (d) corresponden a muestras cúbicas, que han sufrido una preparación superficial de pulido con alúmina de 1 μm y luego fueron nitruradas. Las imágenes 21/4(a) y (b) corresponden a fotografías SM de la muestra nitrurada durante 1 h y las imágenes de la Fig.21/4(c) y (d) corresponden a la muestra nitrurada a 500 °C durante 2 h. Se puede observar, a una distancia determinada del borde, una morfología diferente a la del centro de la muestra, aparece una zona más clara definida como aro de erosión [126].

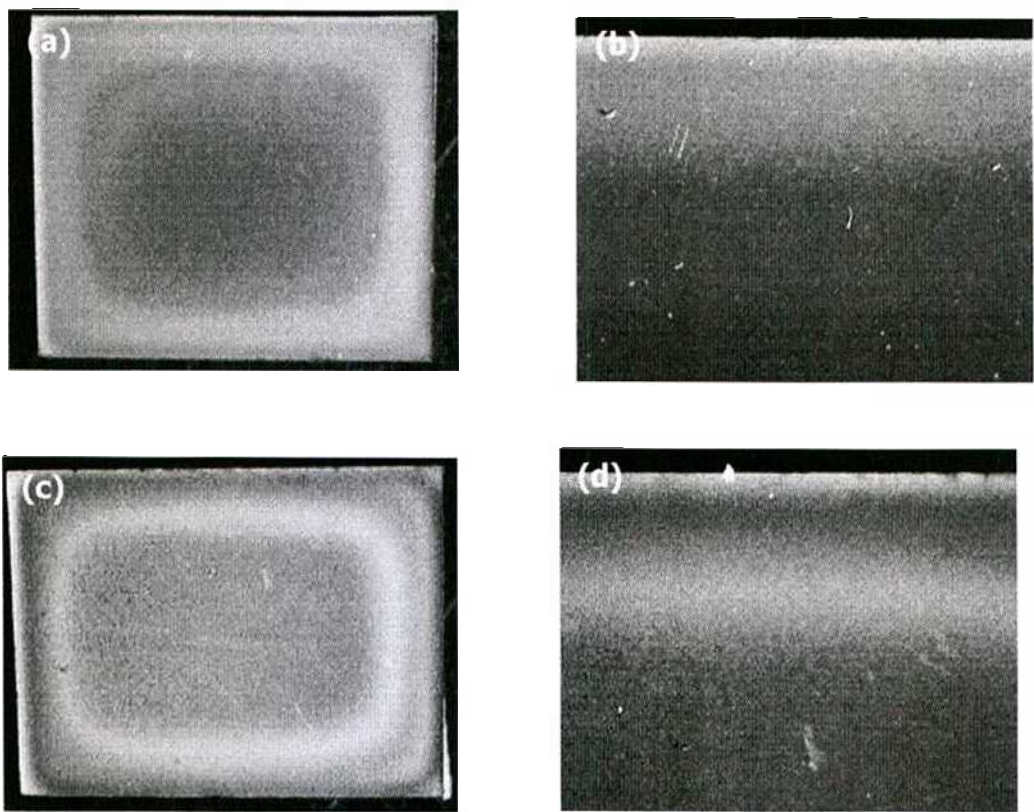
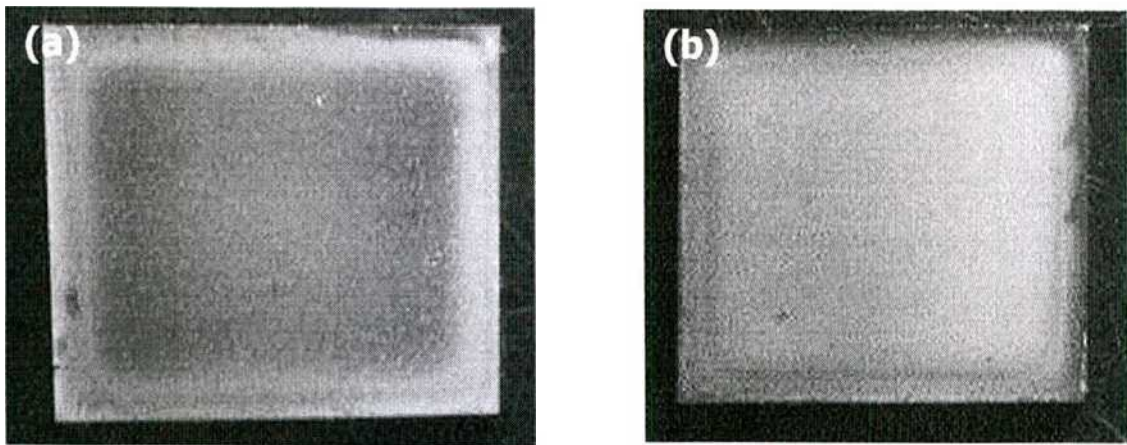


Fig.21/4. Imágenes SM. (a) y (b) muestra cúbica nitrurada durante 1 h, (c) y (d) muestra cúbica nitrurada 2 h

Las imágenes 22/4 (a), (b) y (c) corresponden a muestras cúbicas nitruradas a 500 °C durante 4, 15 y 20 h, respectivamente. De la observación de las mismas se deduce que el efecto de borde disminuye según aumenta el tiempo de tratamiento, no observándose indicios del mismo en las muestras nitruradas durante tiempos mayores a 20 h [Fig.22/4(c)].



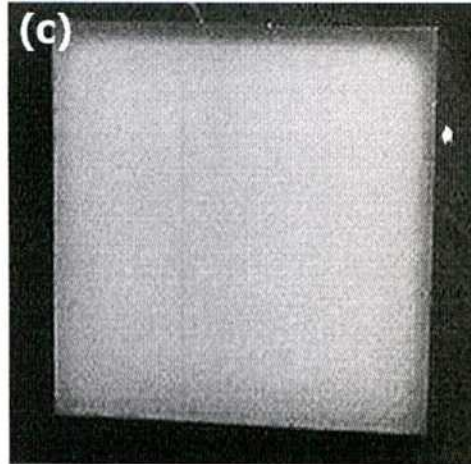


Fig.22/4. Imágenes SM de las muestras nitruradas a 500 °C durante: (a) 4 h, (b) 15 h y (c) 20 h

4.2.6. Comportamiento tribológico

Para estudiar el comportamiento tribológico de las muestras de AISI 4140 templado y revenidos y nitruradas, se realizaron ensayos *pin-on-disk*.

Los ensayos se realizaron en la muestra templada - revenida y en la muestra nitrurada a 500 °C durante 15 h.

4.2.6.1. Coeficiente de fricción

En la Figura 23/4 se presenta el gráfico del coeficiente de fricción vs. distancia recorrida, para la muestra sin nitrurar y nitrurada durante 15 a 500 °C. Se observa que en el comienzo del ensayo de deslizamiento de las muestras nitruradas por plasma, se produce un rápido incremento en el coeficiente de fricción alcanzando un valor máximo de $\mu_{\max}$, de 0,87 luego de 17,14 m y luego se observa una caída del coeficiente de fricción para llegar a un valor estable de $\sim 0,57$. Mientras que el coeficiente de fricción para el acero AISI 4140 templado y revenido fue de $\sim 0,53$ (valor estable).

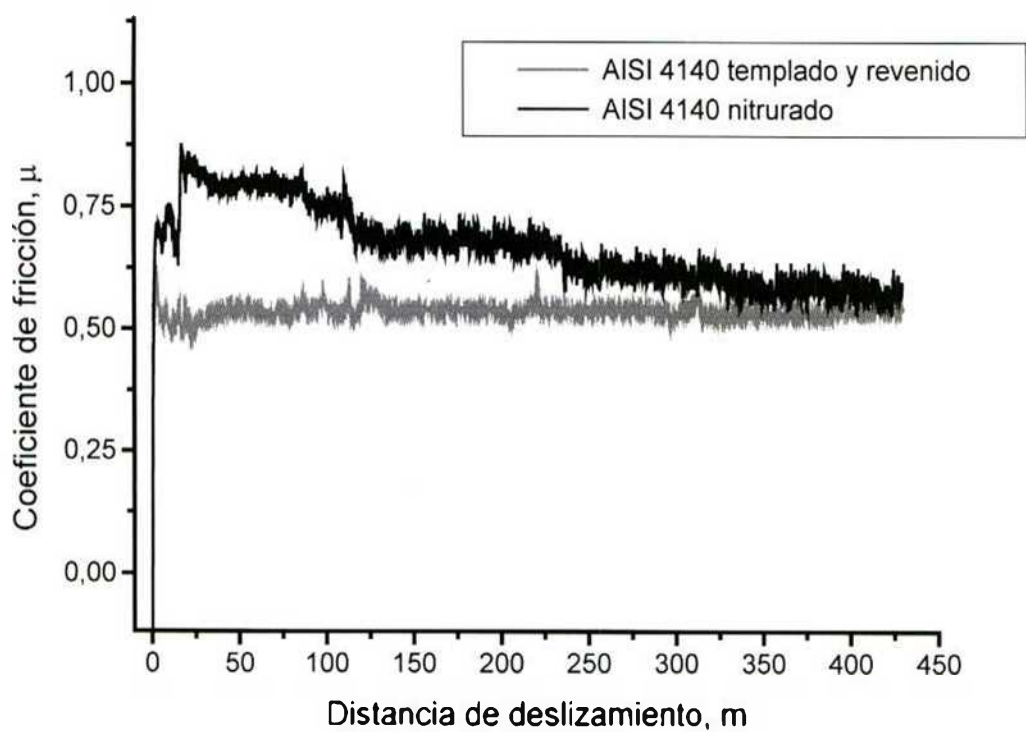


Fig.23/4. Coeficiente de fricción vs. distancia de deslizamiento.

La pérdida en peso determinada en las muestras (*disk*) de acero AISI 4140 sin tratamiento y nitrurado por plasma, luego de una distancia recorrida de 430 m, fue de 9,8 mg y 3,7 mg respectivamente.

4.2.7. Comportamiento frente a la corrosión

El comportamiento frente a la corrosión fue evaluado en una muestra templada - revenida y en una muestra nitrurada por plasma durante 15 h a 500 °C. Esta elección, como se detalló en el Capítulo 3, fue determinada luego del análisis microestructural, de microdureza y fragilidad de capa.

En la Fig.24/4 se presentan las curvas de polarización de la muestra templada - revenida, donde no se observa una zona pasiva y de la muestra nitrurada durante 20 h a 500 °C, que presenta una amplia zona pasiva.

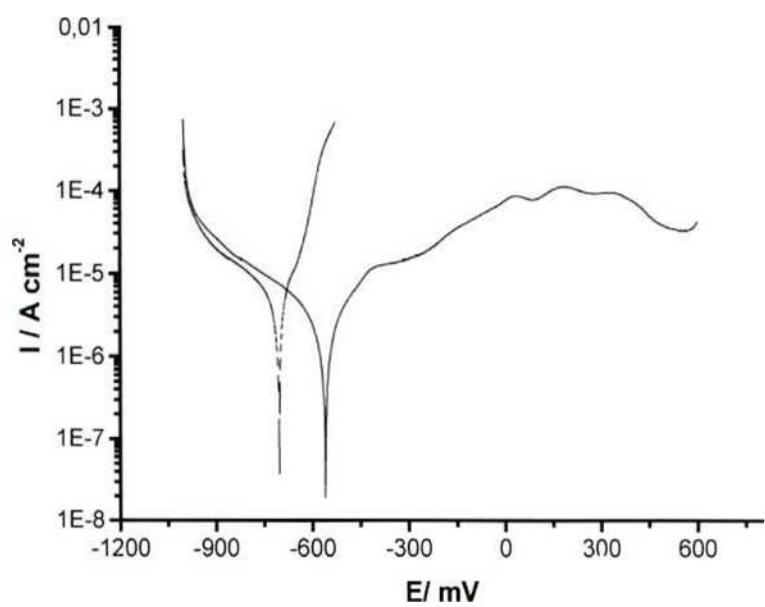


Fig.24/4. Curvas potenciodinámicas de las muestras AISI 4140: (.....) sin tratamiento, (—) nitruradas durante 20 h a 500 °C

En la Fig.25/4 se observa un ensayo de polarización cíclica, mediante el mismo es posible analizar la tendencia a la corrosión por picado de la muestra.

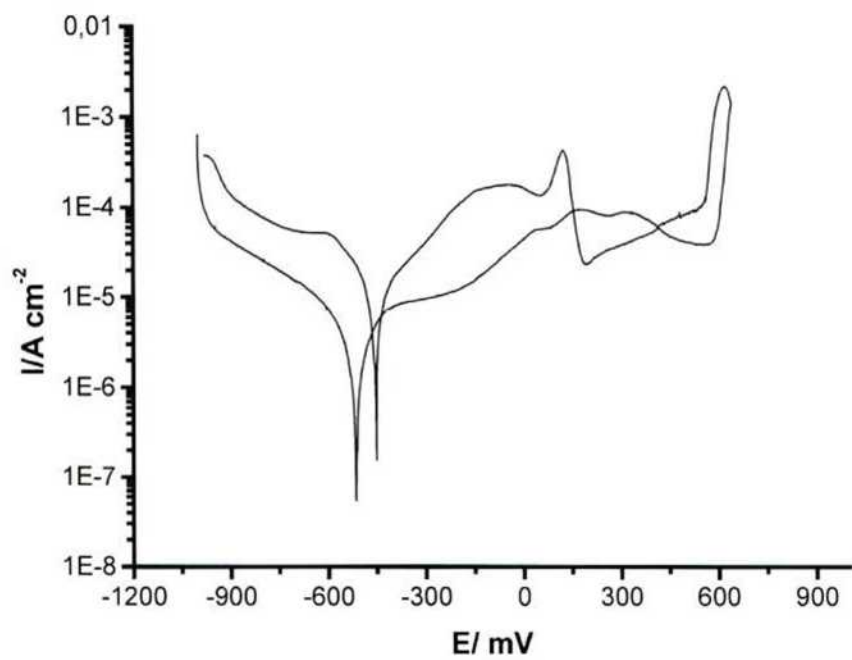


Fig.25/4. Ensayo de polarización cíclica

El E_{pit} (potencial de picado) es del orden de 600 mV vs. SCE. El *loop* de histéresis es relativamente pequeño y E_{pro} (potencial de protección) es próximo a E_{pit} (460 y 600 mV). La densidad de corriente anódica para la muestra nitrurada es del orden de $10^{-4} - 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, mientras que para la muestra sin nitrurado es mayor a $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$.

4.3 Discusión

Microestructura y microdureza

De los resultados experimentales obtenidos se concluye que todas las muestras nitruradas a diferentes tiempos presentaron un incremento significativo de la dureza en superficie. El valor máximo de dureza fue obtenido en la muestra nitrurada a 500 °C durante 2 h, y este resultado puede ser explicado por la dependencia con el tiempo del endurecimiento por dispersión de los nitruros en la matriz. Los precipitados de un cierto tamaño y número producen el mayor efecto en la obstrucción del movimiento de las dislocaciones y logran entonces el máximo endurecimiento. Para tiempos mayores, las partículas precipitadas son más grandes, llevando a una disminución en la densidad de precipitados y en la dureza. Por lo tanto, existe un tiempo de nitruración óptimo para el cual se consigue un valor máximo de dureza.

El desarrollo de la capa de compuestos está principalmente determinado por la temperatura y tiempo de proceso, así como también el potencial de nitruración [5].

En el caso de la nitruración iónica el crecimiento de la capa blanca posee una desviación considerable del crecimiento parabólico respecto al observado en la nitruración gaseosa [127]. Esta desviación puede ser explicada en términos del *sputtering*, el cual produce la eliminación de los nitruros formados [128], la denitruración [110] y el rol de la capa como una barrera para la formación de átomos libres de Fe [129].

Una idea semicuantitativa de la variación y distribución de las fases puede ser obtenida comparando las intensidades de las líneas de difracción (100) y (200) correspondientes a las fases ϵ y γ' respectivamente, las cuales no se superponen y son bastante intensas. Un análisis similar fue realizado por Kurny y colaboradores [110].

Es bien conocido que las mejores características de ductilidad y fatiga se obtienen cuando la capa de compuestos consiste solamente de una fase, por ejemplo: $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ o $\epsilon-\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ [130].

En presencia de una polifase ($\gamma' + \epsilon$), se desarrollan tensiones internas como consecuencia de las diferentes estructuras. En tal sentido, las muestras tratadas durante tiempos mayores a 15 h son las que presentan las mejores características, ya que presentan una mayor homogeneidad y poseen una capa de compuestos constituida por una sola fase ($\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$).

Una variación similar fue observada por Kurny y colaboradores [110] para un acero En40B. Sin embargo, Çelik y colaboradores [108], no observaron variaciones durante la nitruración iónica de un acero AISI 4140 para tratamientos realizados durante 1 y 10 h a diferentes temperaturas, siendo la única fase observada ($\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$). Otros investigadores [110-112] han observado en la capa de compuestos de un acero API X65L la transformación opuesta ($\text{Fe}_4\text{N} \rightarrow \text{Fe}_{2-3}\text{N}$) con el incremento del tiempo de nitruración (0,5 a 28 h). Ellos encontraron la formación de una subcapa $\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ a mayores tiempos de nitruración, e interpretaron a esta transformación como un resultado de la acumulación de N en la capa de compuestos, producida por el menor coeficiente de difusión de N en la capa blanca que en $\alpha - \text{Fe}$.

Dos factores influyen en la cinética de formación de la capa blanca durante la nitruración iónica: el SR [47,124] y el contenido de C en el acero [5]. En este trabajo, la mayor cantidad de fase ϵ en el inicio del proceso puede ser explicada en términos de la cantidad de C en el acero, debido a que el mismo estabiliza esta fase. La evolución $(\epsilon + \gamma') \rightarrow \gamma'$, que se observa en la Tabla III-4, podría ser en consecuencia del *sputtering* catódico y/o generada por una transformación de fase $\epsilon \Rightarrow \gamma'$. Si consideramos que para las primeras horas de proceso, la capa de compuestos está dividida en dos subcapas, una capa superior enriquecida en fase ϵ y una capa inferior rica en fase γ' , el *sputtering* catódico removerá la fase ϵ durante las primeras horas de proceso. Esta hipótesis es soportada por Marciniak [47] y Sun [128], quienes mostraron la distribución de fases como una función de la distancia desde la superficie de la muestra, teniendo en cuenta el *sputtering* catódico.

De acuerdo a la evolución de las fases $(\epsilon + \gamma') \Rightarrow \gamma'$ debido a la transformación de fases $\epsilon \Rightarrow \gamma'$, algunos investigadores [131] piensan que la misma podría ser el resultado de la difusión de C hacia afuera del acero durante la nitruración, llevando a la decarburación de la superficie del acero y la desestabilización de la fase ϵ . En esta investigación, este mecanismo no puede ser considerado debido a que los perfiles de C obtenidos por EPMA no mostraron variaciones en la cantidad de C en la superficie de las muestras tratadas a diferentes tiempos de proceso.

Fragilidad de la capa nitrurada

Del análisis de las Figuras 12/4 y 13/4, se pueden realizar las siguientes consideraciones cualitativas:

La indentación (HRC) efectuada en la muestra templada y revenida presenta en la región circundante a la impronta una zona deformada plásticamente sin fisuras.

Las muestras nitruradas durante tiempos de proceso inferiores a 15 h presentan grietas radiales uniformemente distribuidas a lo largo del perímetro circular de la impronta.

Los tratamientos realizados a 500 °C durante tiempos mayores a 15 h no presentan grietas, exhibiendo una superficie endurecida con relativamente baja fragilidad de capa. Esta característica puede ser atribuida a que luego de 15 h de nitruración la capa producida es monofásica (Fe_4N), y en consecuencia, se encuentra libre de tensiones internas. Además la superficie endurecida posee un espesor de capa blanca y una zona de difusión adecuados para soportar la carga sin fisurarse.

Topografía

La nucleación y crecimiento de las microformaciones en la superficie nitrurada son determinados por las intensidades relativas de sputtering y redeposición [123,132].

El incremento del tiempo de nitruración produce un aumento de las microformaciones que comienzan a superponerse, dando como resultado grandes conos y una menor densidad superficial de microformaciones.

De la observación de la evolución de los parámetros de rugosidad determinados en la región central de las muestras mediante perfilometría y AFM (Fig.19/4), se desprende, aparentemente, que la rugosidad superficial se incrementa con la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento. En la Figura se evidencia una diferencia entre las mediciones realizadas con el perfilómetro y con el AFM. Esta diferencia entre las dos técnicas puede deberse a la diferencia de áreas o longitudes de medida, siendo el área ensayada en AFM del orden de 10^{-18} m^2 y la longitud de barrido del rugosímetro del orden de 10^{-6} m .

Es de conocimiento, que durante la nitruración por plasma el SR es mayor cerca de los bordes que en la región central de las muestras [123,133], lo que genera una variación de la morfología en esta zona respecto a la región central.

Esta variación, en la dirección de crecimiento de las microformaciones puede ser explicada como un resultado del cambio en el campo eléctrico cerca del borde de la muestra (Fig.20/4). El mismo efecto ha sido observado en las muestras tratadas bajo diferentes tiempos de nitruración.

Comportamiento tribológico

La nitruración en los aceros de baja aleación puede generar una capa blanca en la superficie nitrurada. Esta capa, como se describe en el análisis microestructural, dependiendo de los parámetros de proceso, puede estar ausente o estar compuesta de ambos o alguno de los nitruros Fe_4N – Fe_{2-3}N . Si bien la capa de compuestos, generalmente es dura y frágil, una delgada capa blanca monofásica de nitruros Fe_4N producida por nitruración por plasma es más dúctil y resistente al desgaste que una capa monofásica Fe_{2-3}N o una capa polifásica (Fe_{2-3}N - Fe_4N) por lo que para muchas aplicaciones en ingeniería la capa compuesta de nitruros Fe_4N no es necesario eliminarla, ya que la misma genera una mejora en la respuesta tribológica [113]. Esto explica el interés especial en estudiar el comportamiento tribológico de la muestra nitrurada a 500 °C durante 15 h, ya que del análisis microestructural y de fragilidad se desprende que es una condición óptima de proceso.

De los resultados del ensayo *pin-on-disk* y de la observación microscópica de las superficies desgastadas se puede inferir que la principal causa asociada al rápido desgaste de las muestras sin nitrurar fue la intensa deformación plástica, que ocurre en la superficie y subsuperficie de la muestra. Mientras que en las muestras nitruradas, la capa tratada redujo la deformación plástica en la subsuperficie [5] y en consecuencia se obtuvo una menor pérdida en peso luego del ensayo; la deformación se limitaría a la zona más cercana a la superficie y sería, en consecuencia, aparentemente un desgaste oxidativo.

La evolución del coeficiente de fricción según la distancia de deslizamiento, presentó para las muestras nitruradas un coeficiente levemente superior frente a las sin nitrurar (Fig.23/4); posiblemente el incremento en el coeficiente de fricción observado en la primera etapa del ensayo esté asociado con la producción de partículas duras abrasivas, producto de la fractura de la capa de compuestos. La caída del coeficiente de fricción luego de ~ 85 m

puede estar asociado con la remoción completa de la capa de compuestos. Finalmente, el coeficiente de fricción de la muestra nitrurada se estabiliza en un valor de aproximadamente 0,57, que es muy cercano al obtenido en la muestra sin nitrurar (Fig.23/4).

Por lo tanto, el mejoramiento en la resistencia al desgaste, determinado como pérdida en peso, de las muestras nitruradas frente a las no tratadas, puede ser atribuido a cambios en las propiedades mecánicas de la muestra nitrurada más que a las propiedades de deslizamiento. Este resultado es consistente con el determinado por S. Karaoğlu [114]; sin embargo, existen otros autores que presentan resultados diferentes [120].

Comportamiento frente a la corrosión

Del análisis de las curvas potenciodinámicas (Fig.24/4), se desprende que las muestras nitruradas poseen un mejor comportamiento frente a la corrosión que las templadas y revenidas en el medio estudiado. Esto se desprende de la significativa disminución de la corriente anódica y la existencia de una amplia zona pasiva en las muestras nitruradas (Fig.24/4).

4.4. CONCLUSIONES

- El crecimiento de la capa de compuestos no sigue una ley parabólica con el tiempo de tratamiento. De acuerdo a los datos experimentales, se obtuvo una ecuación que predice el espesor de capa blanca y zona de difusión bajo las condiciones de nitruración estudiadas.
- Cuando el tiempo de nitruración es incrementado, la capa de compuestos pasa desde una fase mixta $\{\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N} + \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}\}$ a una monofase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Se espera que las muestras tratadas durante largos períodos de tiempo (>15 h) presenten una mejor ductilidad y resistencia a la fatiga, ya que muestran una capa homogénea consistente de solamente fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$.
- Se encontró una relación lineal entre el espesor de la zona de difusión y la raíz cuadrada del tiempo de nitruración iónica, tal como era esperado para un proceso de

difusión en volumen. El coeficiente de difusión efectivo de N determinado de acuerdo a los datos experimentales fue $3.18 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

- La dureza de superficie depende del tiempo de nitruración. La misma se incrementa en las primeras horas, donde alcanza el valor máximo, y luego decrece, aparentemente debido al engrosamiento de los nitruros precipitados.
- Las capas nitruradas formadas a tiempos mayores de 15 h presentan una menor fragilidad que las capas formadas a tiempos menores, posiblemente debido a la combinación de una capa de compuestos de espesor uniforme y homogénea (nitruros Fe_3N), sumado a la presencia de una zona de difusión de un espesor mayor a $400 \mu\text{m}$, adecuado para soportar mejor la capa de compuestos.
- El incremento en el tiempo de nitruración produce un aumento en el tamaño de las microformaciones en la superficie de las muestras, produciendo conos de mayor tamaño y una menor densidad superficial de microformaciones.
- Todos los parámetros de rugosidad se incrementaron con el tiempo de nitruración. La velocidad de incremento fue mayor durante las primeras horas de nitruración, lo que podría estar relacionado con la intensidad relativa de sputtering y redeposición.
- La dirección de crecimiento de las microformaciones cambia cerca del borde de la muestra. Esto podría ser una consecuencia del cambio de las líneas del campo eléctrico cerca de los bordes.
- Las muestras nitruradas presentan una mejora significativa en la resistencia al desgaste frente a las templadas y revenidas.
- La evolución del coeficiente de fricción según la distancia de deslizamiento, presentó para las muestras nitruradas un coeficiente levemente superior frente a las templadas y revenidas

- Las curvas de polarización mostraron que la muestra con capa blanca constituida por nitruros γ' -Fe₄N, tuvo una menor velocidad de corrosión que la muestra sin nitrurar, en una solución de 3% NaCl.

Capítulo 5

Nitruración iónica DC - pulsada de un acero de inoxidable martensítico AISI 410

En este capítulo se presentan y analizan las características microestructurales y morfológicas, como también el comportamiento tribológico y frente a la corrosión de un acero inoxidable martensítico AISI 410 nitrurado por plasma a diferentes temperaturas.

5.1. Introducción

Los aceros inoxidables son actualmente empleados como materiales de ingeniería, debido a su resistencia frente a la corrosión. Sin embargo, su baja resistencia al desgaste y su limitado comportamiento tribológico limitan su utilización en algunas aplicaciones. Por este motivo, existe un gran interés en mejorar las propiedades de superficie de estos materiales a través de tratamientos termoquímicos asistidos por plasma, especialmente nitruración iónica [95]. Si bien los aceros inoxidables pueden ser nitrurados y así obtener un incremento en la dureza de superficie, que mejora su comportamiento tribológico, éste es acompañado por una pérdida en resistencia a la corrosión de la capa nitrurada [11,95]. En los últimos años, varias investigaciones han intentado resolver el problema. La nitruración por plasma ha sido empleada exitosamente a relativamente bajas temperaturas (debajo de 500 °C) [12,13], mientras que las empleadas en los tratamientos de nitruración convencional son de aproximadamente 550 - 600 °C [14]. Se observó entonces que la nitruración por plasma a baja temperatura en aceros inoxidables austeníticos puede producir una capa de alta dureza con buena resistencia frente a la corrosión [14,15]. Esta capa consiste en una solución sólida intersticial de N en austenita; esta fase es también llamada austenita expandida (γ_N) o fase S.

A pesar de los varios estudios que se llevaron a cabo en nitruración iónica de aceros inoxidables austeníticos, pocos han sido realizados en aceros inoxidables martensíticos [17-19]. Estos últimos son una buena alternativa para medios corrosivos intermedios y aplicaciones a baja temperatura [17-19].

En este capítulo, se presentan y analizan las características microestructurales y morfológicas, como también el comportamiento tribológico y frente a la corrosión, de un acero inoxidable martensítico AISI 410 con diferentes estructuras (recocido y templado-revenido) nitrurado por plasma a diferentes temperaturas de proceso.

5.2. Resultados

5.2.1. Sustrato

Como se detalla en el punto 3.1., el estudio del acero AISI 410 se realizó sobre un sustrato con dos microestructuras diferentes: recocido de globulización (material recibido) (A) y templado y revenido (QT).

La caracterización del material recibido (A) consistió en determinar las temperaturas M_s y A_{c1} , el porcentaje de ferrita delta y examinar las microestructuras. La temperatura M_s corresponde a la temperatura de inicio de transformación martensítica y A_{c1} corresponde a la temperatura de transformación inferior en calentamiento, a partir de la cual comienza la transformación austenítica.

5.2.1.1 Determinación de temperaturas: M_s y A_{c1}

Existe un interés particular en el efecto de los elementos de aleación sobre las temperaturas A_{c1} y M_s . La temperatura A_{c1} tiene una influencia directa en el tratamiento de revenido que se realiza en estos aceros. Como se verá mas adelante, en muchos aceros con 12% Cr es necesario efectuar un revenido en el rango de temperaturas 600-700 °C para obtener la mejor combinación de propiedades mecánicas y frente a la corrosión. Sin embargo un prolongado revenido a 700–725 °C ablanda este acero para un posterior maquinado o fabricación. Como la reaustenización durante el revenido es inoeseable, es necesario conocer el efecto de los diferentes elementos de aleación en la temperatura A_{c1} con el objeto de establecer un límite en la temperatura de revenido para el acero en estudio. Se prefiere que la temperatura A_{c1} no supere los 700 °C [134].

Según diversos estudios la adición de algunos elementos de aleación a la aleación base (Fe-Cr 12%) disminuyen o incrementan la temperatura A_{c1} [134].

La determinación de la temperatura M_s es también importante, ya que la misma controla la estructura final obtenida y es deseable que esta temperatura sea superior a 200 °C [135]. El efecto de los elementos de aleación en disminuir la temperatura M_s debajo de 300 °C (que es la temperatura M_s de la aleación base) se detalla en la Tabla I-5

En este trabajo se determinaron las temperaturas M_s y A_{c1} mediante el empleo de modelos y ensayos dilatométricos.

Determinación mediante modelos

El modelo que se empleó para estimar el valor de Ac1 y Ms se basa en la influencia que ejercen los elementos de aleación sobre estas temperaturas para aceros con 12% Cr (tabla I-5) [134].

Las temperaturas Ac1 y Ms de la aleación base (Fe-Cr 12 %) son de aproximadamente 740 °C y 300 °C, respectivamente y la adición de algunos elementos de aleación disminuyen o incrementan estas temperaturas según los valores que se indica en la Tabla I-5.

Tabla I-5. Efectos de los elementos de aleación en las temperaturas Ac1 y Ms. Temperatura Ac1 y Ms de aleación base: 740 °C y 300 °C respectivamente.

Depresión Ac1, °C / % de aleación		Depresión Ms, °C/ % de aleación	
Níquel	-30	Carbono	-474
Manganeso	-25	Manganeso	- 33
Cobalto	-5	Molibdeno	-21
Silicio	+20 -30*	Tungsteno	-11
Aluminio	+30	Silicio	-11
Molibdeno	+25	Níquel	-17
Vanadio	+50	Cromo	-17

* Para el Silicio existen dos modelos los cuales indican que el mismo puede incrementar o disminuir la temperatura Ac1.

Empleando los datos detallados en la Tabla I-5 y la composición del acero AISI 410 empleado en este trabajo, se obtiene los siguientes valores de Ms y Ac1:

Ms = 185,09 °C

Ac1 = 725 °C (considerando el factor Si +20)

Ac1 = 704,5 °C (considerando el factor Si -30)

Ambos valores son superiores a 700 °C que es la temperatura mínima recomendada para evitar reaustenización [134].

Determinación mediante dilatometría

En la Figura 1/5 se presentan los resultados de dilatometría obtenidos durante el calentamiento y enfriamiento de una muestra de acero AISI 410.

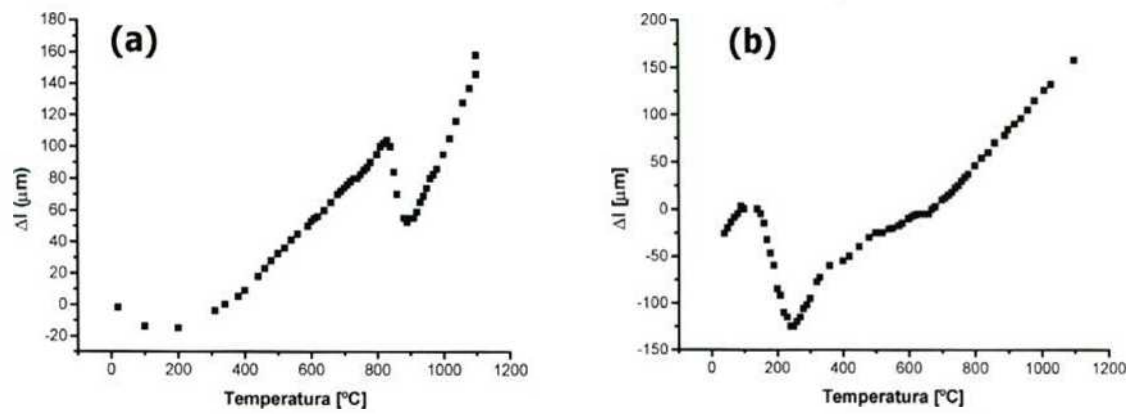


Fig.1/5. Curvas dilatométricas: (a) calentamiento, (b) enfriamiento

En la Figura 1/5 se puede observar que los valores de Ms y Ac1 para el acero en estudio son aproximadamente 245 °C y 830 °C, respectivamente.

En la Fig.2/5 se muestran los diagramas TTT y de templabilidad para un acero inoxidable martensítico AISI 410 [136].

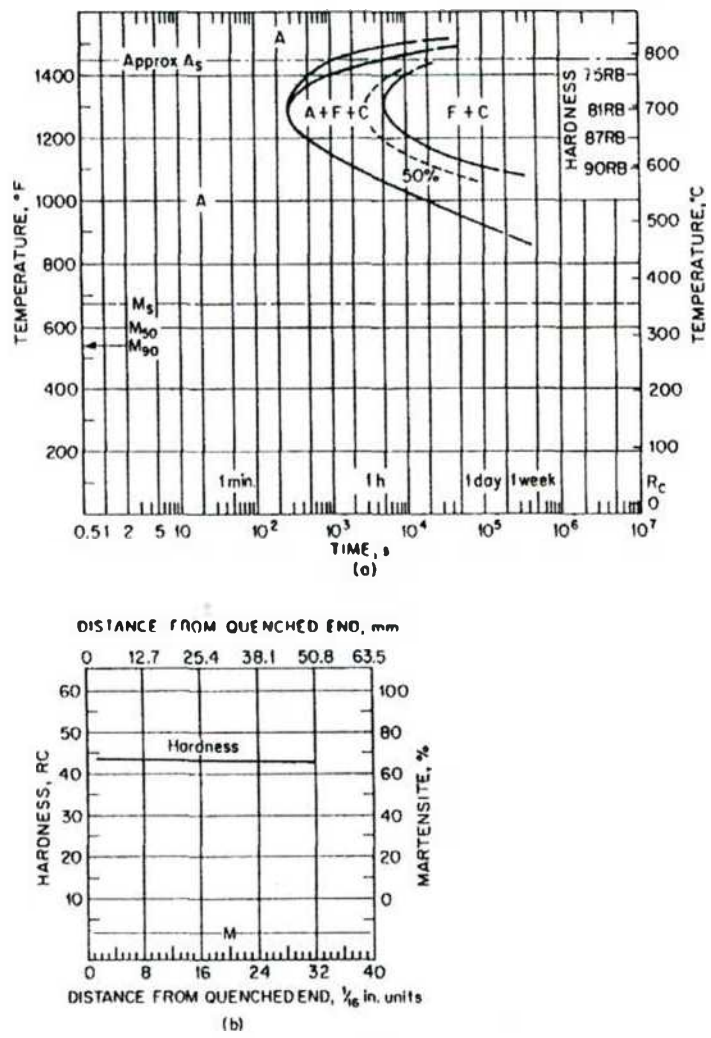


Fig.2/5. (a) Diagrama TTT, (b) Diagrama de templabilidad , para un acero AISI 410. Austenizado a 981 °C; tamaño de grano, 6-7, A, austenita; F, ferrita; M, martensita; B, bainita; P, perlita.

5.2.1.2. Microestructura

La Figura 3/5 muestra las microestructuras correspondientes a las secciones longitudinales del material en condición de recocido de globulización. La microestructura consta de carburos precipitados en una matriz ferrítica. En la Figura se observan algunos granos de ferrita delta orientados según la dirección de laminación con carburos precipitados en borde de grano. Estos precipitados se pueden observar con mayor detalle en la imagen SEM en la Fig.3/5(d).

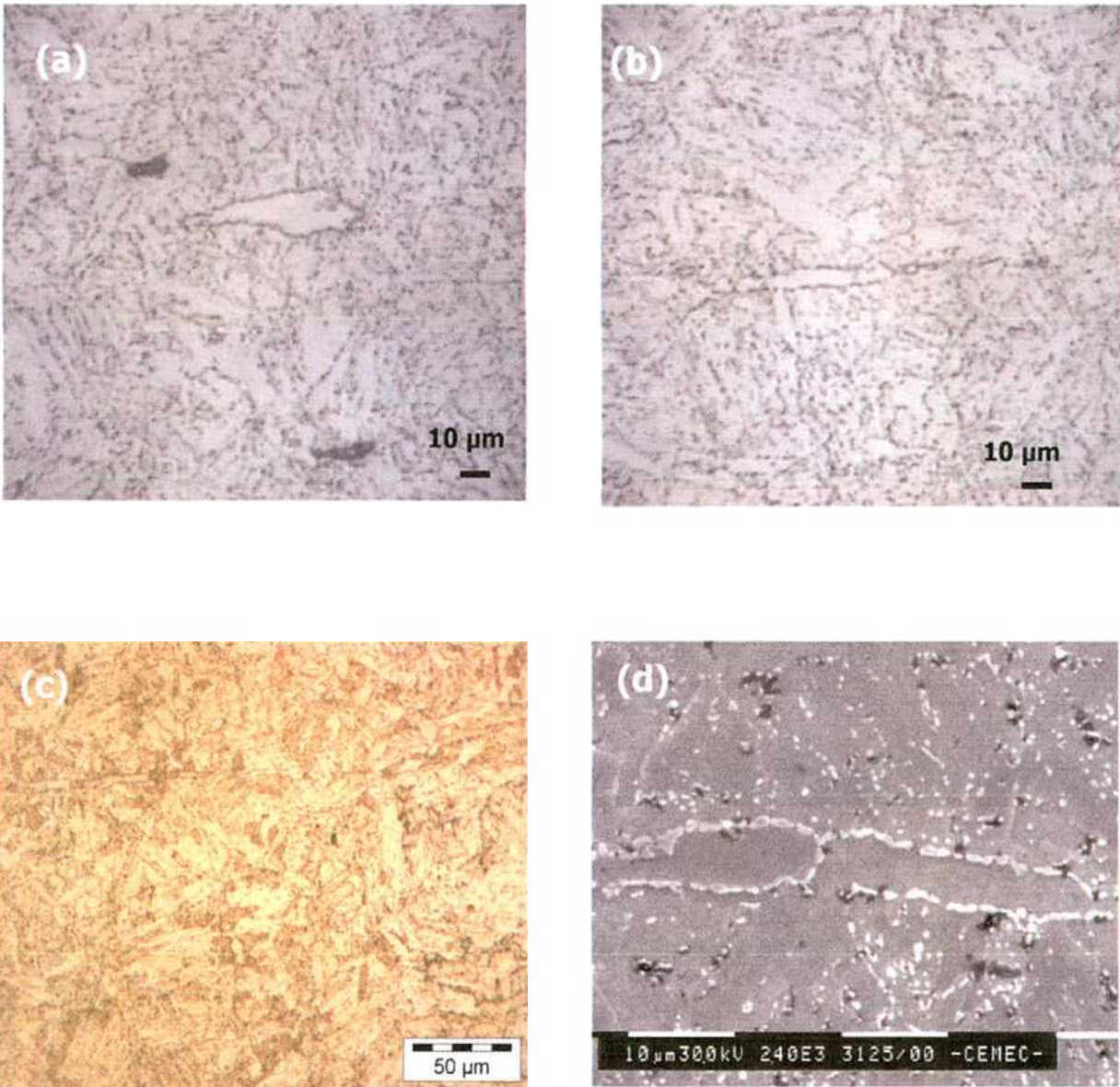


Fig.3/5. Muestra AISI 410: (a), (b) y (c) imagen OM; (d) Imagen SEM

En las Fig.4/5. se muestran micrografías ópticas del sustrato en condición de templado y revenido.

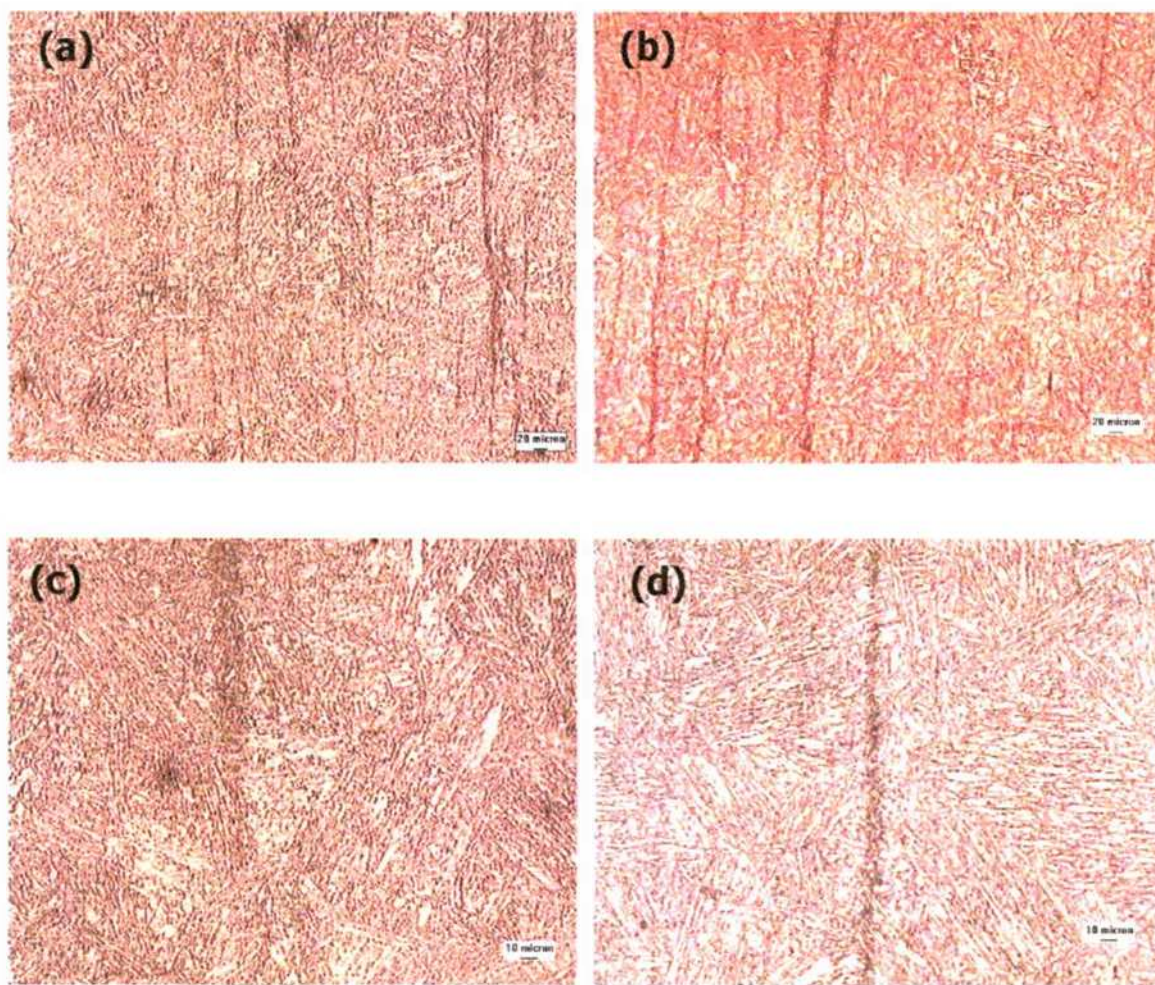


Fig.4/5. Micrografías ópticas de una muestra de acero AISI 410 templado y revenido.

Determinación de Ferrita delta

La fase ferrita delta de alta temperatura generalmente indeseable, puede aparecer en los aceros inoxidables martensíticos. La causa puede ser la variación en la composición química o un tratamiento térmico a temperatura excesivamente alta.

Diferentes investigadores han propuesto ecuaciones o diagramas que predicen la cantidad de ferrita delta en aceros al 12% Cr. Uno de estos diagramas es el desarrollado por Schneider [137], que es una modificación del diagrama original de Schaeffler.

De acuerdo a Schneider, el equivalente en Ni puede ser calculado desde los datos de composición química de la siguiente manera:

$$Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 0,5 \%Mn + 30 \%C \quad \text{ec. (1/5)}$$

Basados en otros trabajos, los siguientes factores aproximados pueden ser incorporados a la ecuación previa:

$$0,3 \%Cu + 25 \%N \quad \text{ec. (2/5)}$$

Reemplazando en las ec. (1/5) y (2/5) la composición química del acero AISI 410 en estudio se obtiene:

$$Ni_{eq} = 4,55 \%$$

Según Schneider la ecuación para determinar el Cr equivalente es la siguiente:

$$Cr_{eq} = \%Cr + 2 \%Si + 1,5 \%Mo + 5 \%V \quad \text{ec. (3/5)}$$

A esta ecuación se le pueden agregar otros factores derivados de otras investigaciones

$$5,5 \%Al + 1,75 \%Cb + 1,5 \%Ti + 0,75 \%W \quad \text{ec. (4/5)}$$

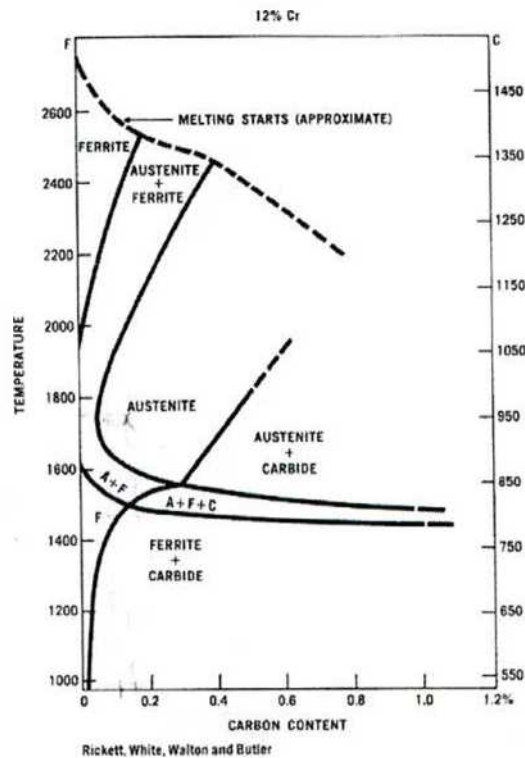
Reemplazando en las ec. (3/5) y (4/5) la composición química del acero AISI 410 en estudio se obtiene:

$$Cr_{eq} = 14,09 \%$$

Con estos valores la ubicación de la aleación en estudio en el diagrama de Schneider se encuentra en el límite entre las fases martensita y martensita + ferrita delta [Fig.3/5(b)].

Es importante tener en cuenta que la ferrita delta probablemente no tendrá la misma composición que la vecina martensita o austenita. La ferrita delta normalmente estará enriquecida en elementos formadores de ferrita y consecuentemente empobrecida en elementos formadores de austenita.

(a)



(b)

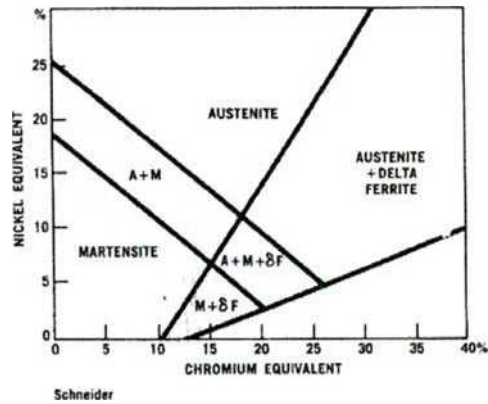


Fig.3/5. (a) Diagrama de equilibrio Fe-C-12% Cr [138] (b) Efecto de los equivalentes Ni y Cr en la constitución de los aceros inoxidables. (Diagrama de Schneider) [137]

Según estudios realizados por Irvine [135], partiendo de una aleación con 12% de Cr y aplicando el efecto de los elementos de aleación según Tabla II-5 se obtiene el porcentaje de ferrita delta.

Tabla II-5

Cambio en ferrita delta, % por % de elemento			
N	- 220	Si	+ 6
C	- 210	Mo	+ 5
Ni	- 20	Cr	+ 14
Co	- 7	V	+ 18
Cu	- 7	Al	+ 54
Mn	- 6		

Para la composición química de la aleación AISI 410 en estudio y según este modelo no debería detectarse ferrita delta. Se debe aclarar que a este resultado habría que restarle el porcentaje existente de nitrógeno, el cual no tendría influencia ya que disminuirá aún más el porcentaje de ferrita delta existente.

Sin embargo, en otro trabajo [139] se presenta otro modelo para el cálculo del FNA (Avesta Ferrite Number), siendo las ecuaciones del mismo las siguientes:

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,5 \%Si + \%Mo + 2\%Ti + 0,5 \%Nb$$

ec. (5/5)

Reemplazando en la ec. (5/5) la composición química del acero AISI 410 en estudio se obtiene $Cr_{eq} = 13,74$.

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 (C+N) + 0,5 \% Co + 0,5\% \%Mn +0,5 Cu$$

ec. (6/5)

Reemplazando en la ec. (6/5) la composición química del acero AISI 410 en estudio se obtiene: $Ni_{eq} = 4,55$

Para determinar el FNA la ecuación propuesta es la ec. (7/5)

$$FNA = 3,34 Cr_{eq} - 2,46 Ni_{eq} - 28,6$$

ec. (7/5)

Reemplazando en la ec. (7/5) los valores obtenidos en las ec. (5/5) y (6/5) se obtiene, $FNA = 6,09$.

Esta diferencia en los valores de ferrita delta obtenidos mediante los dos modelos esta relacionado con que la aleación en estudio, según el diagrama de Schneider, se encuentra en el límite de la existencia de los campos: Martensita y Martensita + ferrita delta

5.2.1.3. Microdureza

En la tabla II-5 se indican las durezas obtenidas para los sustratos.

Tabla II-5

Material (sustrato)	Microdureza HV _{100 g}
Recocido de globulización	212
Templado y revenido	250

5.2.2. Limpieza iónica (*Sputtering cleaning*)

Los aceros inoxidables en general tienen en su superficie una película pasiva (Cr₂O₃) resistente a la corrosión. Para poder nitrurar estos materiales es necesario remover esa película que impide la transferencia de nitrógeno al sustrato [95].

En la etapa anterior a la nitruración iónica de aceros inoxidables, comúnmente se realiza una limpieza iónica (*sputtering cleaning*) para eliminar la película pasivamente. Sin embargo, en muchas ocasiones, especialmente en la nitruración de aceros inoxidables martensíticos (AISI 410) luego de ser nitrurados por plasma, bajo ciertas condiciones de proceso, se obtiene una gran variación en los valores de microdureza y espesor de capa tratada.

En esta etapa se estudió la influencia del gas empleado durante el *sputtering cleaning* en las características de superficie de un acero inoxidable martensítico AISI 410 con el objetivo de optimizar las condiciones de proceso.

Al cambiar el gas de proceso se observaron diferencias en el aspecto superficial de las muestras. Esto se puede verificar en las muestras exhibidas en la Figura 5/5(a) – (c), donde las superficies presentan zonas de diferentes colores asociados a diferentes espesores de película de óxido. Sin embargo la muestra 5/5(d) posee una apariencia brillante.

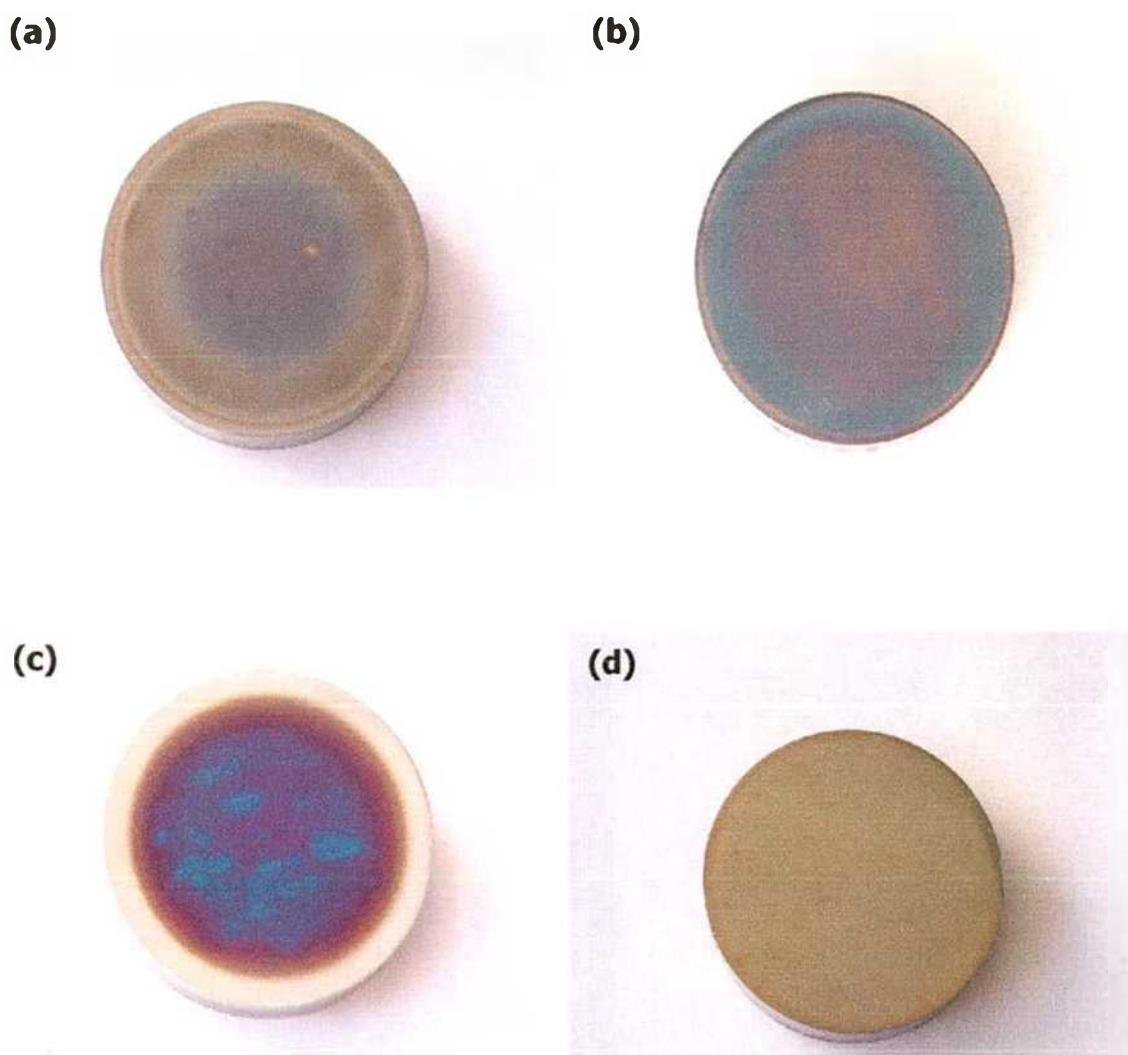


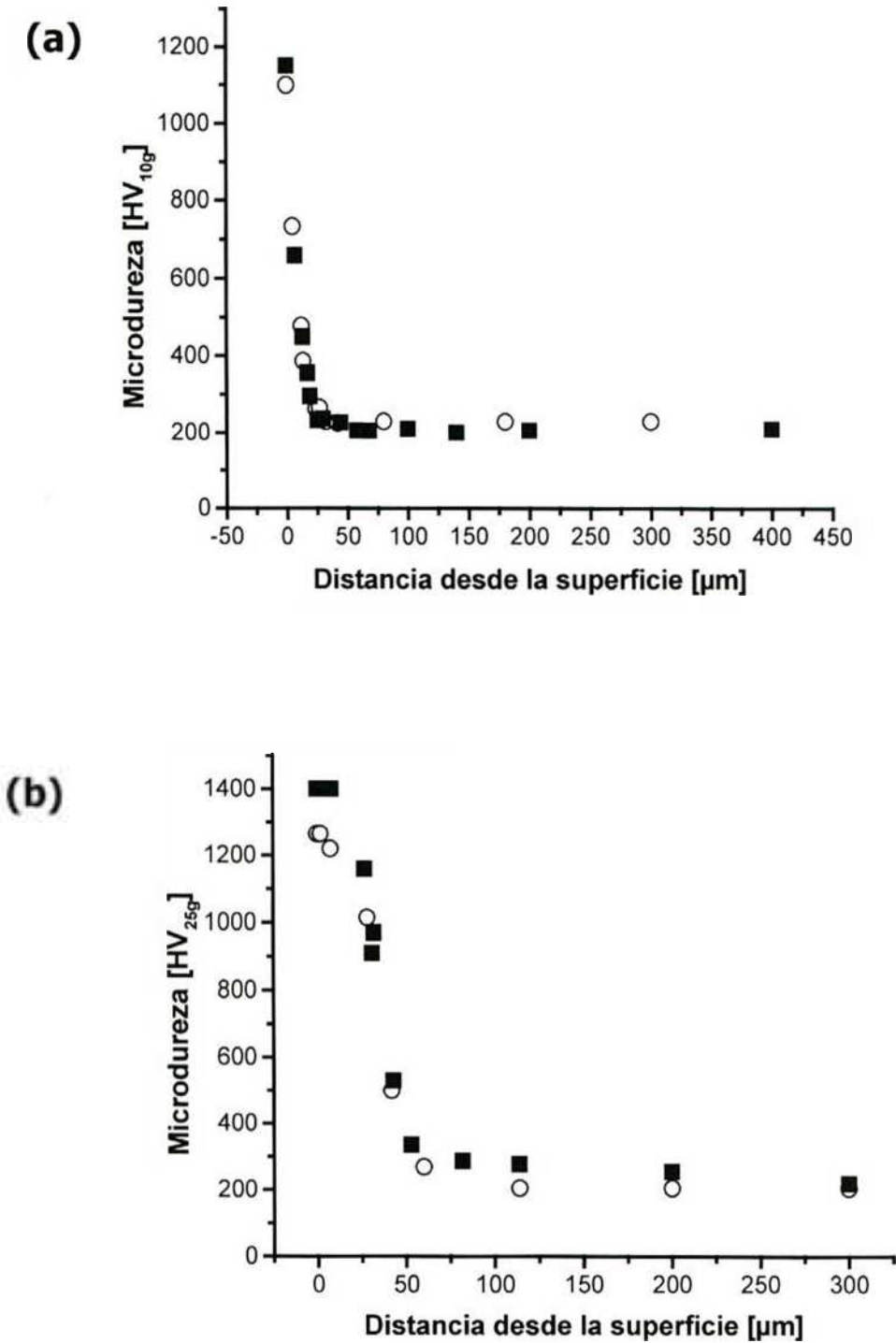
Fig.5/5. Muestras de AISI 410 limpiadas en diferentes atmósferas. (a) 75% H_2 + 25% N_2 , (b) 8% H_2 + 92% N_2 , (c) H_2 , (d) 50% Ar + 50% H_2

5.2.3. Microdureza

En la Figura 6/5 se observan los perfiles de microdureza de las muestras nitruradas por plasma DC pulsado a 350, 400 y 500 °C con dos sustratos diferentes: recocido (A) y templado-revenido (QT). Los perfiles de microdureza determinados en la sección de las muestras tratadas revelan la presencia de una interfase abrupta entre la capa nitrurada y el sustrato.

Todas las muestras presentan altos valores de dureza de superficie (> 1000 HV) y una caída abrupta en la interfase capa/sustrato hasta los valores de sustrato. Se puede observar en la

Figura 6/5 que los mayores valores de dureza son obtenidos para la muestra nitrurada a 400 °C.



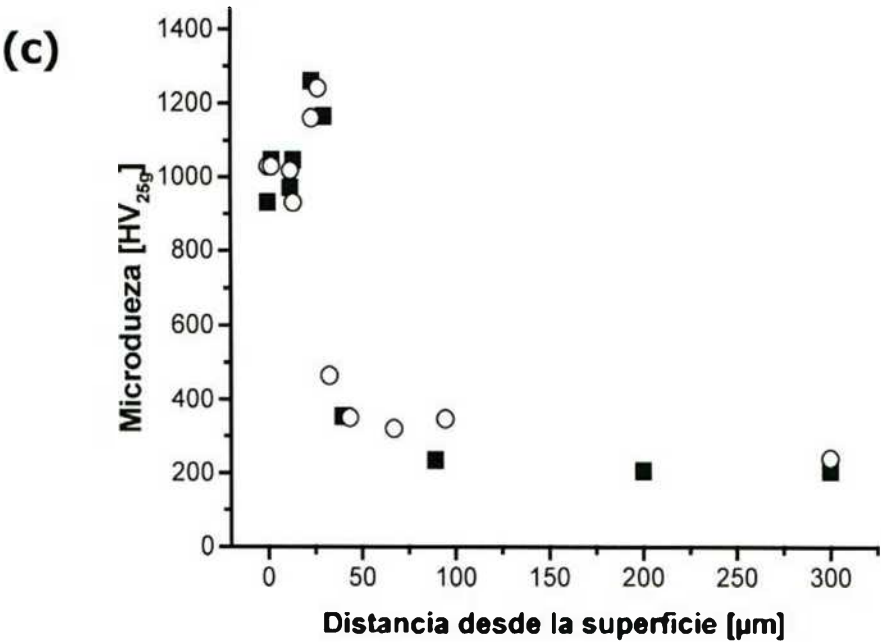


Fig.6/5. Perfiles de microdureza de las muestras nitruradas por plasma DC pulsado durante 20 h a 350 °C (a), 400 °C (b) y 500 °C (c). QT (■) y A(O).

En la Figura 7/5 se observan los valores de dureza obtenidos a través de ensayos de microdureza sobre la superficie de las muestras nitruradas, es importante aclarar que estos valores no fueron extraídos de los perfiles de microdureza, a diferentes temperaturas durante 20 h. Del gráfico se desprende que el mayor valor de dureza corresponde a la muestra nitrurada a 400 °C.

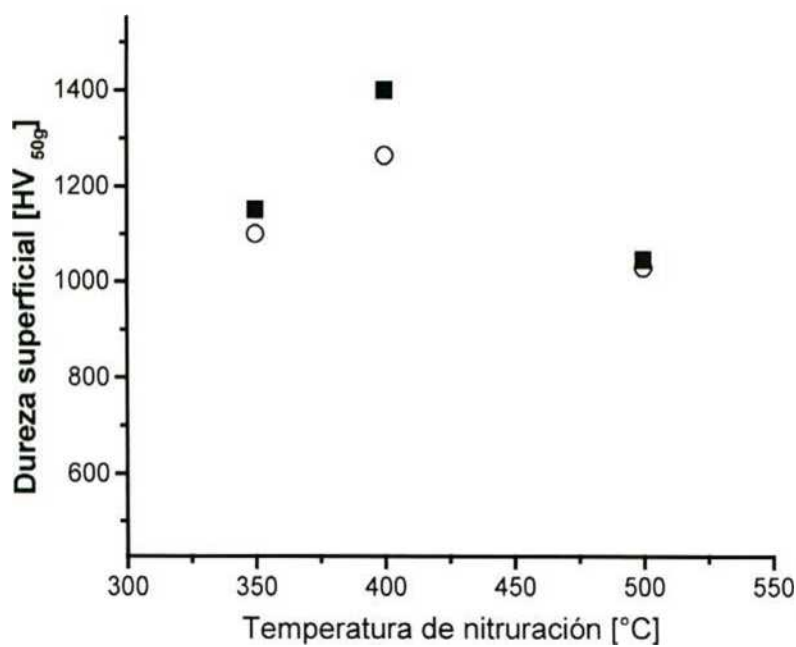


Fig.7/5. Microdureza superficial en función de la temperatura de nitruración DC-pulsado de un acero inoxidable martensítico AISI 410. QT (■) y A (○).



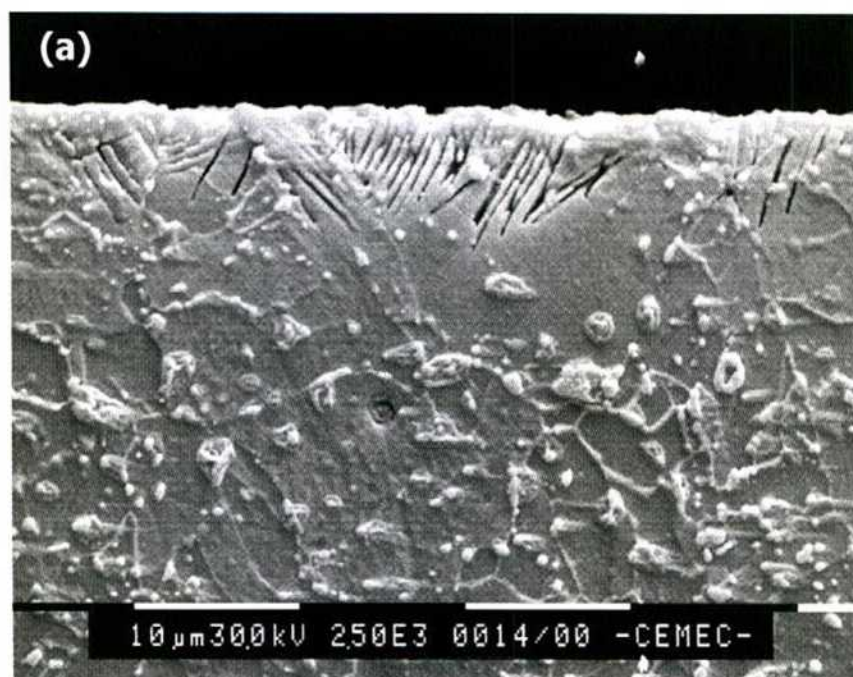
Fig.8/5. Sección de una muestra nitrurada durante 20 h a 400 °C. Improntas de microdureza Vickers

La Figura 8/5 muestra una sección de una muestra A nitrurada por plasma durante 20 h a 400 °C, con improntas de diferentes tamaños producidas durante el ensayo de microdureza. El cambio en el tamaño de las indentaciones evidencia la transición abrupta en dureza entre

la capa y el sustrato. Esta variación es consistente con los perfiles mostrados en Fig.6/5. Se aprecian algunas fisuras paralelas a la superficie en la región donde se produce el cambio de dureza.

5.2.4. Microestructura

La Figura 9/5 muestra imágenes SEM de una muestra A nitrurada por plasma DC-pulsado durante 20 h a 350 °C. En su superficie se observa una incipiente precipitación en ciertas direcciones.



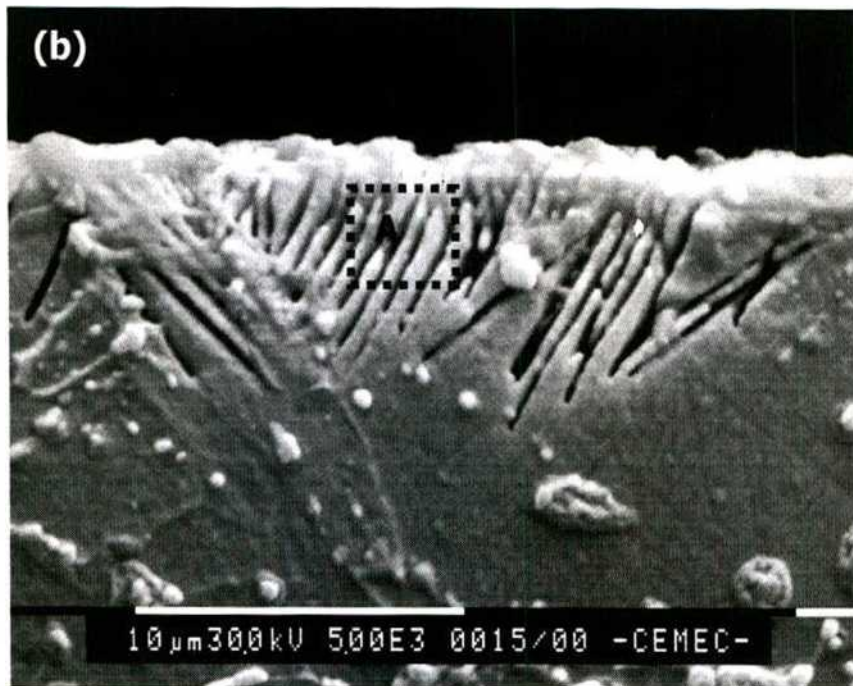


Fig.9/5. Imágenes SEM del acero AISI 410 nitrurado por plasma DC-pulsado a 350 °C durante 20 h: (a) 2500X y (b) 5000X

En la Figura 10/5 y 11/5 se presentan imágenes obtenidas mediante AFM en un área de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, de la zona identificada como A en la Fig.9/5. En la Figura se puede identificar una estructura fibrosa o laminar.

En la Figura 12/5 se presentan perfiles de alturas determinados mediante AFM en la misma zona, los mismos permiten deducir que el diámetro aproximado de estas fibras o láminas es está comprendido entre 400 - 600 nm.

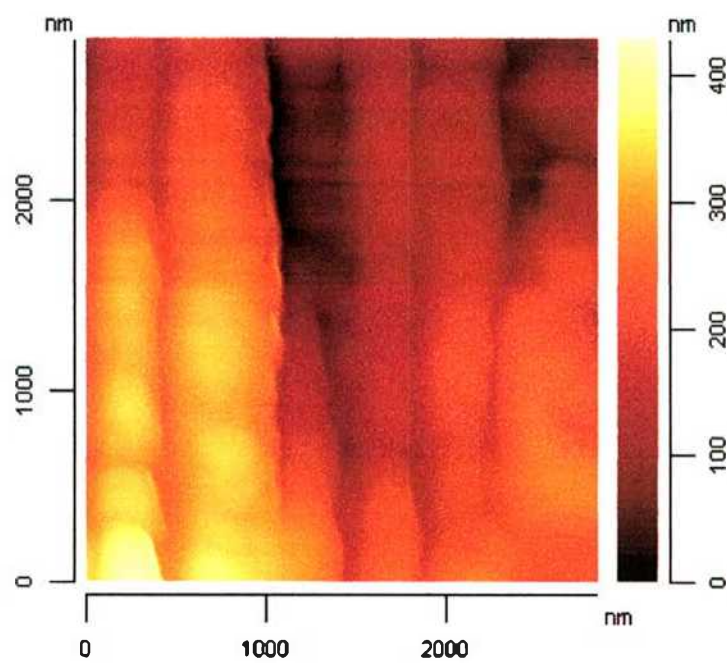


Fig.10/5. Imagen AFM de la zona A de la Fig.10/5

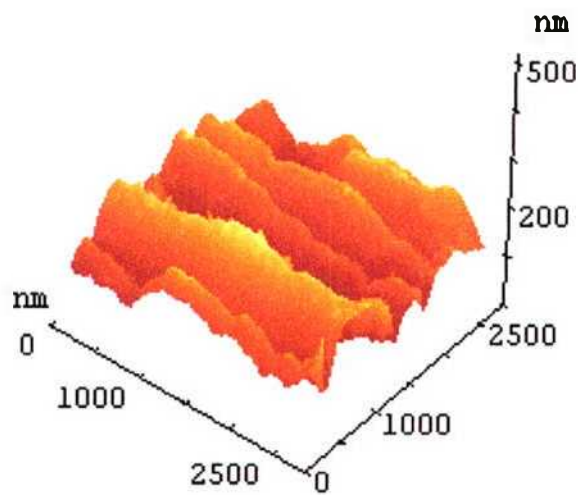


Fig.11/5. Imagen 3D de la zona A de la Fig.10/5

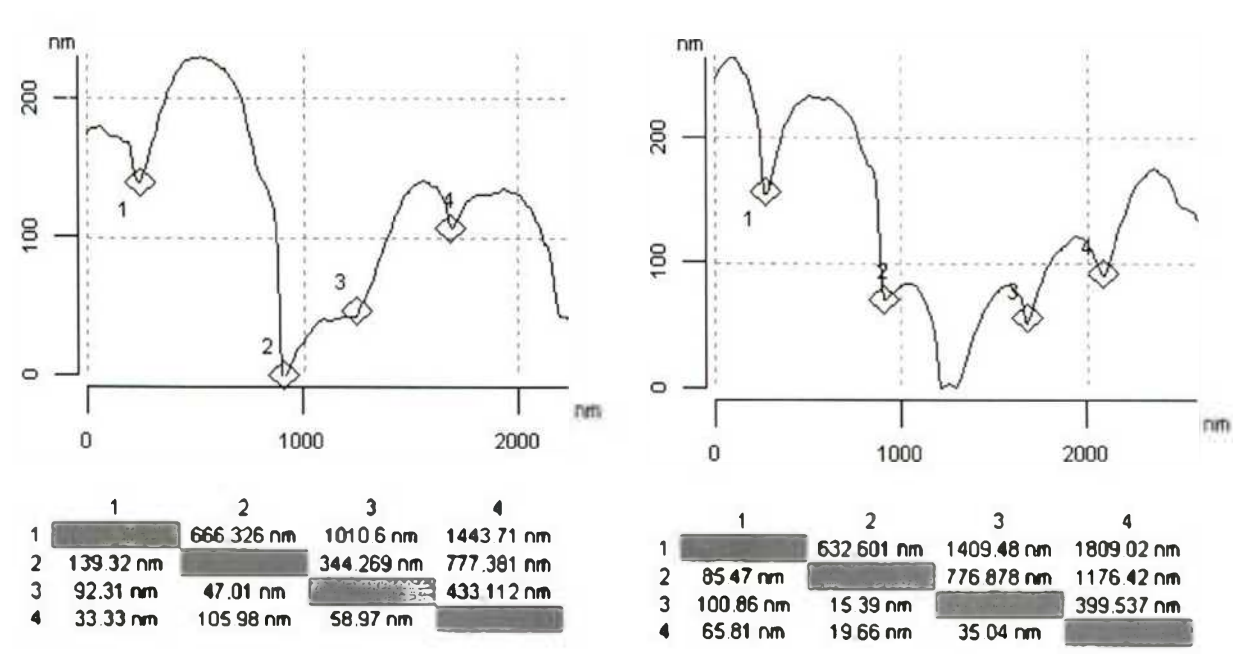
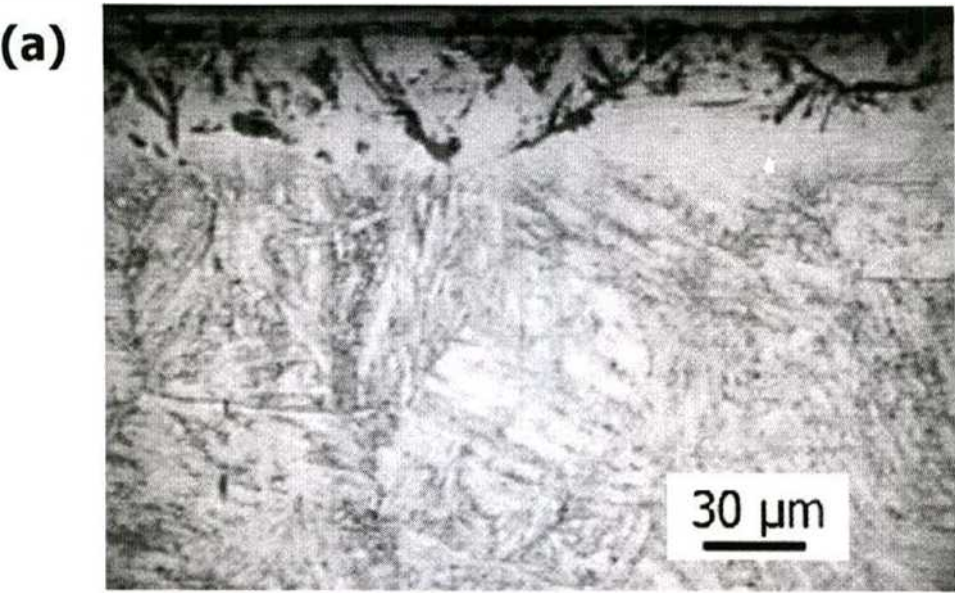
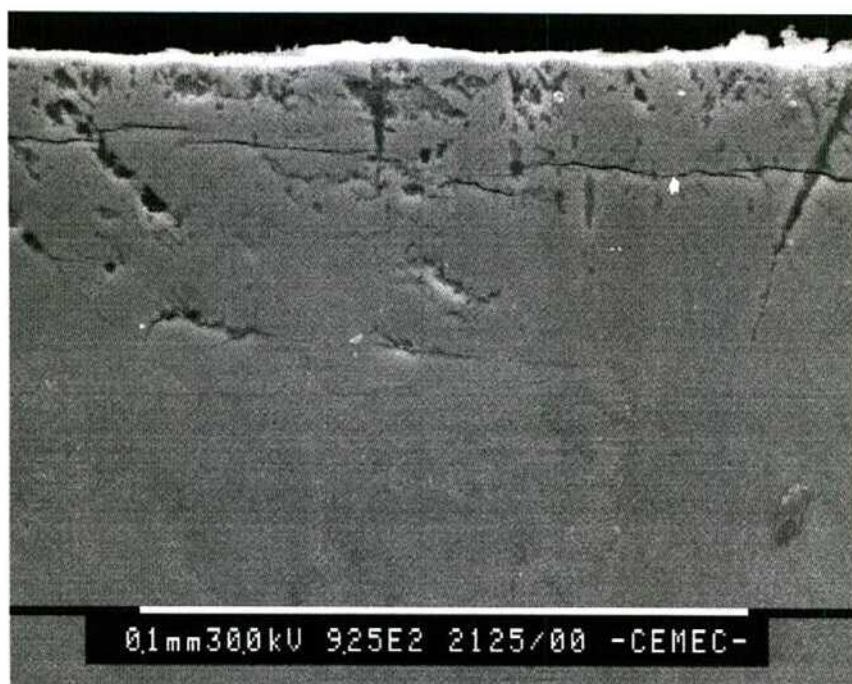


Fig.12/5. Perfiles determinados mediante AFM en la zona A.

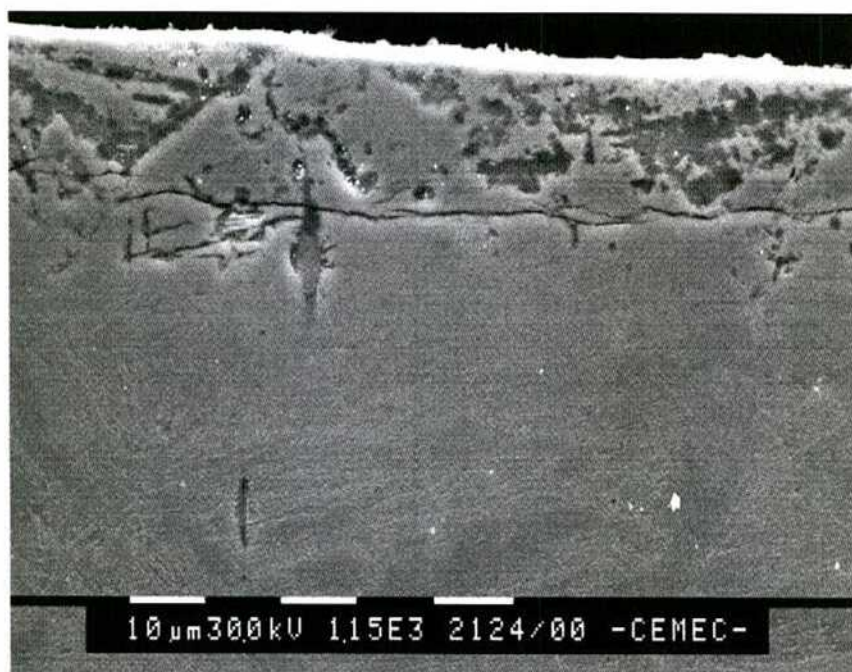
La Figura 13/5(a) muestra una imagen óptica de la probeta QT nitrurada por plasma durante 20 h a 400 °C. Las imágenes 13/5(b, c, d y e) corresponden a micrografías electrónicas de las muestras A nitruradas por plasma durante 20 h a 400 °C.



(b)



(c)



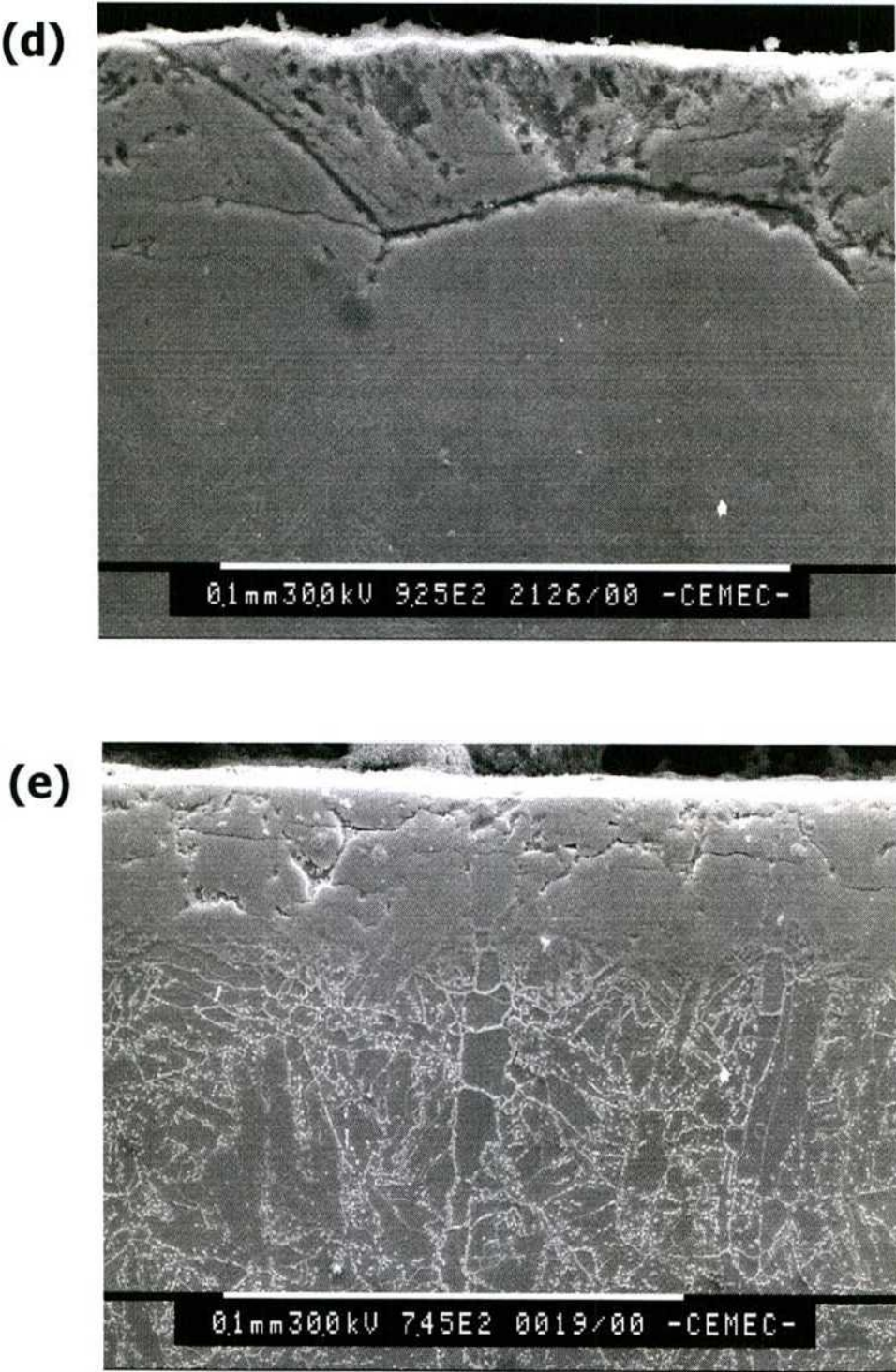


Fig.13/5. Imágenes de un acero inoxidable martensítico AISI 410 nitrurado por plasma DC pulsado a 400 °C durante 20 h. (a) imagen OM y (b, c y d) imágenes SEM.

En la Fig.13/5(a) se observa una capa nitrurada de aproximadamente 30 μm de espesor, con algunos *spots* oscuros en bordes de grano, y algunos huecos, aparentemente en borde de

grano. También se pueden identificar granos de ferrita delta, debajo de la capa tratada, ubicados según la dirección de laminación [Fig.13/5(e)].

La Figura 14/5 muestra una micrografía óptica de una muestra A nitrurada durante 20 h a 500 °C. Se puede observar la existencia de tres regiones: una oscura cerca de la superficie, seguida por una clara, y debajo la matriz.

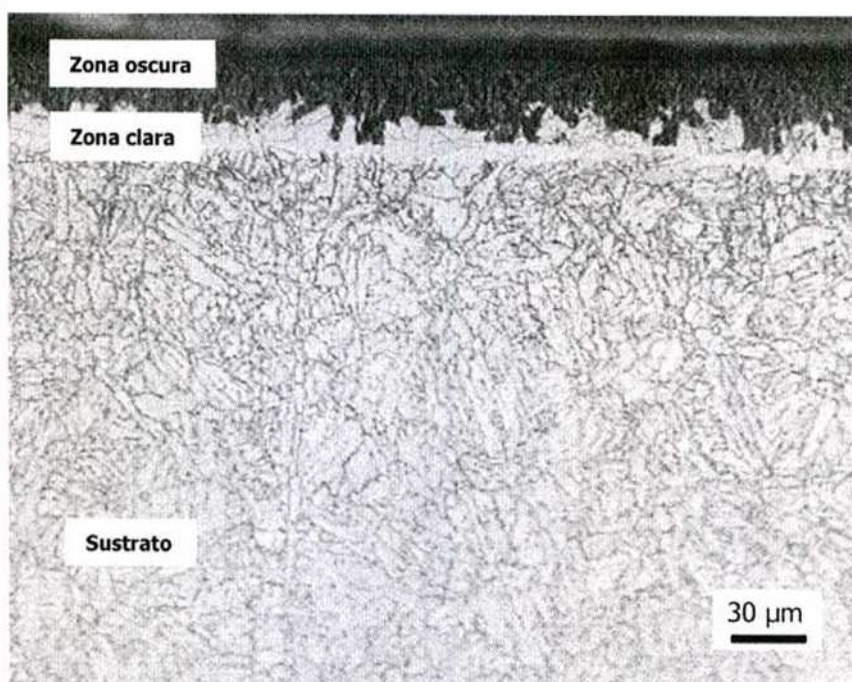
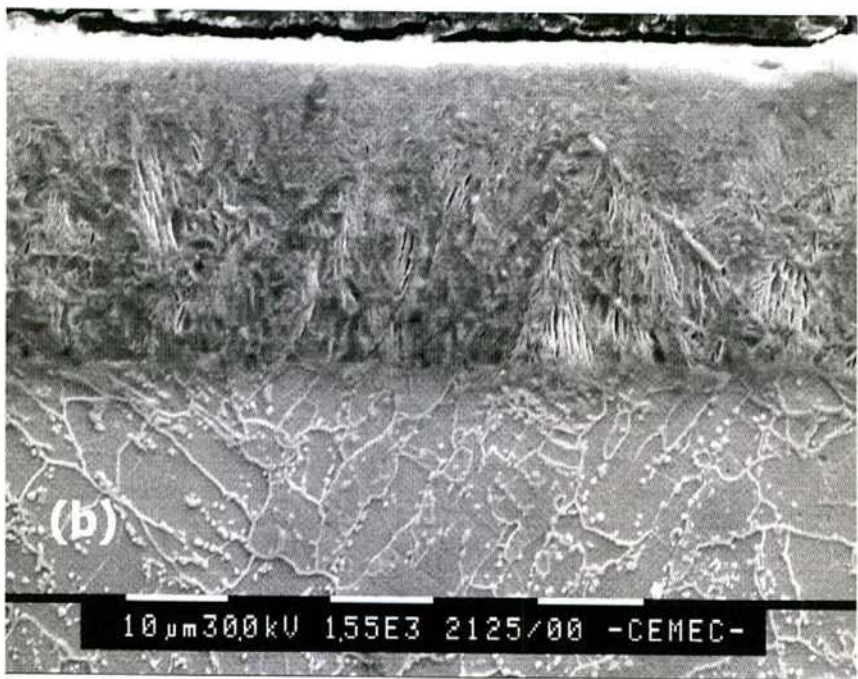
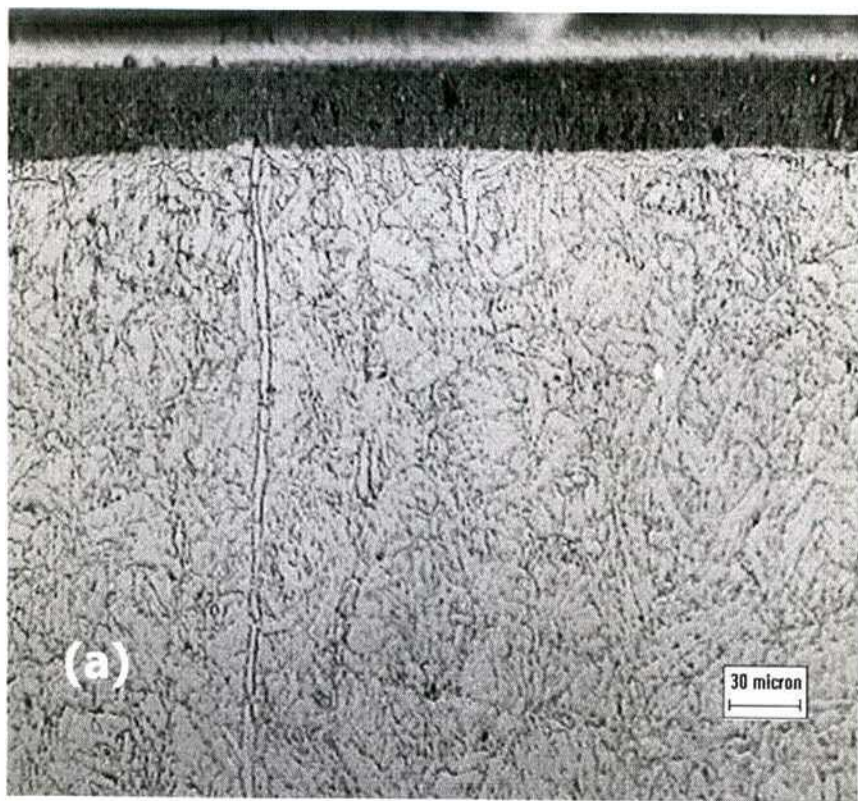


Fig.14/5. Imagen de una muestra A de acero AISI 410 nitrurado por plasma DC pulsado a 500 °C durante 20 h.

Algunas muestras fueron nitruradas por un período de tiempo mayor con el objeto de estudiar la evolución del frente oscuro. La Figura 15/5 muestra imágenes de una muestra A nitrurada por plasma a 500 °C durante 28 h, donde la zona oscura ocupa toda la capa tratada [Fig 15/5(a)], también es posible observar una estructura *lamellae-like* en el interior de dicha capa [Fig.15/5(b)].



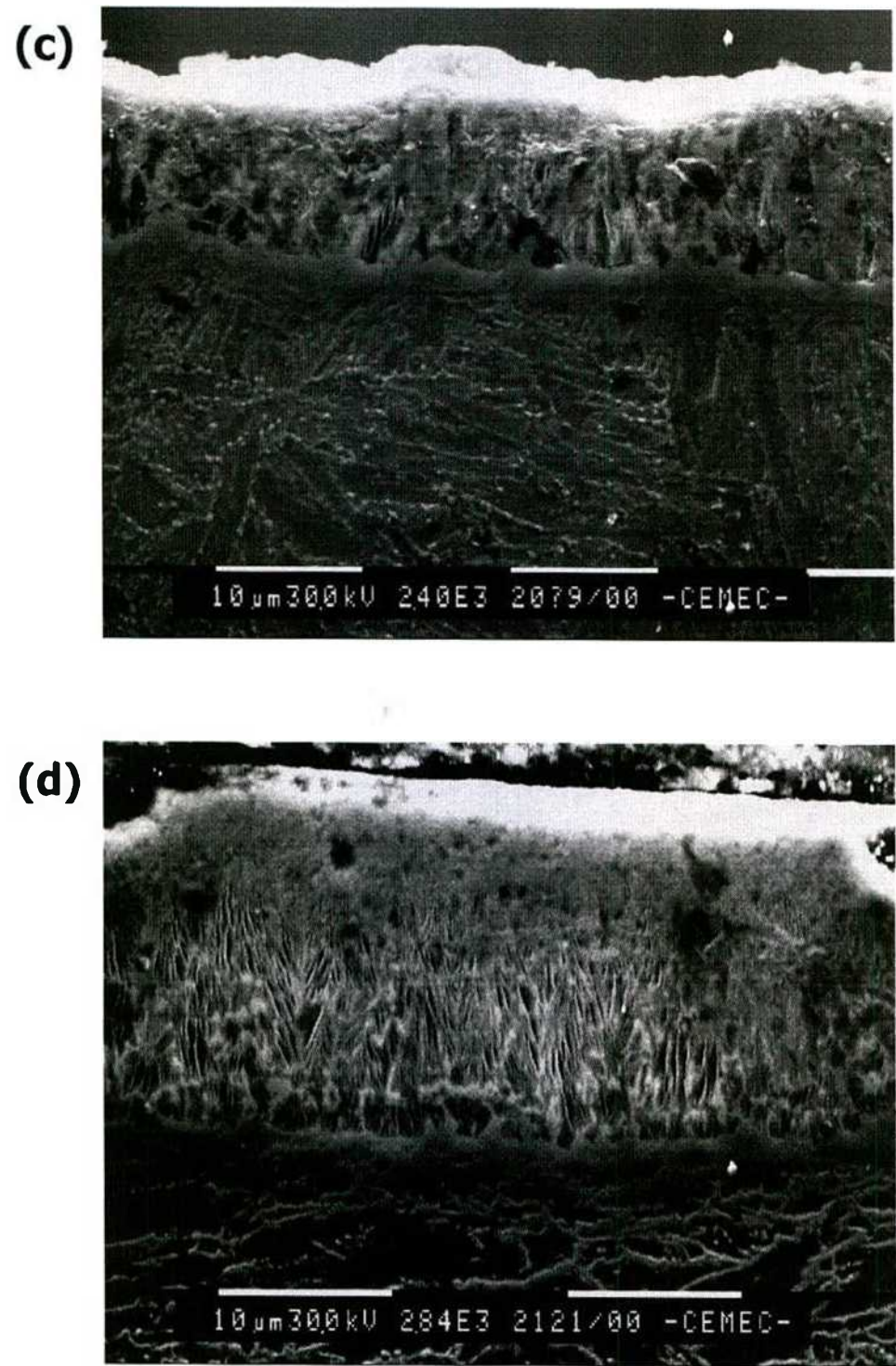


Fig 15/5. Imágenes de un acero AISI 410 nitrurado por plasma DC-pulsado a 500 °C durante 28 h.
(a) imagen OM y (b, c y d) imágenes SEM.

La Figura 16/5(a) muestra el difractograma GIXRD obtenido para la muestra sin nitrurar y la muestra A nitrurada por plasma durante 20 h a 350 °C. La Figura evidencia la presencia de un pico α -Fe en la muestra sin nitrurar.

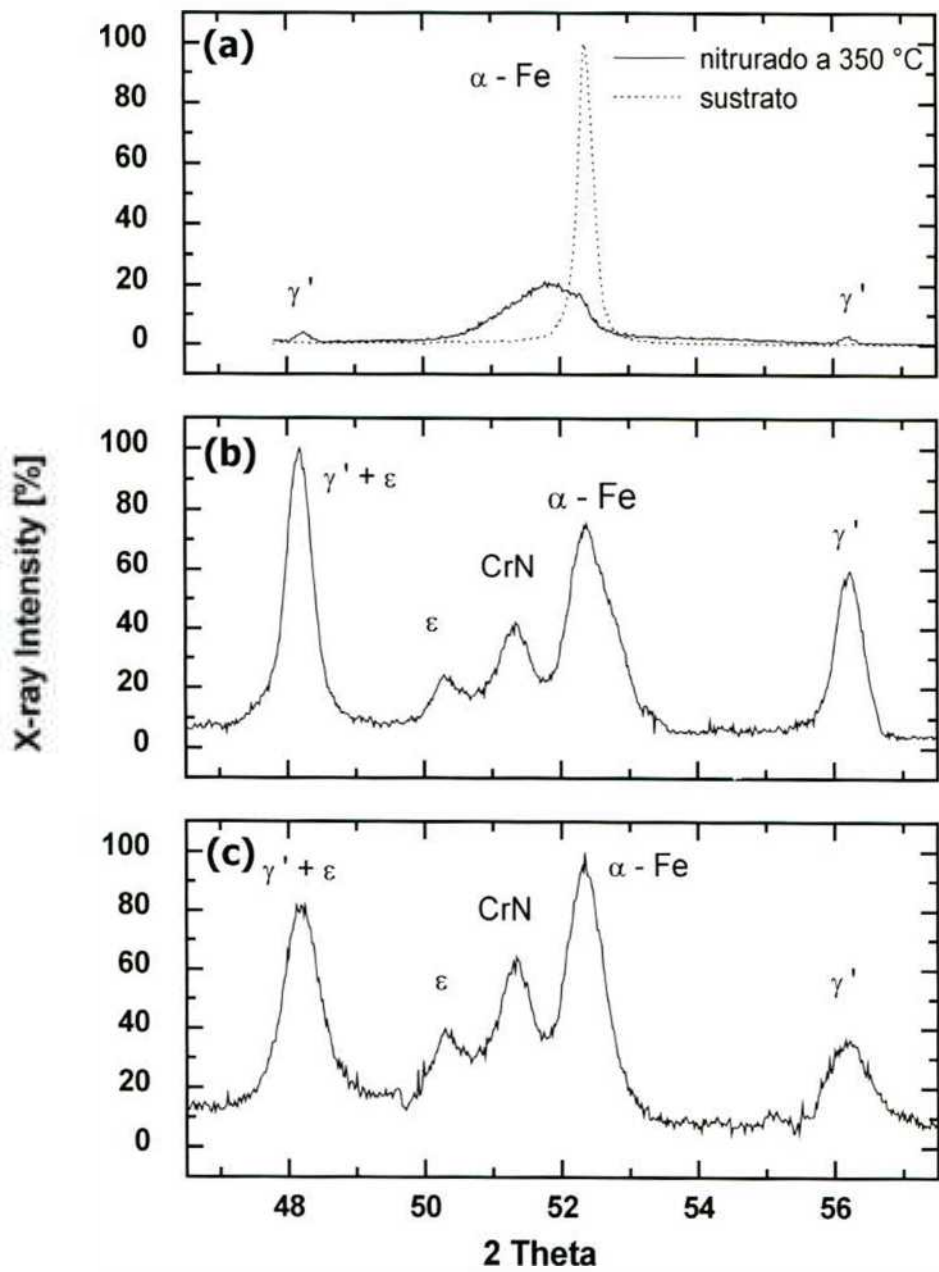


Fig.16/5. Difractogramas de rayos X de haz rasante de (a) muestras no nitruradas y nitruradas a 350 °C, (b) nitrurada a 400 °C y (c) nitrurada a 500 °C

Para la muestra nitrurada, además del pico de $\alpha - Fe$, se detectó la presencia de una fase en menor cantidad: $\gamma' - Fe_4N$ [Fig.16/5(a)]; es importante notar que no existe evidencia de nitruros CrN y que en la muestra nitrurada el pico correspondiente a $\alpha - Fe$ se encuentra

desplazado hacia ángulos menores y ensanchado, en comparación con el detectado en la muestra sin nitrurar.

Las imágenes 16/5(b) y 16/5(c) muestran difractogramas de las muestras nitruradas durante 20 h a 400 y 500 °C, respectivamente. En ambos casos, los principales componentes en la capa nitrurada son: γ' -Fe₄N, ϵ -Fe_{2.3}N, CrN y α -Fe. También es posible observar que el pico de α -Fe ha retornado a mayores ángulos de difracción, tal como en la muestra sin nitrurar [Fig. 16/5(c)].

5.2.5. Topografía

El estudio topográfico de las muestras nitruradas y sin tratar se realizó en dos zonas identificadas, según la Fig.3/3, como región central y borde.

5.2.5.1. Región central

Con el objeto de investigar la influencia de la temperatura de nitruración en la rugosidad superficial, se realizaron estudios mediante AFM de las muestras A sin tratamiento y nitruradas durante 20 h a: 350, 400 y 500 °C.

La Fig.17/5(a) y (b) corresponde a imágenes AFM, de un área de 10x10 μm^2 de la superficie de la muestra sin tratamiento y la Figura 17/5(c) y (d) exhibe imágenes AFM de la superficie del material nitrurado durante 20 h a 500 °C.

La superficie de la probeta sin tratamiento presenta una morfología típica del resultado de la preparación de la superficie. En la Fig.17/5(a) se observan algunas marcas equidistantes, producto del desbaste y pulido mecánico. La rugosidad media calculada por AFM en un área de 10 x 10 μm^2 que corresponde a la superficie de la muestra sin tratar es de 12 nm y la altura máxima pico-valle es 47 nm. Después de nitrurar 20 h a temperaturas de 350, 400 o de 500 °C, no se observan las marcas originales y aparecen microformaciones.

Luego de nitrurar una muestra durante 20 h a 350 °C la rugosidad media y la máxima diferencia de altura pico-valle se incrementan a valores de 49 nm y 87 nm, respectivamente.

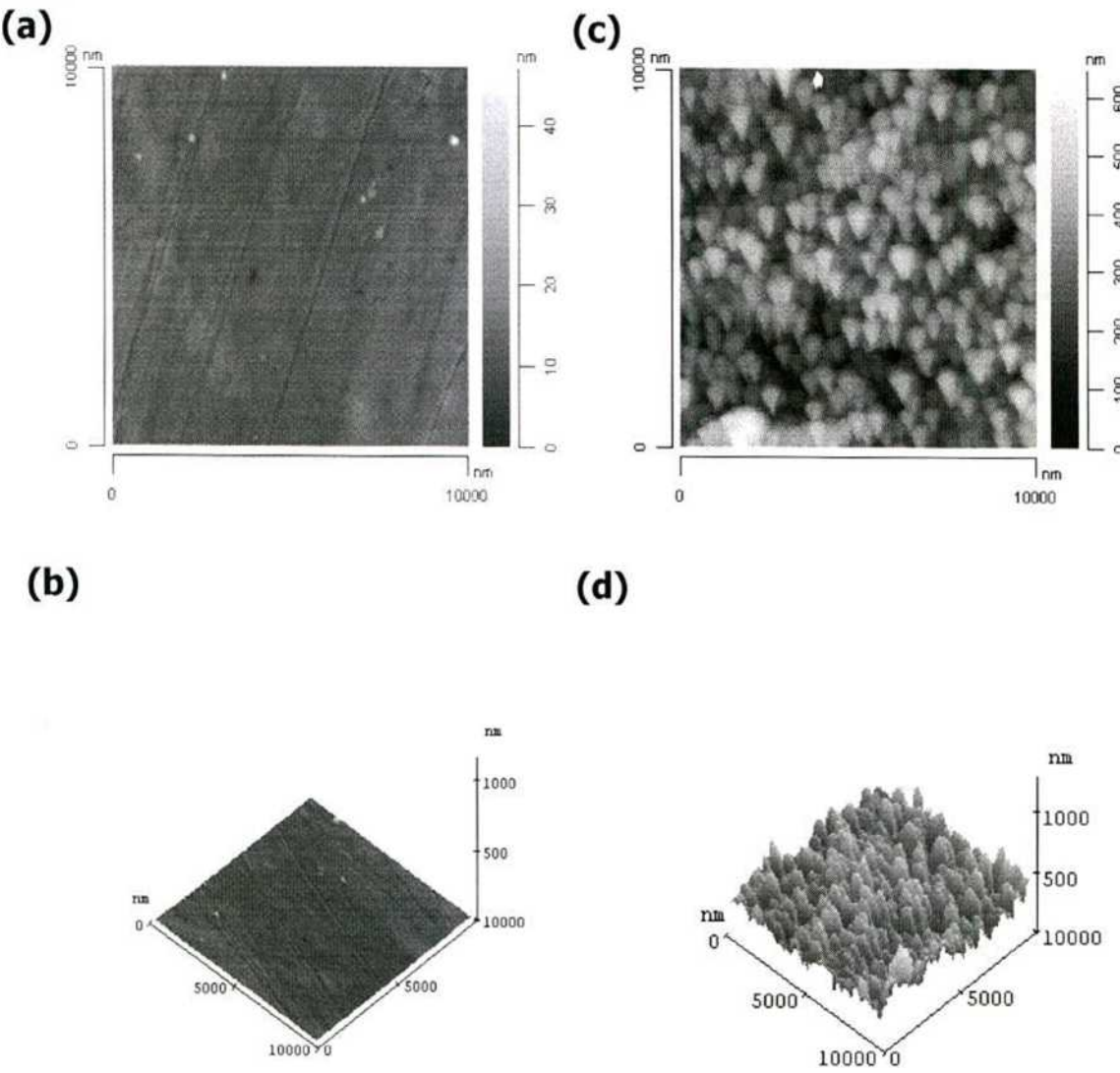


Fig.17/5. (a) Imagen AFM de la muestra A sin tratamiento, (b) 3D, (c) imagen AFM de la muestra A nitrurada a 500 °C durante 20 h, (d) 3D.

Luego del tratamiento realizado durante 20 h a 400 °C, la rugosidad media de la muestra aumentó a 415 nm y la máxima diferencia de altura pico-valle a 730 nm, mientras que para las muestras nitruradas a 500 °C la rugosidad media se incrementó a 504 nm y la máxima diferencia de altura pico-valle a 930 nm.

En la Figura 18/5 se presenta la variación de los parámetros de rugosidad, según la temperatura de nitruración. En la Figura se observa un incremento de todos los parámetros de rugosidad según se incrementa la temperatura de nitruración. Este incremento se acentúa cuando se modifica la temperatura de tratamiento de 350 a 400 °C.

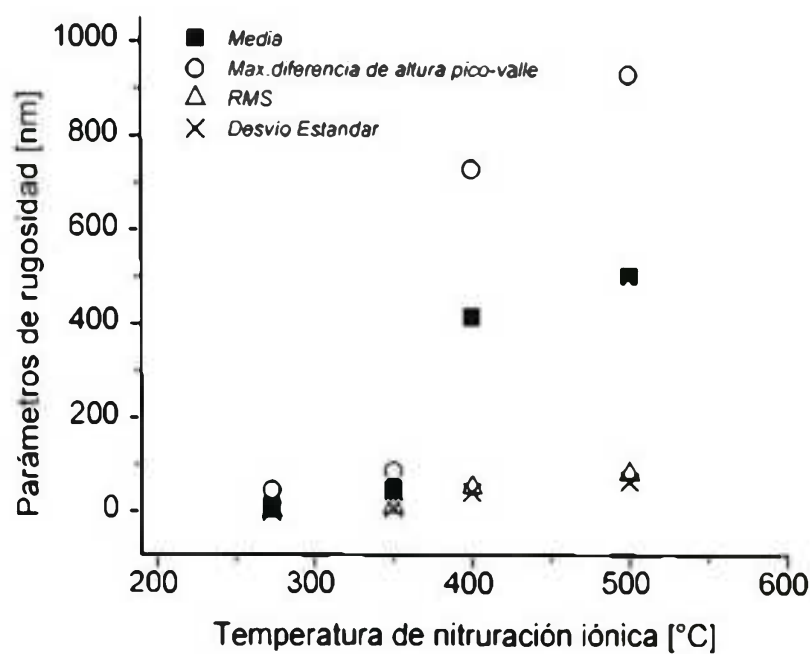


Fig.18/5. Rugosidad vs. Temperatura de nitruración

5.2.5.2. Borde (Aro de erosión)

En la Figura 19/5 se observan imágenes obtenidas mediante lupa estereoscópica (SM) de la muestra, cilíndrica y cúbica, sin nitrurar

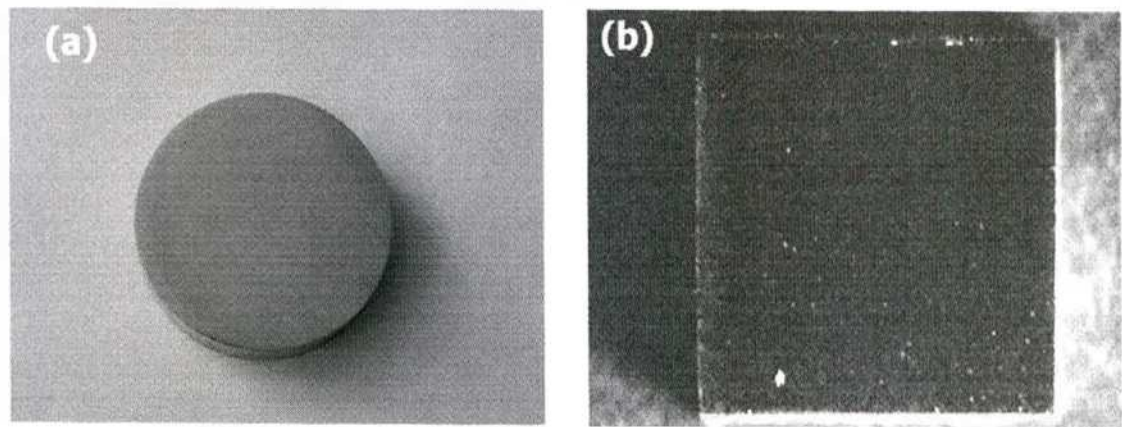


Fig.19/5. Imagen SM de una muestra de acero AISI 410 sin nitrurar: (a) muestra cilíndrica y (b) muestra cúbica

En la Figura 20/5 se observa una imagen SM, de la superficie de las muestra tratada durante 20 horas a 350 °C, en la misma se puede visualizar un aro de un aspecto más oscuro ubicado a cierta distancia de la superficie.

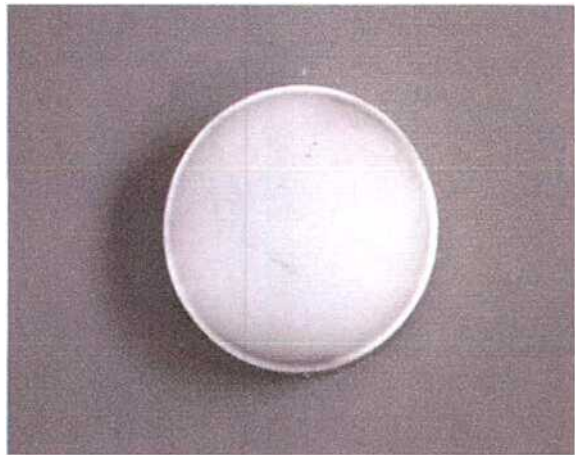


Fig.20/5. Imagen SM de una muestra de acero AISI 410 nitrurada durante 20 h a 350 °C

En la Figura 21/5 se observan imágenes, obtenidas mediante lupa estereoscópica, de la superficie de las muestras tratadas durante 20 horas a 400 °C, en las mismas se puede visualizar a una distancia de la superficie ($De \sim 14 \text{ mm}$), un aro de un aspecto más oscuro y aparentemente a una mayor profundidad. El espesor del aro es de aproximadamente $Tr \sim 10 \text{ mm}$.

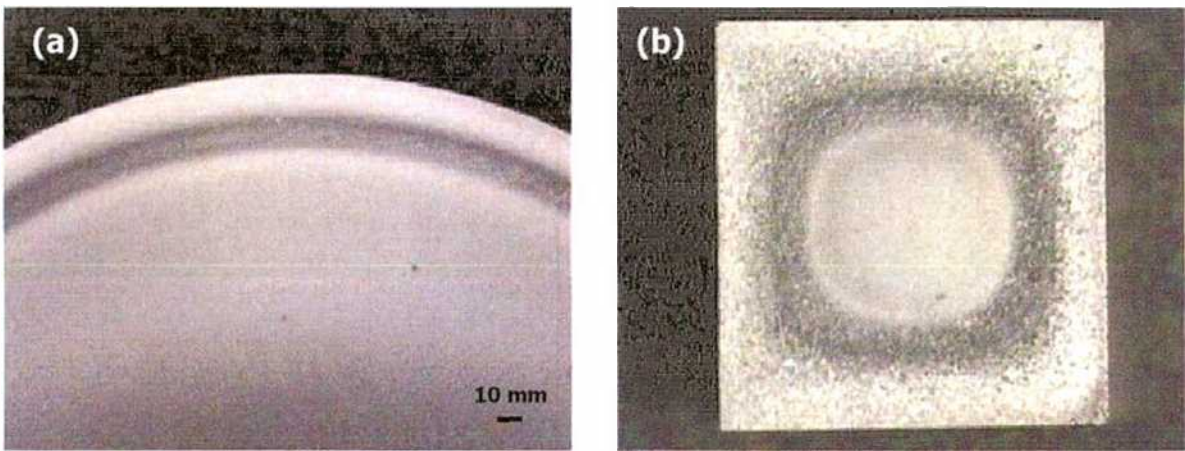


Fig.21/5. Imagen SM de una muestra de acero AISI 410 nitrurada por plasma durante 20 h a 400 °C.
(a) muestra cilíndrica y (b) muestra cúbica

Las muestras nitruradas 20 h 500 °C exhibieron un aro a una distancia $De \sim 6 \text{ mm}$ del borde y un ancho $Tr \sim 3 \text{ mm}$ [Fig.22/5(c)].

Este aro fue menos evidente que el observado en las muestras nitruradas durante 20 h a 400 °C.

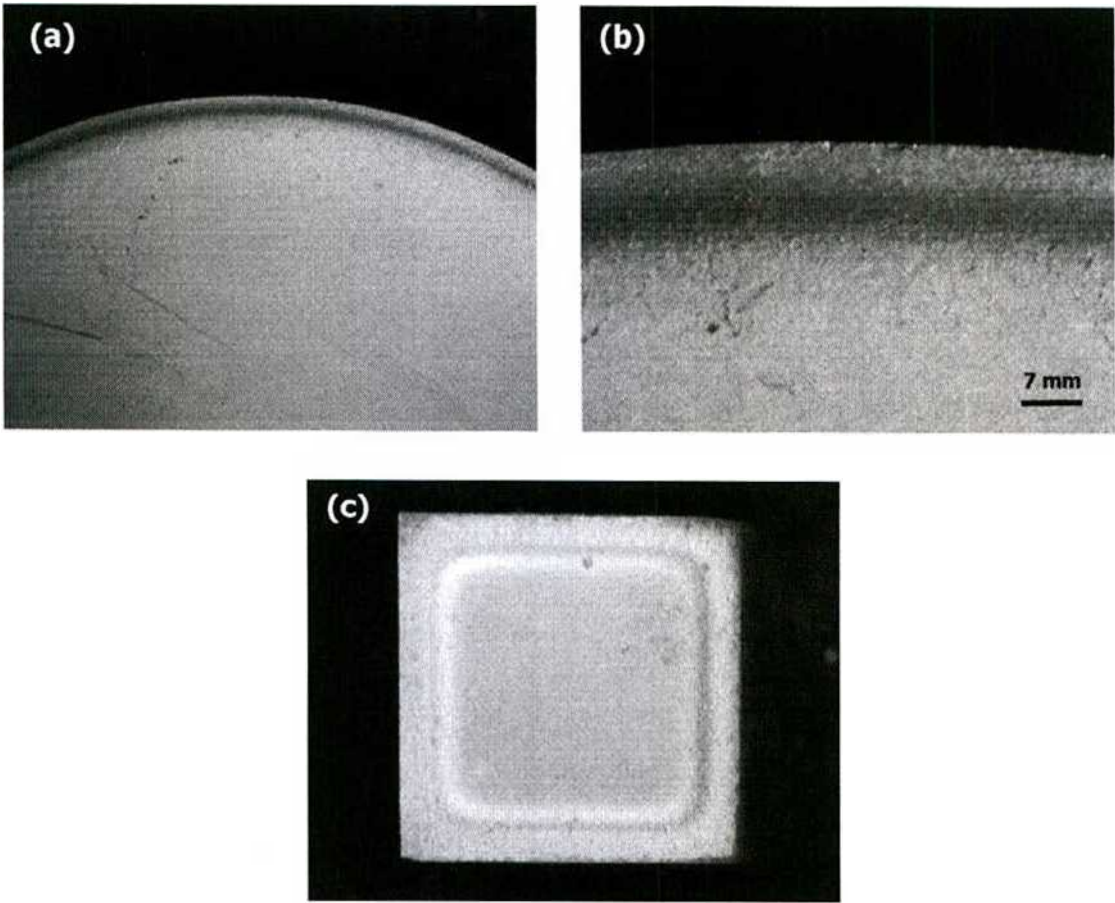


Fig.22/5. Imagen SM de una muestra de acero AISI 410 nitrurada por plasma durante 20 h a 500 °C.
(a) y (b) muestra cilíndrica y (c) muestra cúbica

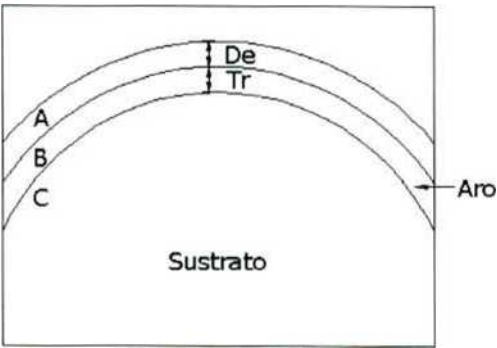


Fig.23/5. Esquema de una muestra de acero AISI 410 nitrurada por plasma durante 20 h a 400 °C.
A: superficie, B: aro de erosión y C: sustrato

En la Figura 24/5 se observan imágenes AFM tridimensionales obtenidas en un área 10 x 10 μm^2 que corresponden a las zonas identificadas como A, B y C en la Figura 23/5.

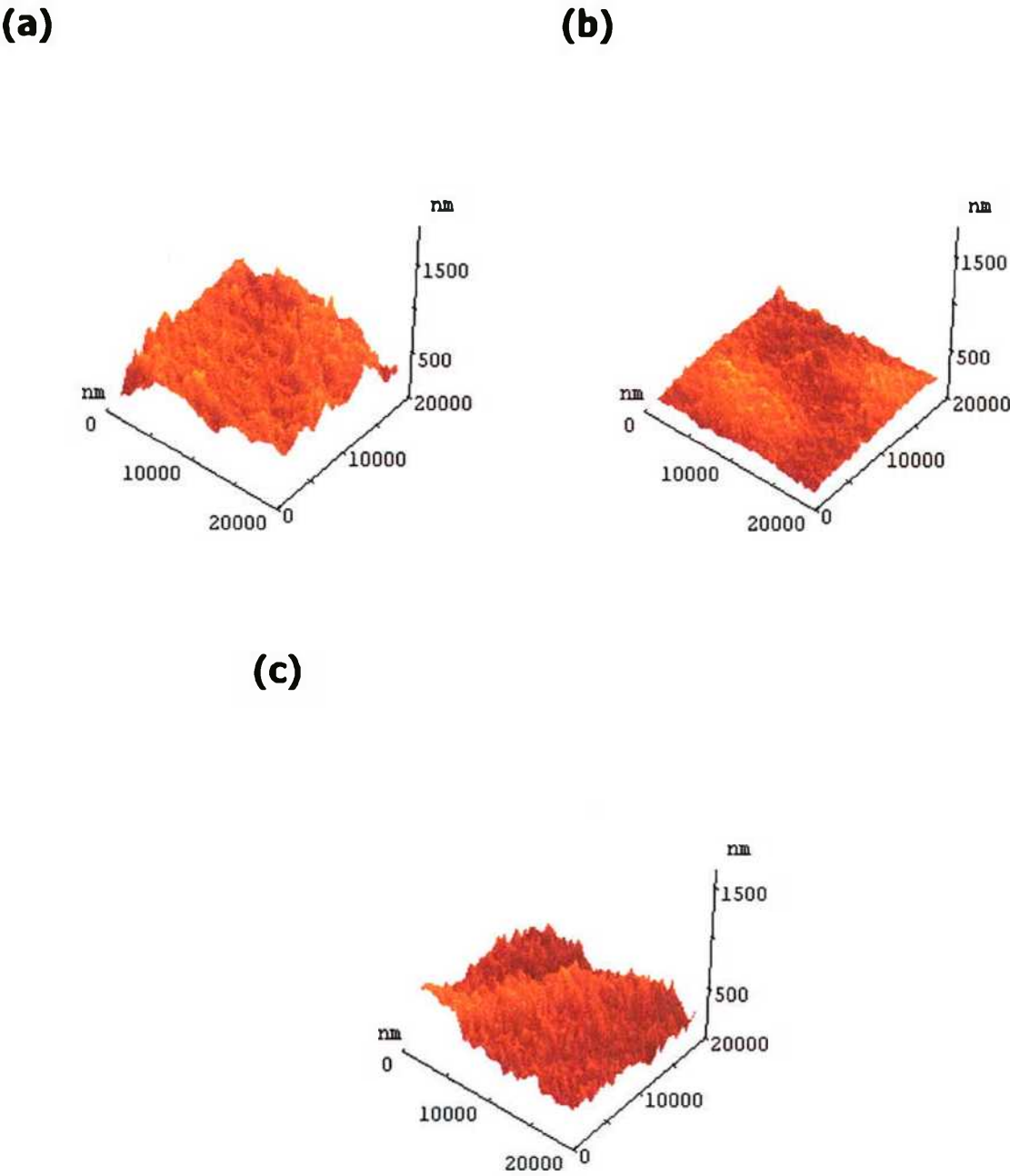


Fig.24/5. Imágenes AFM 3D de las zonas identificadas según la Fig.23/5. (a) zona A, (b) zona B y (c) zona C

La observación de las imágenes indica que el aro de erosión (zona B) posee una menor rugosidad. Los parámetros de rugosidad asociadas a las diferentes zonas se detallan en la Tabla III-5.

Tabla III-5. Parámetros de rugosidad de las zonas identificadas como A, B y C en la Fig.23/5

Zona	Media [nm]	RMS [nm]	Máxima diferencia de altura pico-valle [nm]
A	680,3	179,15	1352,14
B	161,15	49,18	427,35
C	266,27	98,57	1076,92

Para analizar el efecto del aro de erosión en las características de superficie de las muestras nitruradas, Se hicieron ensayos de microdureza en los puntos identificados según se indica en la Figura 25/5.

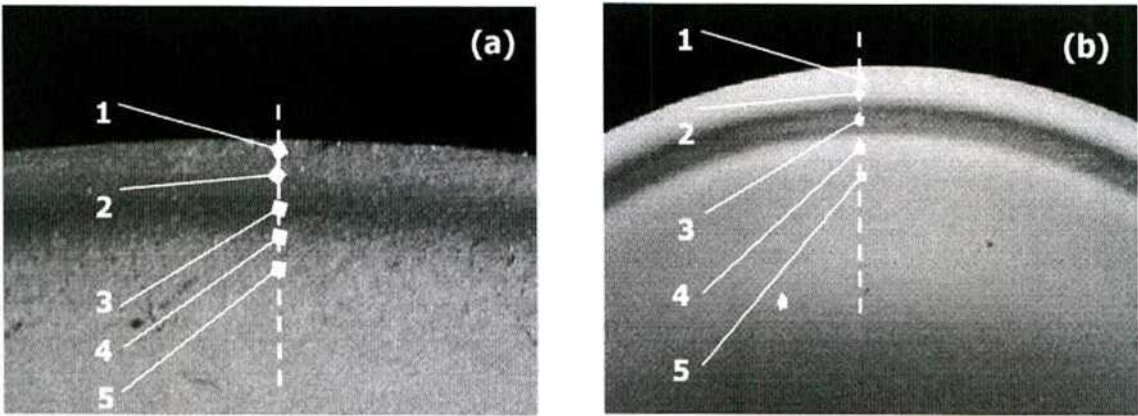


Fig.25/5. Imágenes SM de las muestras nitruradas durante 20 h: (a) 500 °C y (b) 400 °C

En la Figura 26/5 se indican los valores de dureza que corresponden a cada zona identificada según la Fig.25/5, cada valor corresponde al promedio de cinco mediciones. Para ambos tratamientos de nitruración (400 y 500 °C), se observó una disminución en la dureza en la región identificada como 3, que corresponde al aro de erosión.

La muestra nitrurada durante 20 h a 350 °C no fue caracterizada (microdureza) ya que la misma exhibió sólo un leve efecto de borde en contraste con las muestras nitruradas durante 20 h a 400 °C y 500 °C (Fig.21/5 y Fig.22/5).

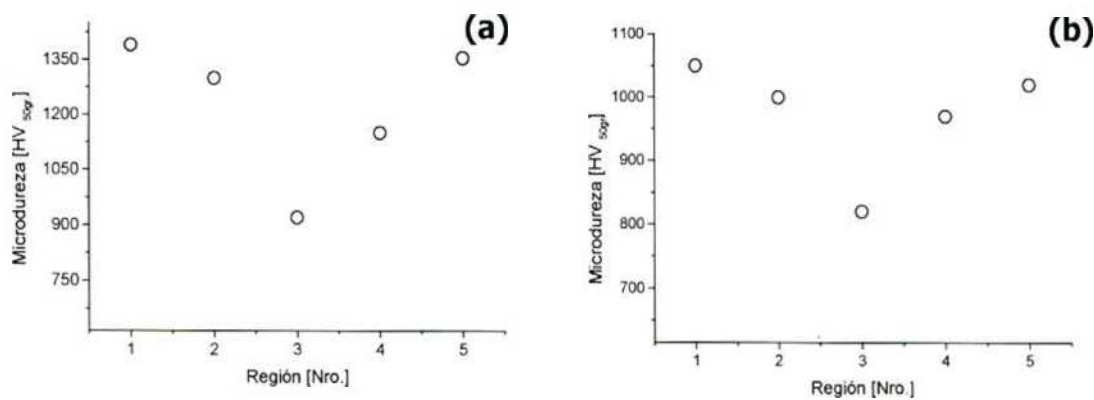


Fig.26/5. Valores de microdureza determinados en diferentes regiones de la superficie según se identifica en la Fig.25/5. (a) muestra nitrurada a 400 °C y (b) muestra nitrurada a 500 °C

5.2.6. Comportamiento tribológico

Como se detalló en el punto 3.5., la caracterización tribológica fue realizada sobre el acero AISI 410 recocido y nitrurado durante 20 h a 400 °C.

Para estudiar el comportamiento tribológico de las muestras de AISI 410 sin nitrurar y nitruradas, se determinaron los coeficientes de fricción mediante ensayos *pin-on-disk* y se realizaron ensayos de desgaste AMSLER de rodadura-deslizamiento, con un deslizamiento de 10% bajo diferentes condiciones de carga.

Este estudio se dividió en dos partes: *Coeficiente de fricción* y *Desgaste*.

5.2.6.1. Coeficiente de fricción

En la Figura 27/5 se observa el gráfico de evolución del coeficiente de fricción de las muestras sin nitrurar y nitruradas durante 20 h a 400 °C. Los ensayos tribológicos demuestran que el coeficiente de fricción, μ , fue reducido desde un valor de 0,7-0,8 a 0,4-0,5 para un intervalo de 400 s (800 ciclos de deslizamiento), al nitrurar las muestras (Fig. 27/5).

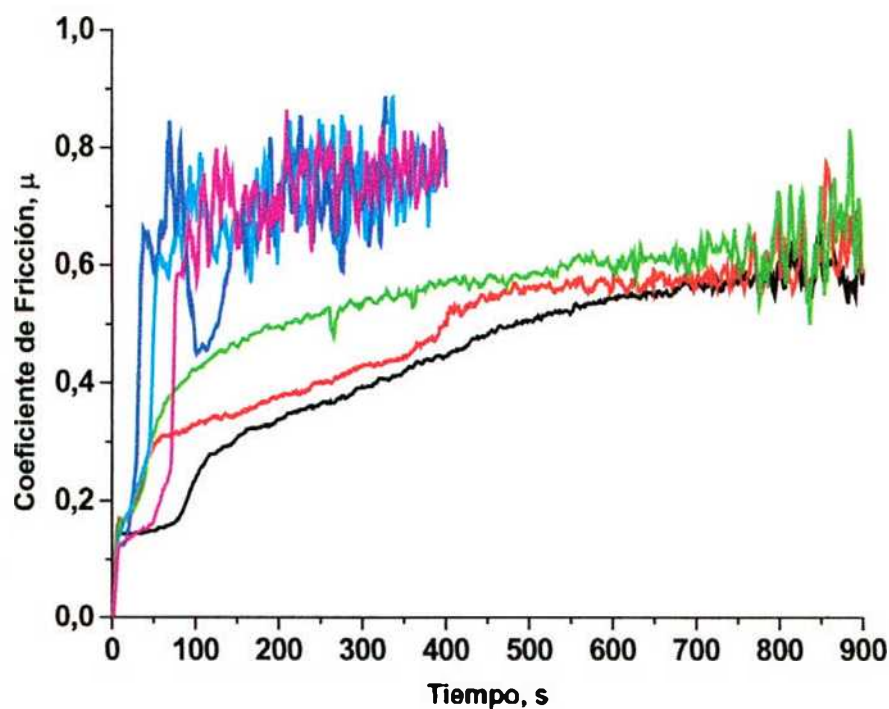


Fig.27/5. Coeficiente de fricción vs. tiempo de aceros AISI 410 (—), (—) y (—) muestras sin nitrurar, (—), (—) y (—) muestras nitruradas por plasma durante 20 h a 400 °C

Las muestras sin nitrurar presentan, durante todo el ensayo, fluctuaciones entre los valores μ : 0,6 – 0,85, mientras que en las muestras nitruradas se observan fluctuaciones luego de aproximadamente 1500 ciclos de deslizamiento (750 s), indicando condiciones de fricción relativamente severa.

5.2.6.2. Desgaste

Este estudio se realizó a través de ensayos de desgaste AMSLER en muestras recocidas y nitruradas empleando cargas normales de: 50, 125 y 200 kg.

5.2.6.2.1. Curvas de pérdida en peso

Con el objeto de investigar el comportamiento frente al desgaste del acero AISI 410 nitrurado por plasma, se llevaron a cabo experiencias bajo la condición de contacto combinado de rodadura-deslizamiento.

Se graficaron las curvas de pérdida en peso del material nitrurado y se compararon con las del material sin nitrurar. Se estudió la influencia del tiempo de ensayo y la carga aplicada.

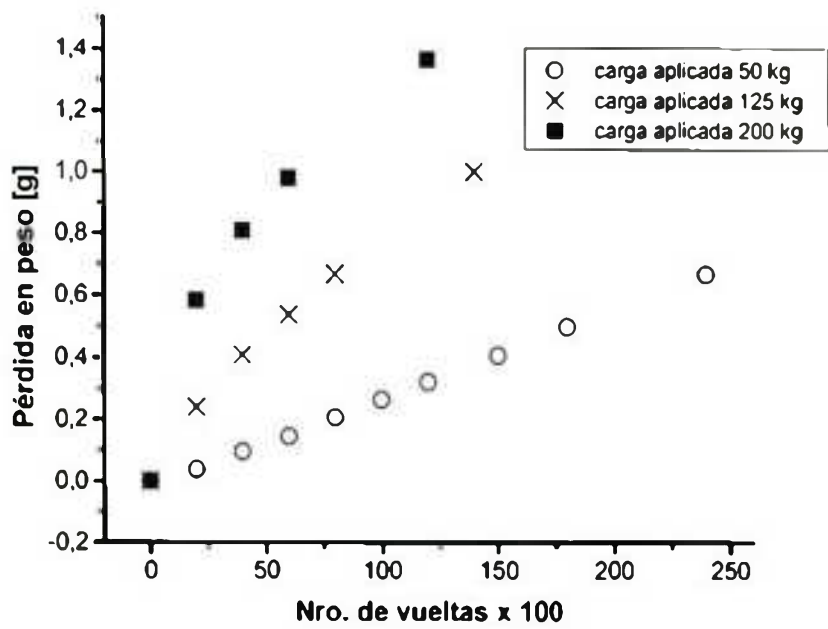
5.2.6.2.1.1. Influencia del tiempo de ensayo

Las Figuras 28/5 y 29/5 resumen las curvas de desgaste obtenidas para las muestras de acero AISI 410 recocidas y nitruradas respectivamente. Cada punto en la curva corresponde al promedio de tres mediciones correspondientes a tres ensayos de desgaste.

De la observación de las curvas se desprende que todas las muestras nitruradas se desgastaron con una menor velocidad que las muestras de AISI 410 en condición de recocido.

En el caso de las muestras recocidas se observó un rápido desgaste que llevó a un visible incremento en la rugosidad de la superficie y a una mayor pérdida de material.

(a)



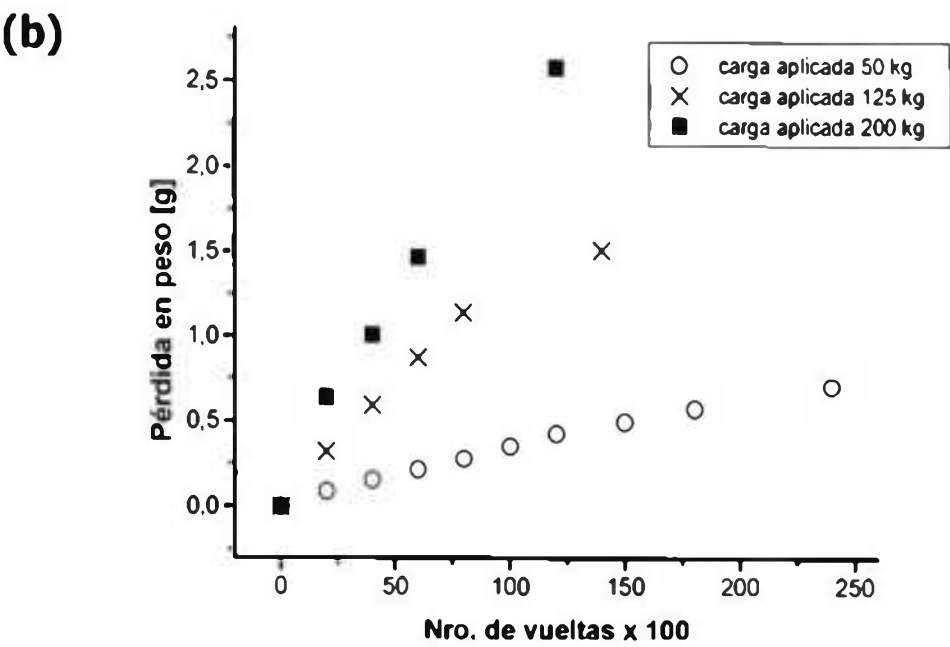
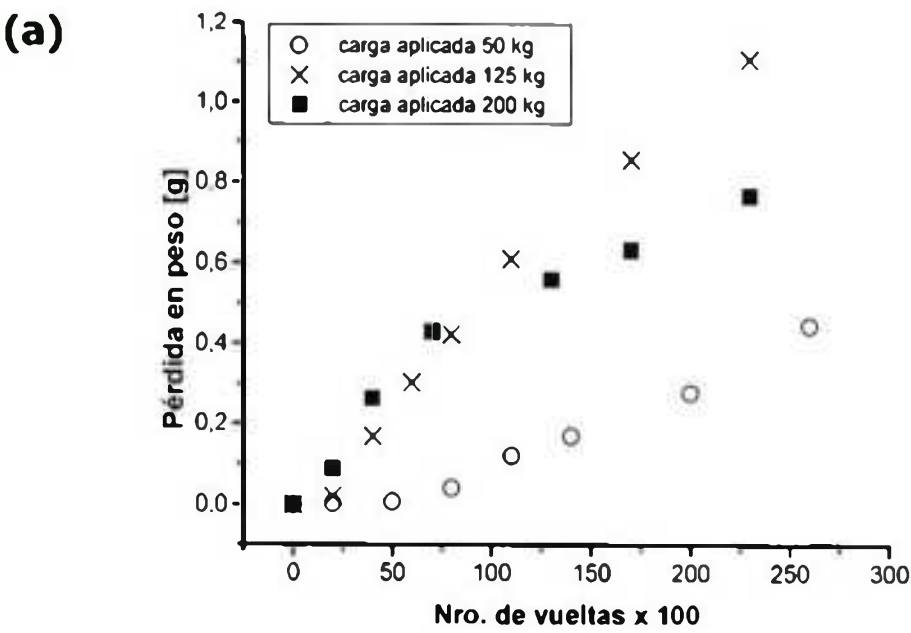


Fig.28/5. Pérdida en peso vs. Nro. de vueltas de muestras de AISI 410 sin nitrurar: (a) muestras inferiores, (b) muestras superiores



(b)

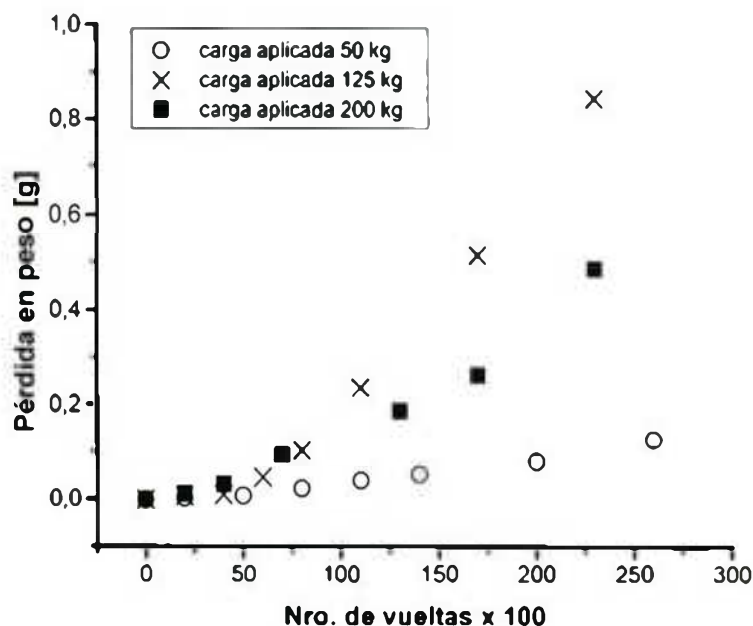


Fig.29/5. Pérdida en peso vs. Nro. de vueltas de muestras de AISI 410 nitruradas: (a) muestras inferiores, (b) muestras superiores.

En las muestras recocidas, la tasa de desgaste tuvo una relación lineal con el tiempo o número de vueltas de ensayo (Fig.28/5).

Las muestras nitruradas presentaron en la etapa inicial del ensayo, bajo algunas condiciones de carga, un cambio de pendiente en las curvas de pérdida en peso vs. número de vueltas. Esto se puede observar en las muestras nitruradas inferiores, desgastadas bajo una carga de 50 kg, donde el cambio de pendiente se produce luego de aproximadamente 5000 vueltas. Al incrementar la carga a 125 kg, este cambio de pendiente es menos evidente y se produce a un número de vueltas inferior. Finalmente y para 200 kg, este cambio de pendiente para bajas vueltas no se detecta claramente.

En las muestras superiores también se observa claramente este fenómeno, con un cambio de pendiente, para todas las cargas aplicadas, a aproximadamente 4000 – 5000 vueltas.

Otra observación importante de las curvas de la Fig.28/5 es que las muestras superiores e inferiores desgastadas a 200 kg, presentaron un pronunciado cambio de pendiente a aproximadamente 7000 vueltas; este fenómeno sólo fue observado en las muestras nitruradas ya que las no tratadas, como se describió anteriormente, mostraron un comportamiento lineal durante todo el ensayo.

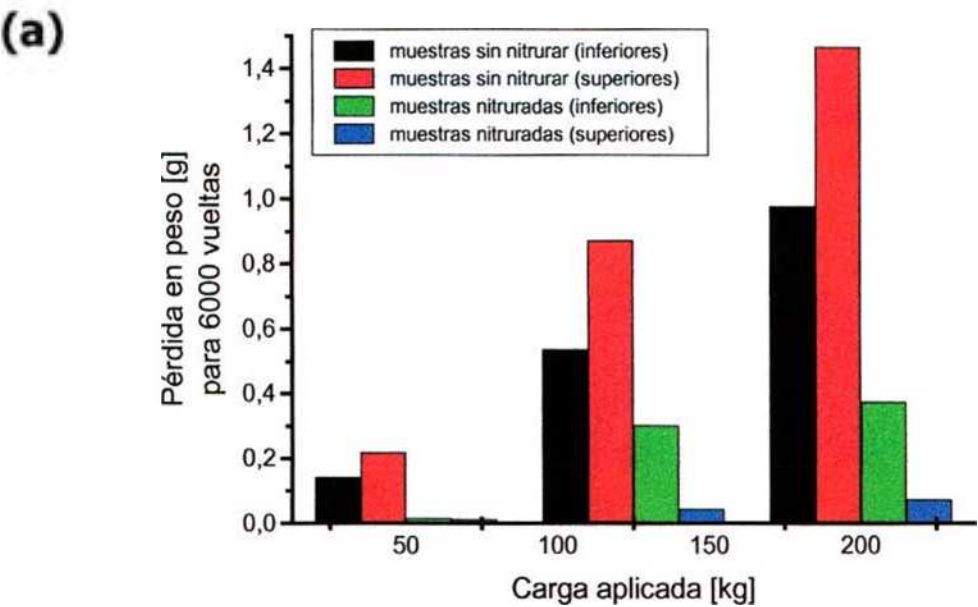
Respecto a las diferencias observadas entre las muestras recocidas superiores e inferiores, se observa en las Figuras 28/5 (a) y (b), que para todas las cargas aplicadas, la tasa de desgaste de las muestras superiores fue mayor que las muestras inferiores. Siendo esta diferencia mayor con el incremento de la carga aplicada.

En las muestras nitruradas se observó el efecto contrario, esto es, las inferiores presentan un desgaste mayor que las superiores para todas las cargas aplicadas [Fig.29/5(a) y (b)].

5.2.6.2.1.2. Influencia de la carga aplicada

En la Fig.30/5(a) y (b) se presentan los gráficos de pérdida en peso vs. carga aplicada, determinados para 6000 y 17000 vueltas respectivamente, para muestras recocidas y nitruradas por plasma.

Las muestras no tratadas así como las nitruradas mostraron un incremento en la pérdida de peso con el aumento de la carga aplicada. Con excepción de las muestras superior e inferior, ensayadas bajo una carga aplicada de 200 kg, en las que se encontró que para un número de vueltas mayor a 7000 la tasa de desgaste era inferior a la obtenida para las muestras nitruradas, superior e inferior, ensayadas bajo una carga inferior (125 kg) [Fig. 29/5(b)].



(b)

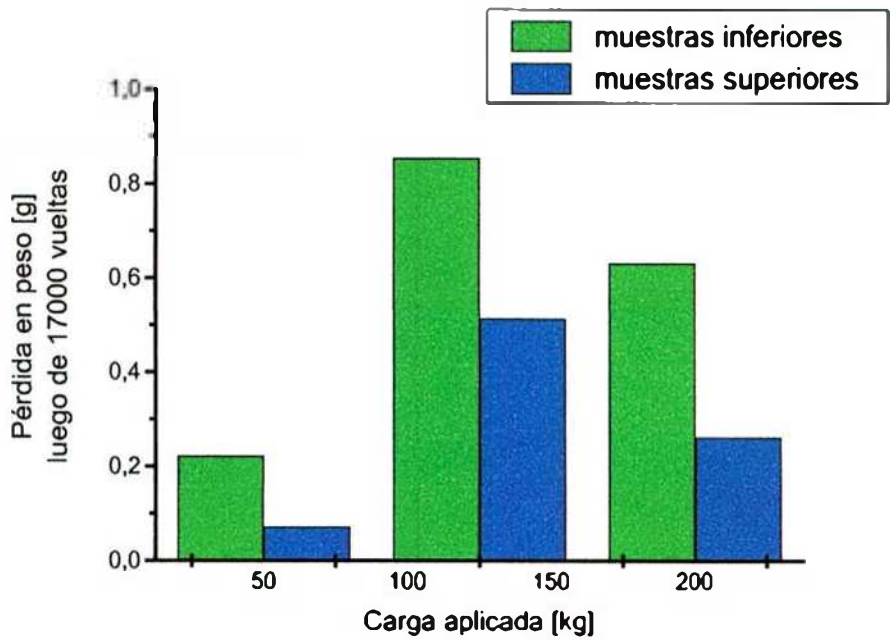


Fig.30/5. Variación de la pérdida en peso vs. carga aplicada. (a) luego de 6000 vueltas, (b) luego de 13000 vueltas

5.2.6.2.2. Observación de las muestras desgastadas

5.2.6.2.2.1. Muestras recocidas

5.2.6.2.2.1.1. Superficies desgastadas

En la etapa inicial del ensayo de desgaste se observó durante su desarrollo, que se generaban partículas metálicas. Correlativamente, la superficie desgastada presentó una apariencia metálica y rugosa.

Luego de la etapa inicial, ambas superficies de las muestras (inferior y superior), se cubrieron en forma parcial por un depósito oscuro “película de óxido”, además de presentar gran cantidad de surcos o marcas.

En la Figura 31/5 se observan imágenes de las muestras A1 y A2 luego de haber sido sometidas al ensayo de desgaste AMSLER durante 25000 vueltas, bajo una carga de 50 kg. Se observa una mayor cantidad de marcas en la superficie de la muestra A1 en relación a la A2.

(a)

(b)

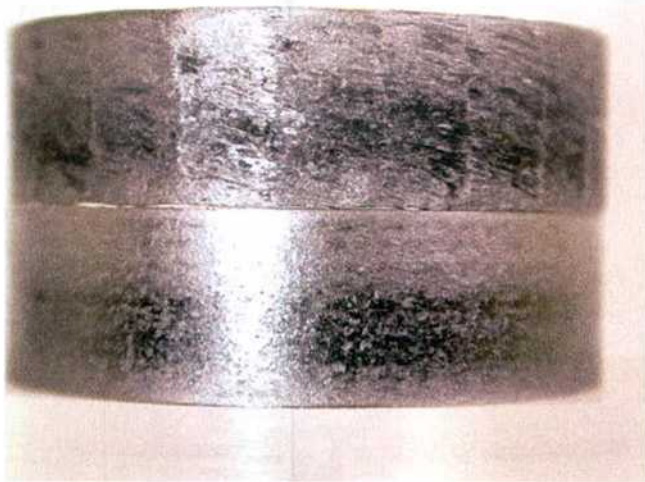


Fig.31/5. Imagen de las muestras desgastadas: (a) muestra A1 y (b) muestra A2

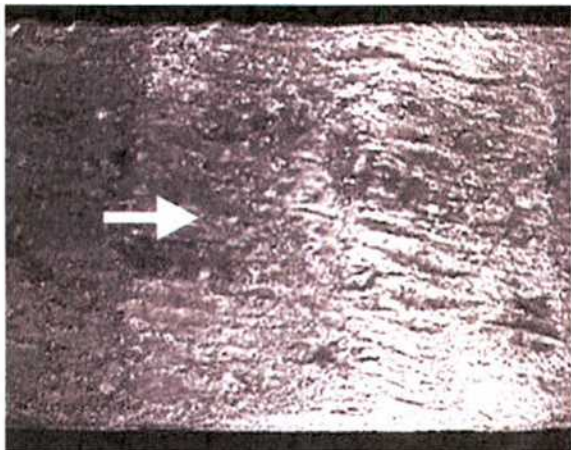
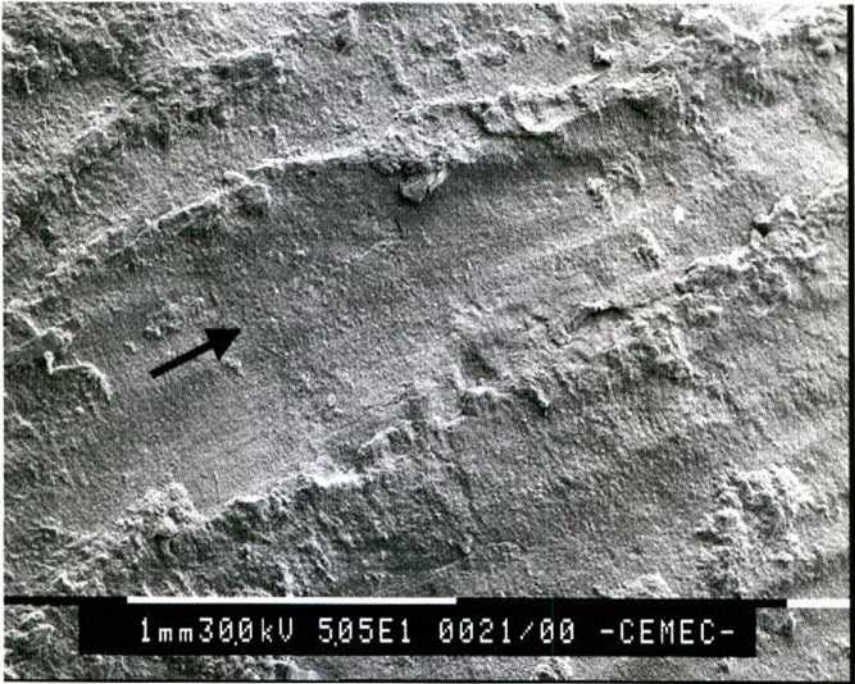


Fig.32/5. Imagen SM de la muestra A1 desgastada bajo una carga de 50 kg

En la Figura 32/5 se observan algunos surcos o ranuras en dirección del deslizamiento (flecha) en la superficie de la muestra A1.

Las imágenes SEM, de distintas zonas y a diferentes magnificaciones, de la superficie de la muestra A1 (inferior), luego del ensayo de desgaste realizado durante 25000 vueltas bajo una carga de 50 kg, evidencian superficies rugosas, con surcos profundos en la dirección de deslizamiento y deformación plástica (Figura 33/5).

(a)



(b)



Fig.33/5. Imágenes SEM obtenidas en diferentes zonas y a diferentes magnificaciones de la superficie de muestra A1 luego del ensayo de desgaste.

En la Figura 34/5 se muestran imágenes SEM a diferentes magnificaciones de la superficie de la muestra A2 (superior) luego del ensayo de desgaste.

(a)



(b)



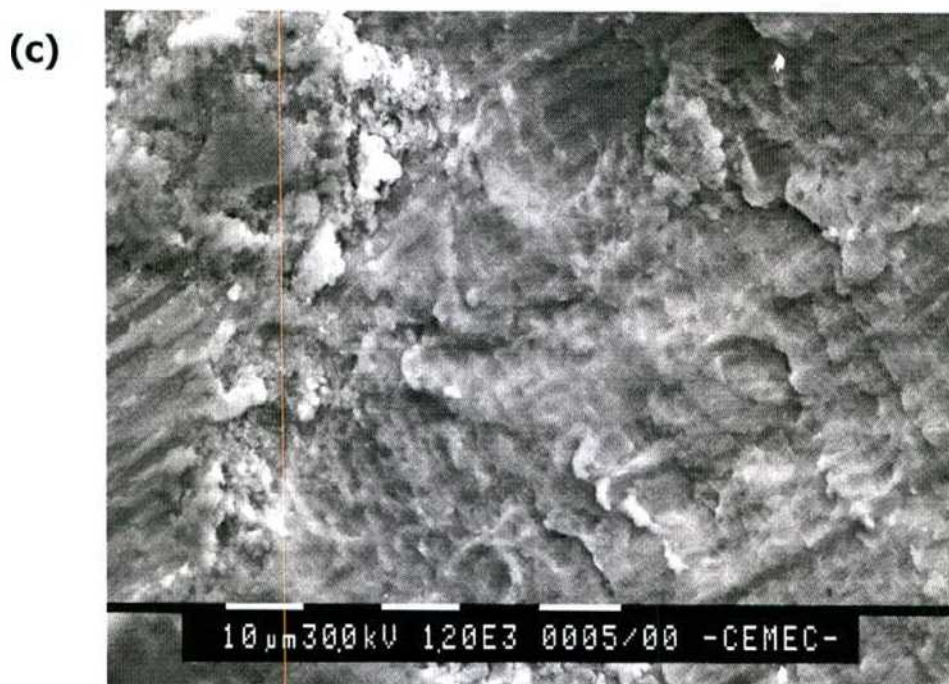


Fig.34/5. Imágenes SEM obtenidas en diferentes zonas y a diferentes magnificaciones de la superficie de muestra A2 luego del ensayo de desgaste.

En la Figura 34/5 que corresponde a la muestra A2, ubicada en la posición superior durante el ensayo de desgaste, se presenta una superficie más suave respecto de la A1.

En la Figura se observa una zona *delaminada* [Fig.34/5(a)], deformación plástica en el sentido de deslizamiento [Fig.34/5(b)] y aparentemente zonas de de desgaste adhesivo [Fig.34/5(c)].

En la Fig.35/5 se exhiben imágenes de las superficies de las muestras A7 y A8 luego de haber sido sometidas al ensayo de desgaste AMSLER durante 14000 vueltas bajo una carga de 125 kg.

La muestra A7 (inferior) presenta una superficie con mayor cantidad de marcas respecto a la observada en la muestra A8 (superior), tal como se observa en las muestras A1 y A2 desgastadas con una carga aplicada inferior (50 kg).

En la superficie de la muestra A7 se aprecian manchas oscuras (óxidos adheridos), mientras que la superficie de la muestra A8 tiene una apariencia brillante.



Fig.35/5. Imágenes de las muestras sin nitrurar luego del desgaste bajo una carga de 125 kg
(a) muestra A8 y (b) muestra A7.

Una imagen SM de la muestra A7, luego de haber sido sometidas al ensayo de desgaste AMSLER bajo una carga de 125 kg, puede ser observada en la Fig.36/5. En la misma se detecta, con mayor claridad, las zonas oscuras sobre la superficie de la muestra desgastada.



Fig.36/5. Imagen SM de la muestra A7 sin nitrurar luego del desgaste bajo una carga de 125 Kg

En la Fig.37/5 se muestran imágenes SEM de la superficie de la muestra A7 luego del ensayo de desgaste. En ambas imágenes, (a) y (b), se observan depósitos oscuros sobre la superficie y zonas delaminadas. Las flechas indican la dirección de deslizamiento durante el ensayo de desgaste.

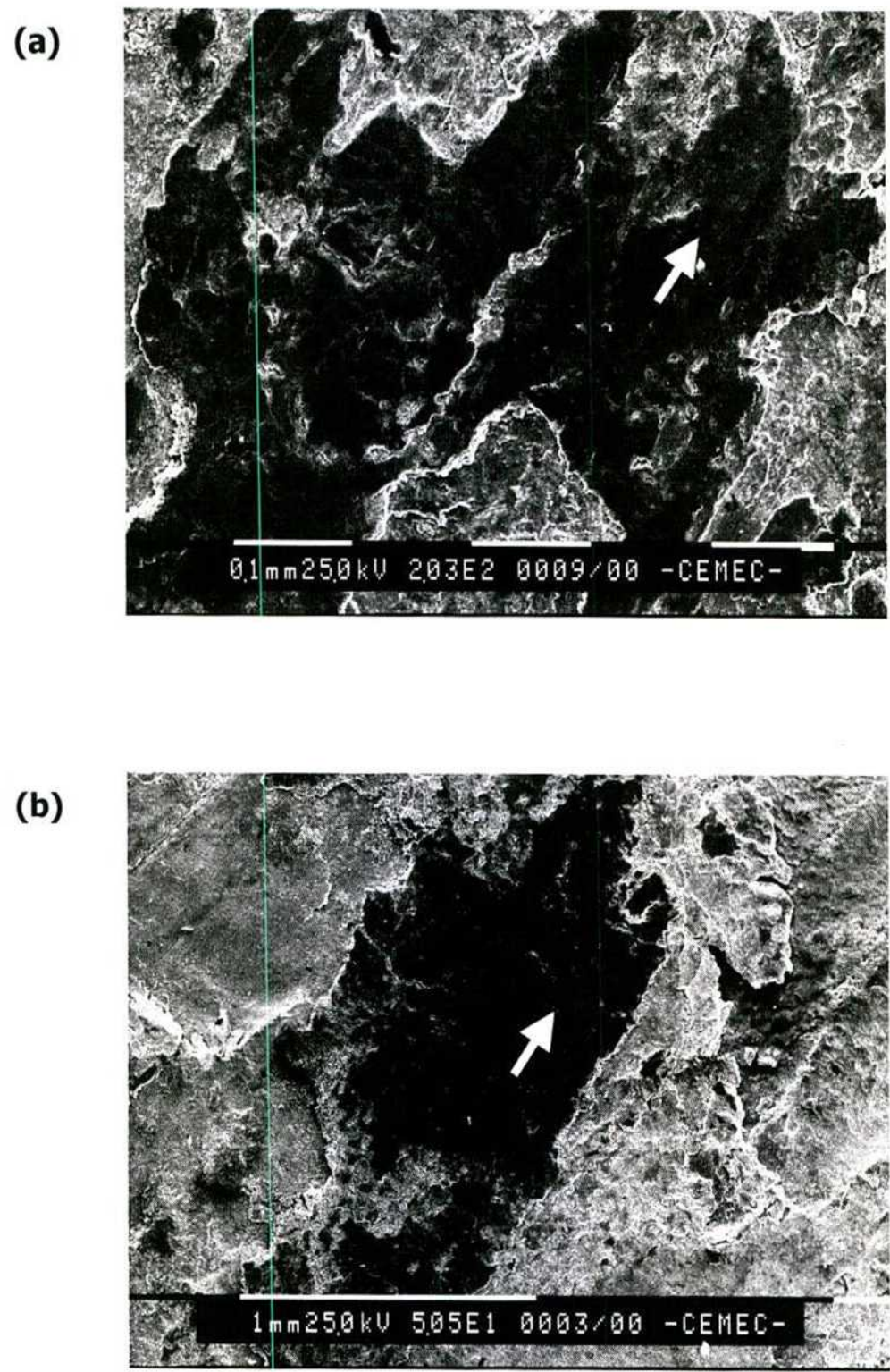


Fig.37/5. Imágenes SEM de la muestra A7 luego del ensayo de desgaste

En la Fig.38/5 se presentan las imágenes de las muestras A15 y A16 luego de haber sido sometidas al ensayo de desgaste AMSLER durante 12000 vueltas bajo una carga de 200 kg.



Fig.38/5. Imágenes de la superficie de las muestras no nitruradas luego del ensayo de desgaste con una carga aplicada de 200 kg: (a) muestra A16 y (b) muestra A15.

La muestra A16 tiene una apariencia brillante mientras que la superficie de la muestra A15 tiene un aspecto oscuro, con surcos en la dirección de deslizamiento. En la Figura 39/5 se muestra una imagen SEM de la superficie de la muestra A16 luego del ensayo de desgaste. Puede observarse una zona de gran deformación plástica.



Fig.39/5. Imagen SEM de la superficie de la muestra A16

5.2.6.2.2.1.2. Subsuperficie

La Fig.40/5 muestra cortes metalográficos de la sección longitudinal de las muestras A1 y A2 desgastadas bajo una carga de 50 kg.

Las Figuras 40/5 (a), (b) y (c) corresponden a muestras sin ataque metalográfico mientras que en la micrografía de la Fig.40/5(d) se observa una muestra atacada con el reactivo metalográfico *Marble*.

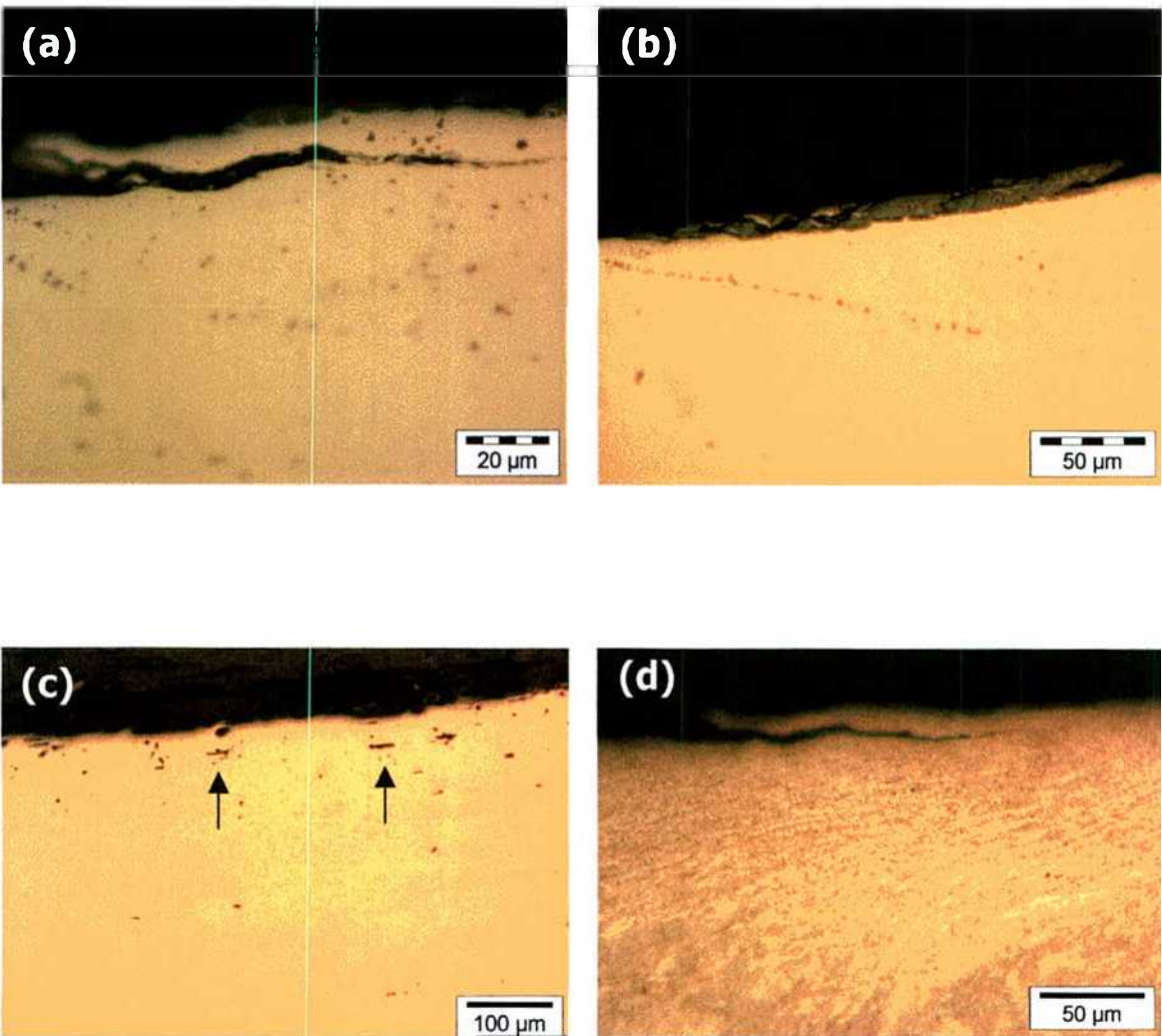
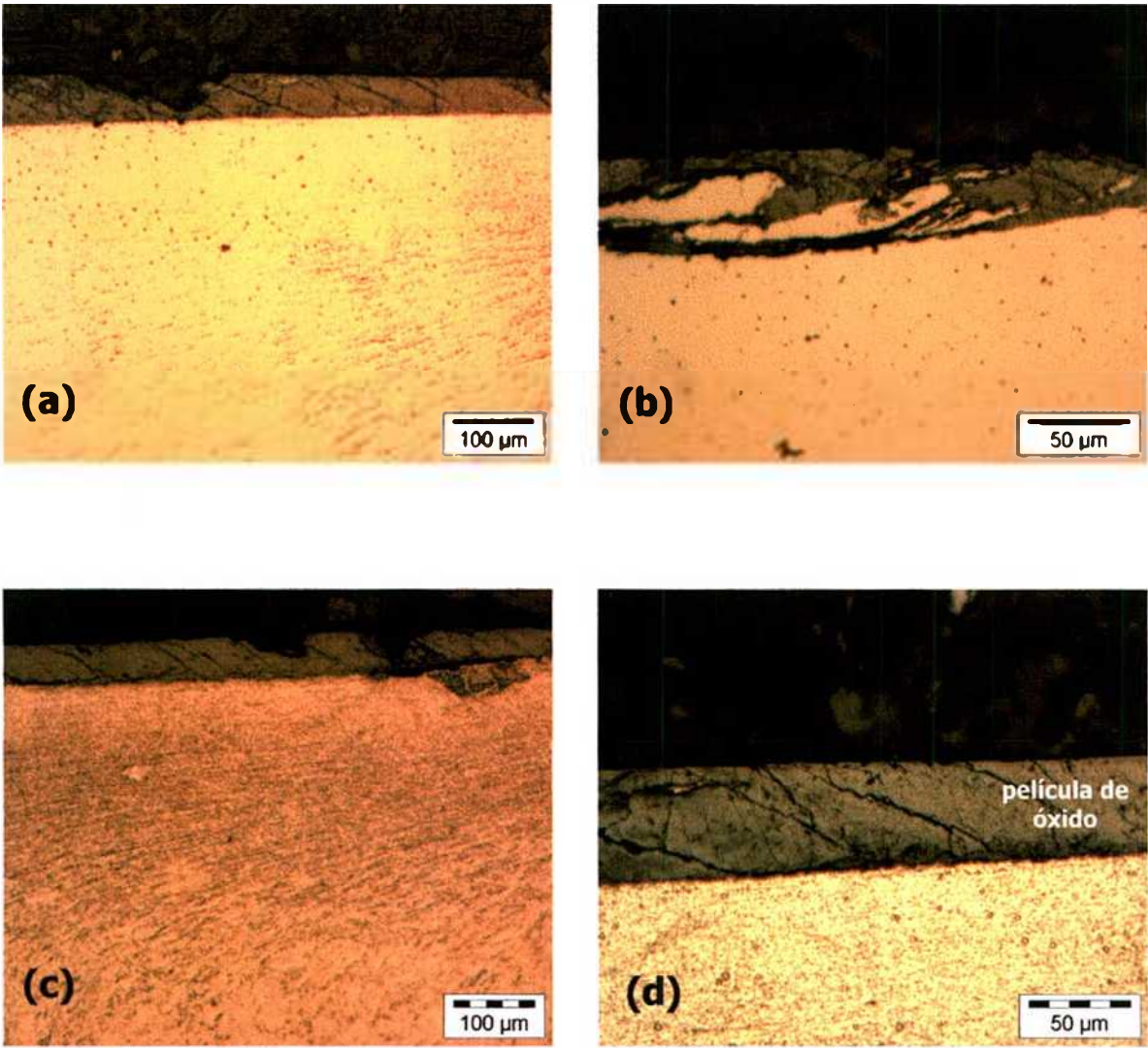


Fig.40/5. Micrografías ópticas de la sección longitudinal de las muestras desgastadas bajo una carga de 50 Kg (a), (b) y (d) muestra A1 y (c) muestra A2

En la imagen (a) se aprecia una fisura subsuperficial que propagó hacia la superficie. En la imagen (b) se detecta una pequeña película oscura, posiblemente asociada al óxido formado durante el ensayo. En la Figura 40/5(c) Se observan algunos microporos o microhuecos y algunas inclusiones que han sido deformadas en dirección de deslizamiento [].

En la sección de la muestra A1 se observa, además de una fisura subsuperficial, una zona deformada plásticamente cercana a la superficie evidenciada por las líneas de flujo [Fig.40/5(d)].

En la Figura 41/5 se observan micrografías ópticas de las secciones longitudinal y transversal de las muestras A7 y A8 luego del ensayo de desgaste bajo una carga aplicada de 125 kg. Las imágenes 41/5 (a), (b), (f) y (g) corresponden a muestras sin ataque metalográfico, mientras que las micrografías (c), (d) y (e) corresponden a muestras atacadas con *Marble*. Todas las imágenes corresponden a microsecciones longitudinales, con excepción de la Fig.41/5 (f) que exhibe una sección transversal.



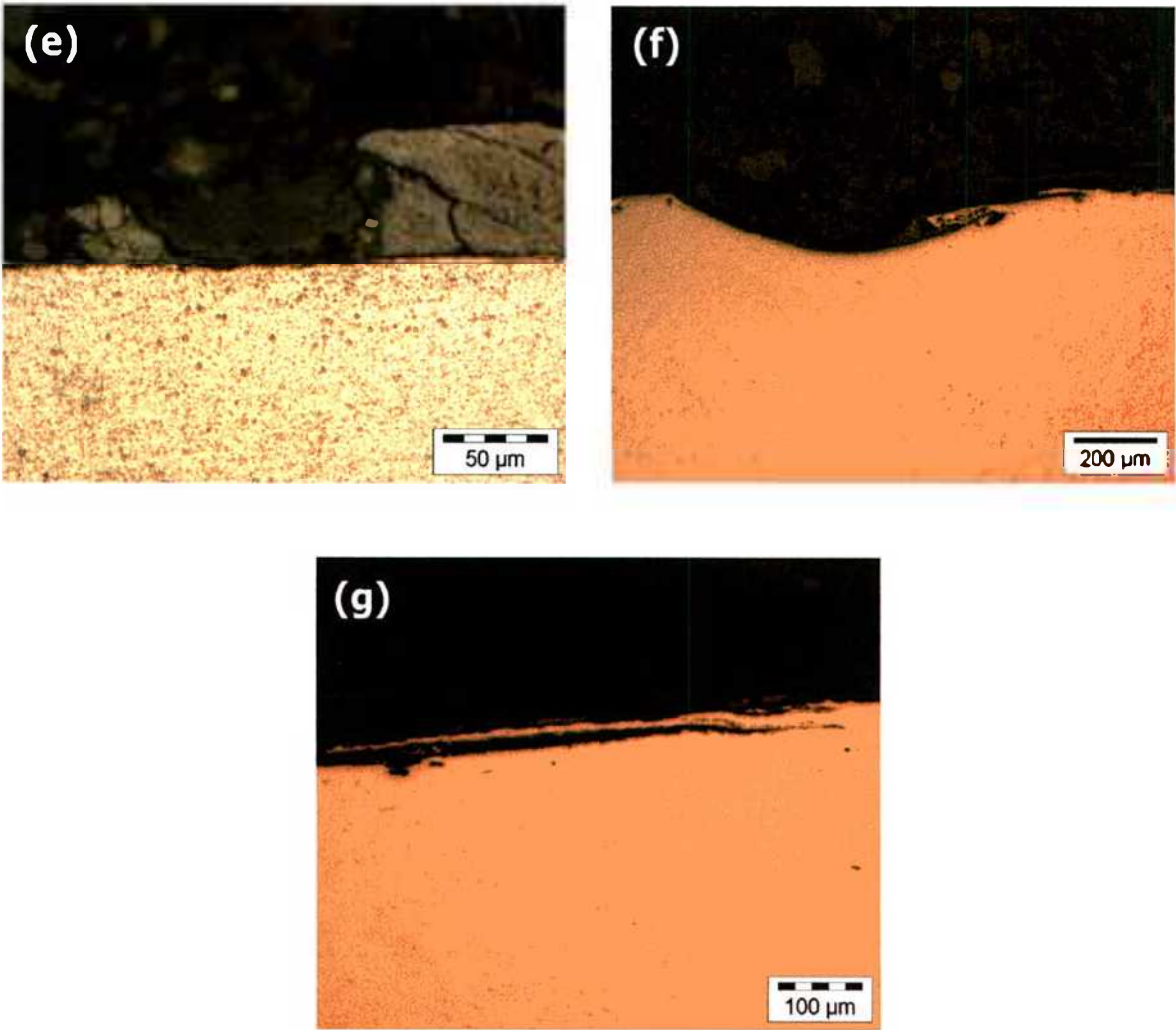


Fig.41/5. Micrografías ópticas de la sección de las muestras desgastadas bajo una carga de 125 kg
(a), (b), (c), (d), (e) y (f) muestra A7 (g) muestra A8

En las imágenes (a), (b), (c) y (d) de la Fig.41/5, que corresponden a secciones longitudinales de la muestra A7, se aprecia en la superficie una capa de aspecto oscura de aproximadamente 50 µm de espesor. Esta capa se manifiesta en forma discontinua y no uniforme a lo largo de la superficie de la muestra.

La Fig.41/5(e) exhibe una zona de la superficie donde la capa de óxido esta interrumpida. En la Fig.41/5(b) esta película aparece difundiéndose hacia el interior a lo largo de fisuras existentes en la superficie y subsuperficie de la muestra (oxidación interna) [Fig.41/5(b)].

Como se observó en las micrografías de las muestras A1 y A2, en este caso también se presenta debajo de la superficie una zona de deformación plástica [Fig.41/5(a) y (c)], afectando en este caso una profundidad mayor que la observada en las muestras desgastadas bajo una carga de 50 kg [Fig.40/5(d)].

En la micrografía correspondiente al corte transversal de la muestra A7, se aprecia la sección de un surco producido durante el ensayo de desgaste [Fig.41/5(f)]. En la imagen (g) de la

misma figura se aprecia una fisura subsuperficial que se propagó hacia la superficie, generando un filamento metálico.

En la Figura 42/5 se exponen imágenes ópticas de las secciones longitudinal y transversal de las muestras A15 y A16, luego del ensayo de desgaste bajo una carga aplicada de 200 kg. Las imágenes (a y b) corresponden a muestras sin ataque metalográfico, mientras que la imagen (c) corresponde a la muestra A15 atacada con *Marble*.

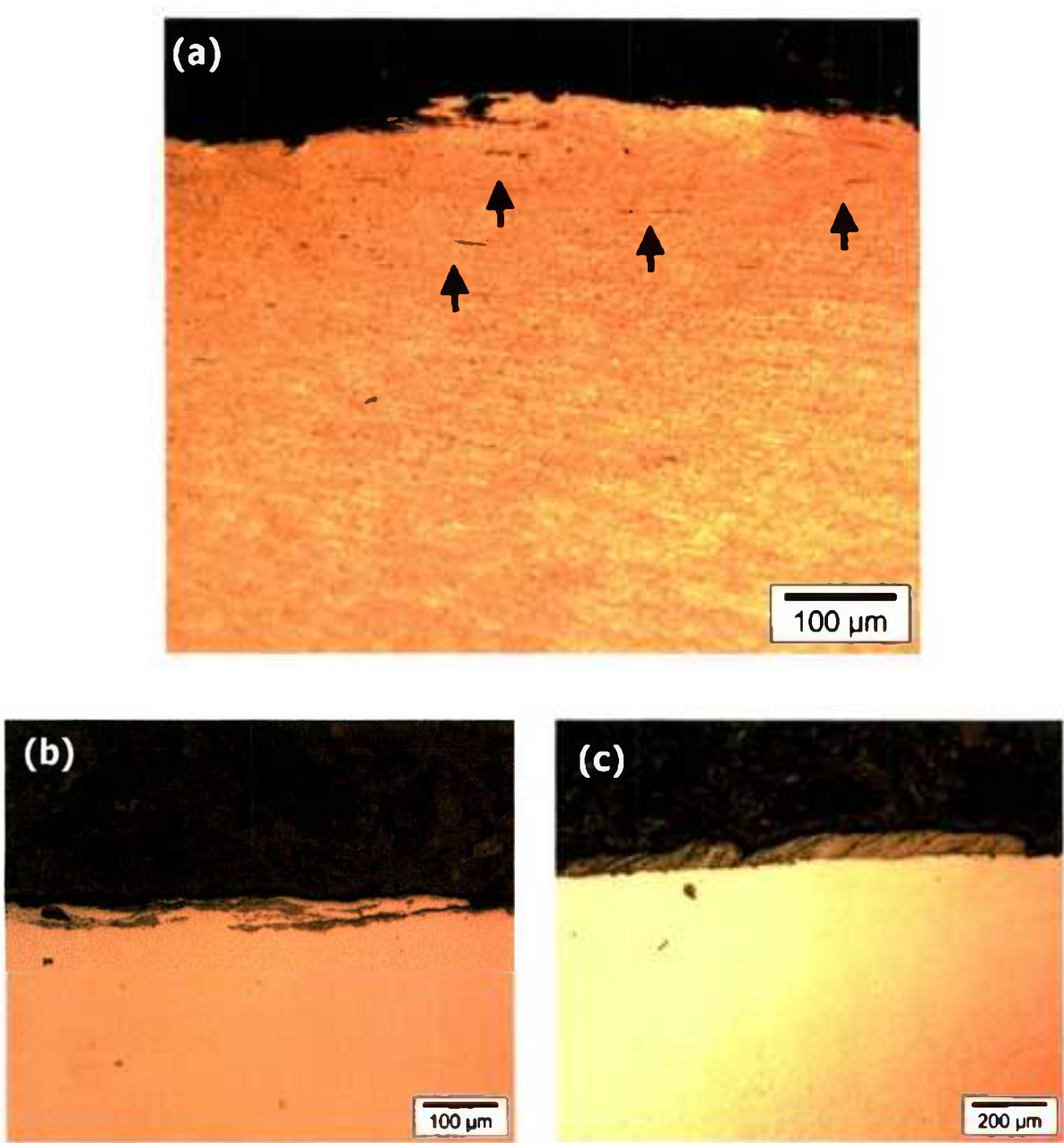


Fig.42/5. Micrografías ópticas de la sección de las muestras desgastadas bajo una carga de 200 kg (a) sección longitudinal de la muestra A16 (b) sección transversal de la muestra A16 y (c) sección longitudinal de la muestra A15

Se observan microhuecos y inclusiones alargadas (paralelas a la superficie) en dirección de las líneas de flujo [Fig.42/5(a)]. En las imágenes (b) y (c) se muestran micrografías de la sección transversal y longitudinal, respectivamente, de la probeta A15, apreciándose una superficie delaminada, depósitos de óxidos en la superficie y óxidos internos (oxidación interna).

5.2.6.2.2.2. Muestras nitruradas

5.2.6.2.2.2.1. Superficies desgastadas

En contraste con las superficies desgastadas de las muestras recocidas, las muestras nitruradas exhibieron, para todas las condiciones de ensayo, una apariencia oxidada.

La Fig.43/5 exhibe imágenes SM de las superficies nitruradas (superior e inferior) desgastadas bajo una carga aplicada de 50 kg.

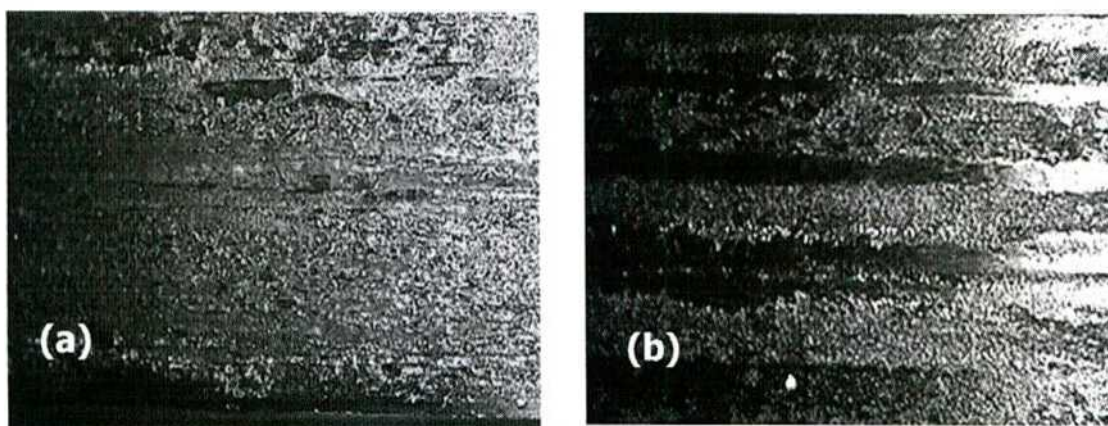


Fig.43/5. Imágenes SM de la superficie de las muestras nitruradas luego del ensayo de desgaste bajo una carga aplicada de 50 kg (a) muestra N21 y (b) muestra N22

Luego del ensayo, las superficies tienen una apariencia oscura, evidenciando la presencia de una película de óxido que cubre toda su superficie. Se observan algunas marcas paralelas a la dirección de deslizamiento durante el ensayo [Fig.43/5(b)]. Estas marcas posiblemente fueron áreas de contacto durante el ensayo.

Las imágenes SEM de distintas zonas y a diferentes magnificaciones de la superficie de la muestra N21, luego de 26000 vueltas de contacto combinado de rodadura-deslizamiento bajo una carga de 50 kg, exhiben la presencia de algunos depósitos adheridos [Fig.45(a)], surcos y zonas laminadas [Fig.44/5(c)].

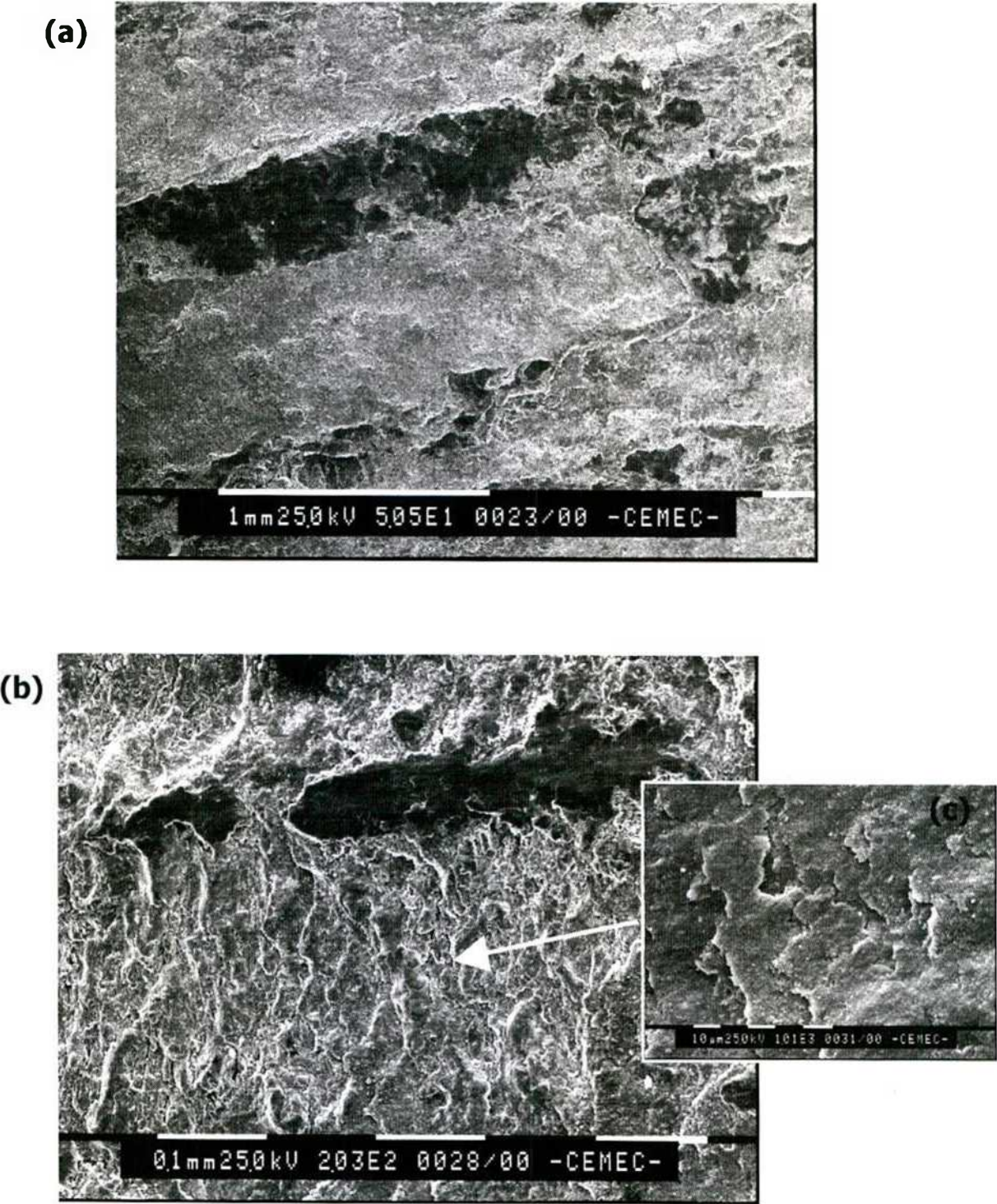


Fig.44/5. Imágenes SEM de la superficie desgastada de la muestra N21

En la Figura 45/5 se observan imágenes SM de las muestras N29 y N30, luego de haber sido sometidas al ensayo de desgaste AMSLER durante 23000 vueltas bajo una carga de 125 kg.

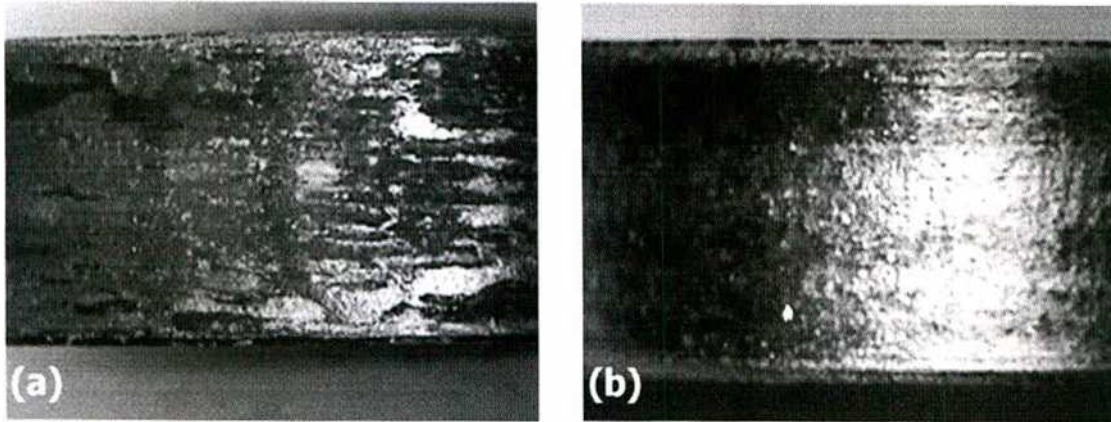
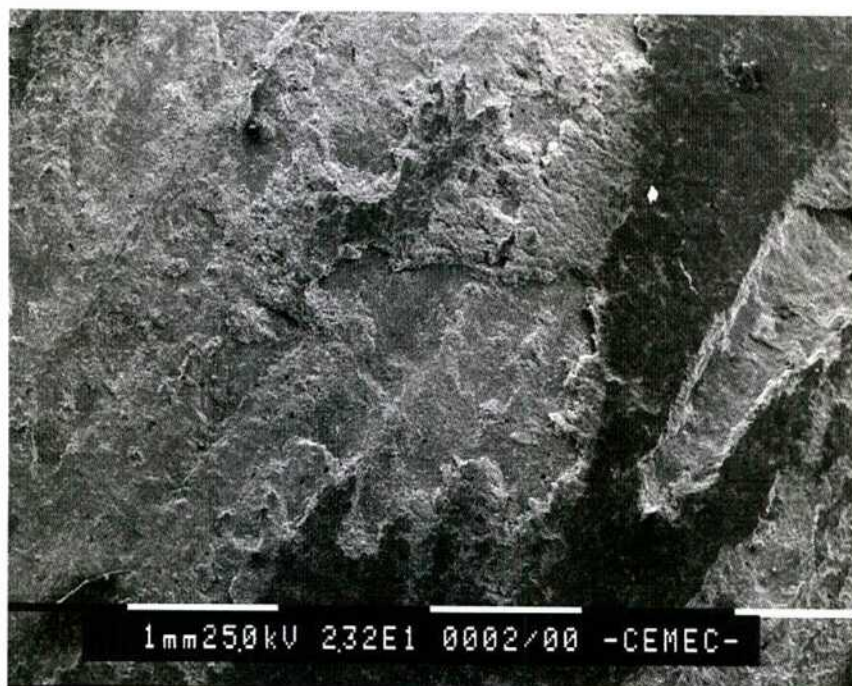


Fig.45/5. Imágenes SM de las muestras desgastadas. (a) muestra N29 (b) muestra N30

Nuevamente, la imagen de la superficie de la muestra inferior presenta una superficie más rugosa en comparación con la superior. La muestra N29 (inferior) posee gran cantidad de surcos en la dirección de deslizamiento y zonas de depósitos oscuros, mientras que la superficie de la muestra N30 se presenta con una apariencia menos rugosa.

Las imágenes SEM de distintas zonas y a diferentes magnificaciones de la superficie de las muestras desgastadas bajo una carga de 125 kg, evidencian zonas de deformación plástica, óxidos depositados y zonas de delaminación.

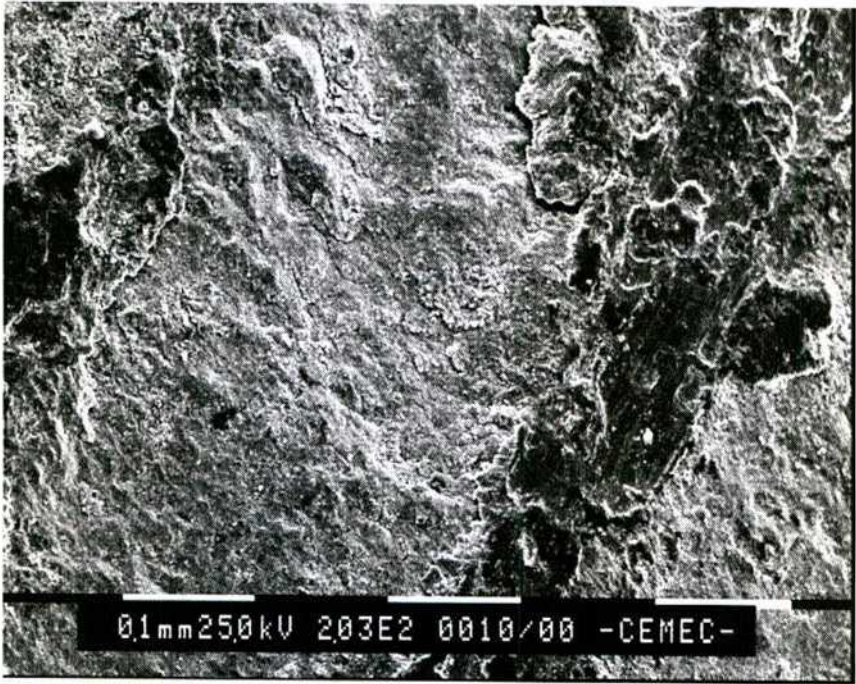
(a)



(b)



(d)



(e)



(f)

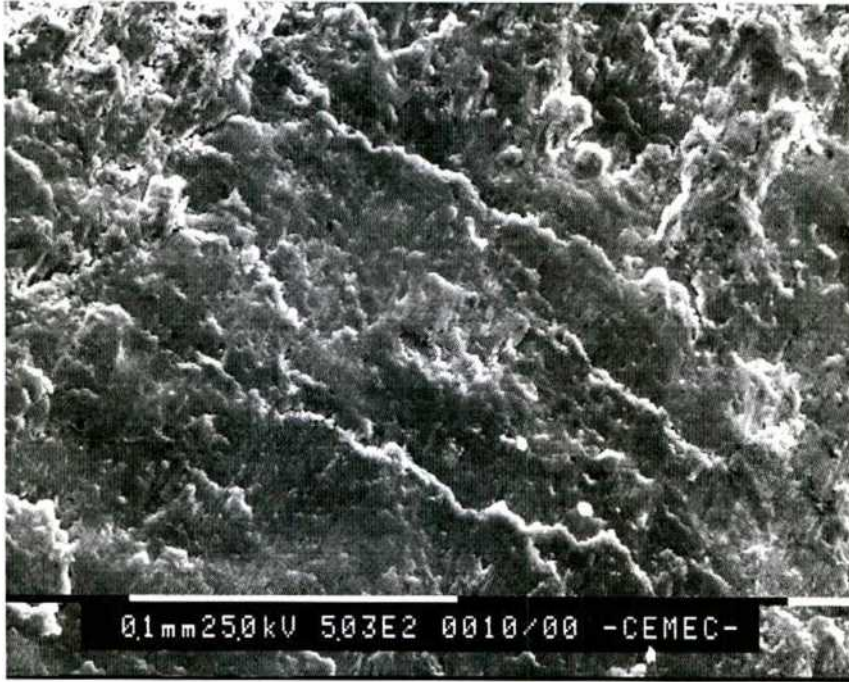


Fig.46/5. Imágenes SEM de la superficie desgastada bajo una carga de 125 kg (a), (b), (c) y (d) muestra N29; (e) y (f) muestra N30

La superficie de la muestra N30 exhibe zonas denominadas *lenguas* o estructura *laminada* [Fig.46/5(e) y (f)].

En la Figura 47/5 se observan imágenes de las muestras N31 y N32 luego de haber sido sometidas al ensayo de desgaste AMSLER durante 23000 vueltas bajo una carga de 200 kg. Se aprecian superficies cubiertas por una película de óxido además de algunas marcas o surcos producto del desgaste. Las imágenes (b) y (d) obtenidas a una mayor magnificación, evidencian una película depositada sobre ambas superficies (muestras N30 y N31).

En algunas zonas de la muestra, se observó desprendida la película depositada [Fig.48/5]. Las imágenes (b) y (c) muestran en detalle, mediante la asistencia del microscopio electrónico, la morfología de dicha partícula.

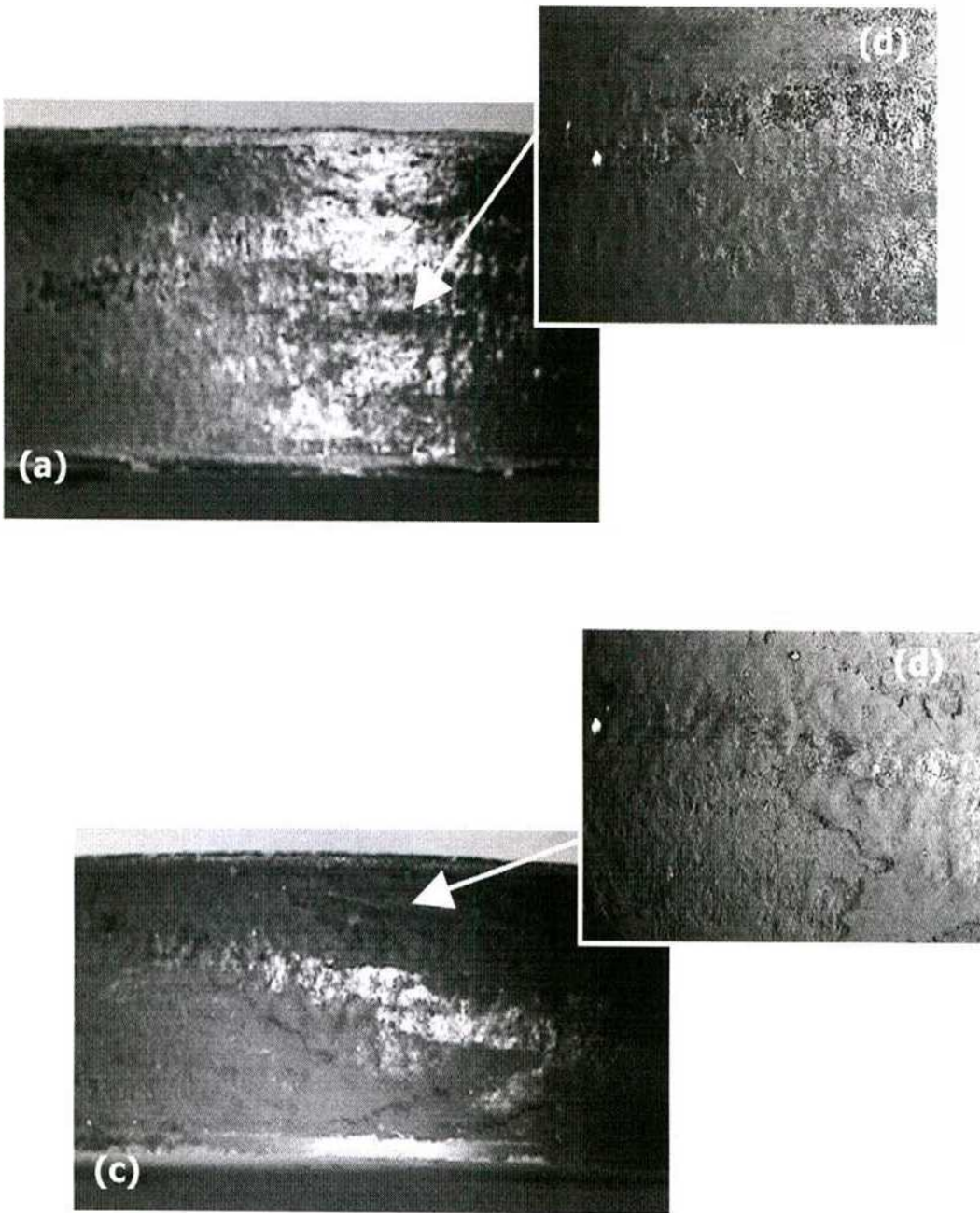
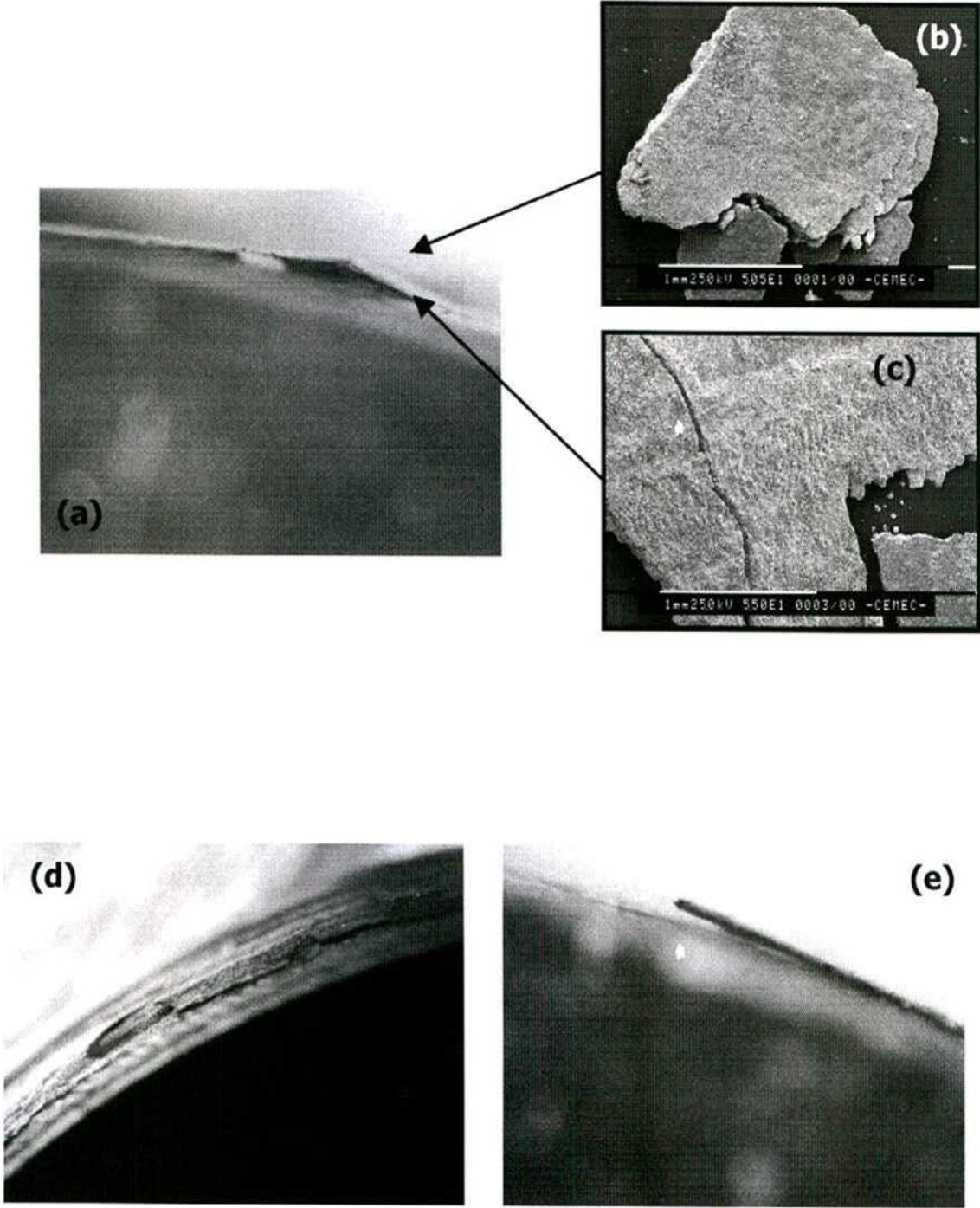


Fig.47/5. Imágenes SM de la superficie desgastadas de las muestras: (a) y (b) N31 y (c) y (d) N32



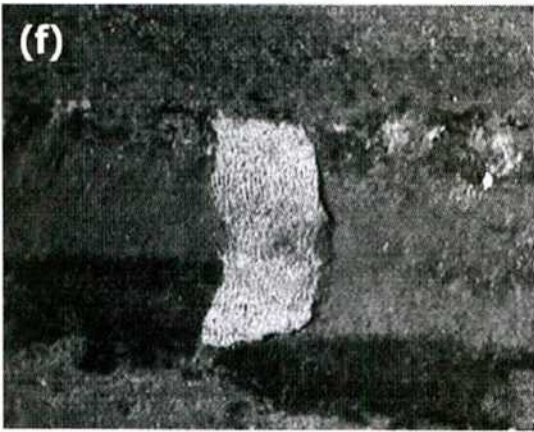
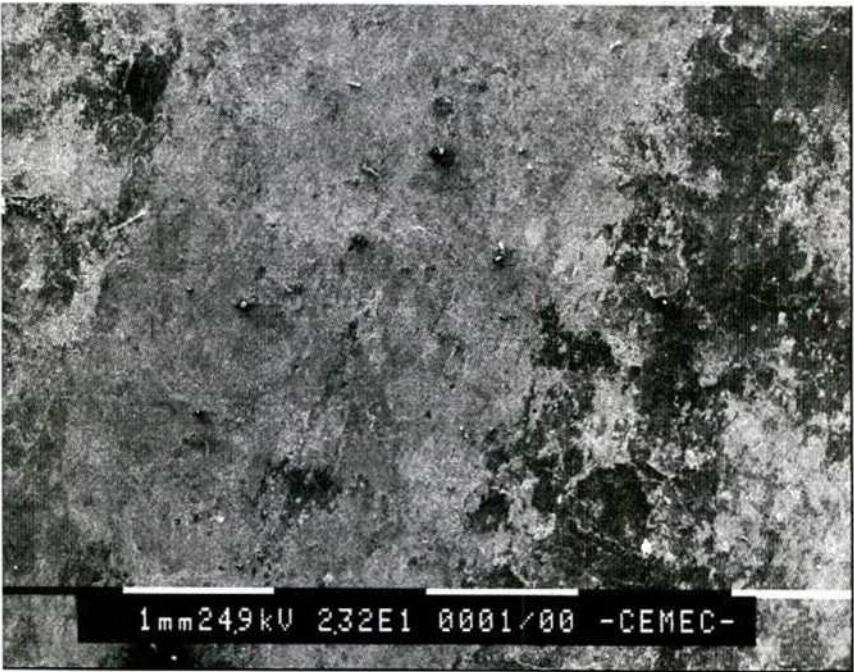


Fig.48/5. Imágenes SM de la muestra N33 luego del ensayo bajo una carga aplicada de 200 kg

En la Figura 49/5, se exhiben imágenes SEM de distintas zonas y a diferentes magnificaciones de la superficie de la muestra N31, luego del ensayo de desgaste realizado durante 23000 vueltas bajo una carga de 200 kg.

(a)



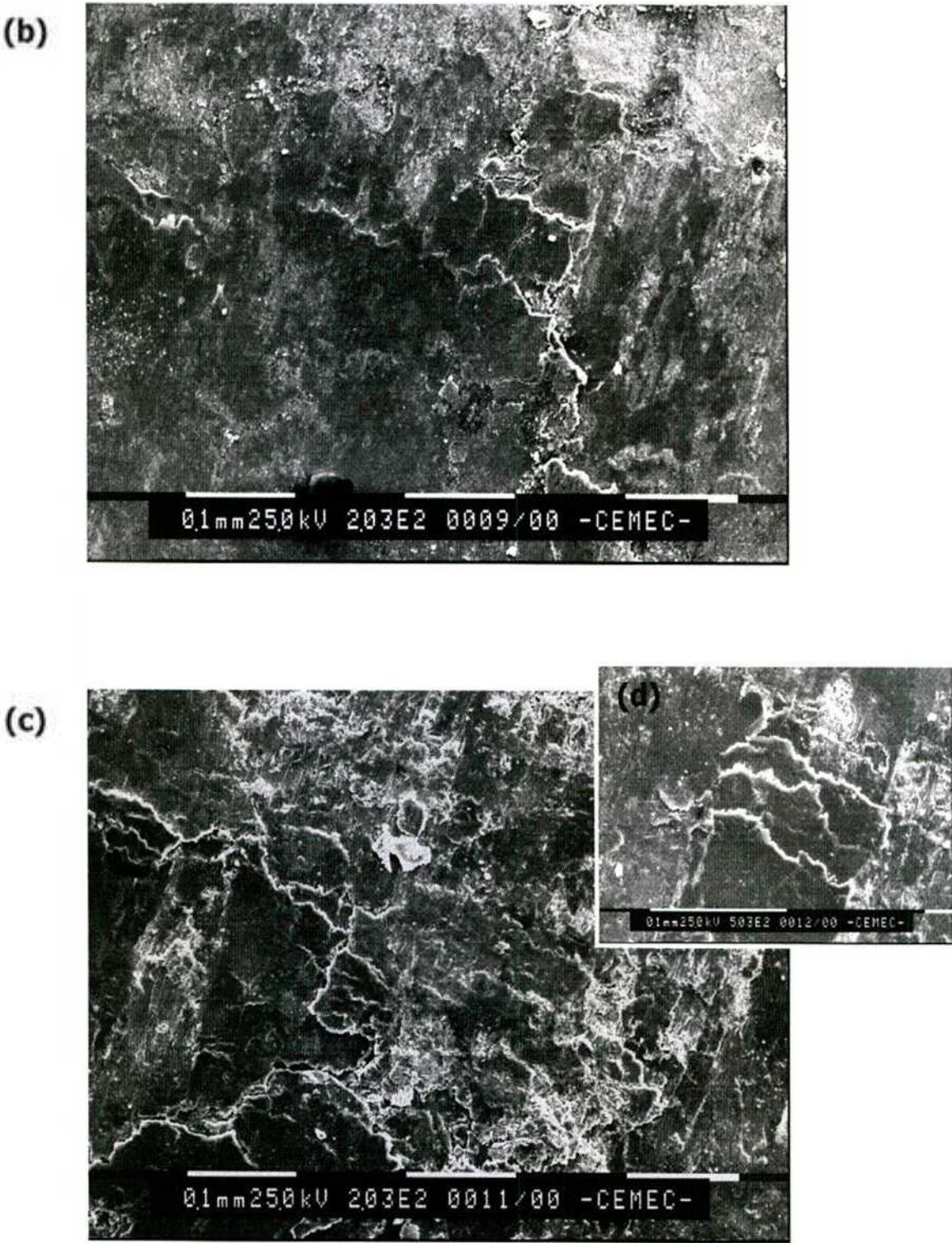


Fig.49/5. Imágenes SEM de la superficie desgastada de la muestra N31

En las imágenes de las Figuras 49/5 y 50/5, se observan microfisuras superficiales en los bordes de áreas delaminadas, junto a zonas donde se aprecian óxidos depositados. También como se observó en la muestra N30, la superficie de las muestras N31 y N32 exhibe zonas denominadas *lenguas* o estructura *laminada* [Fig.49/5(e) y Fig.50/5(c)].

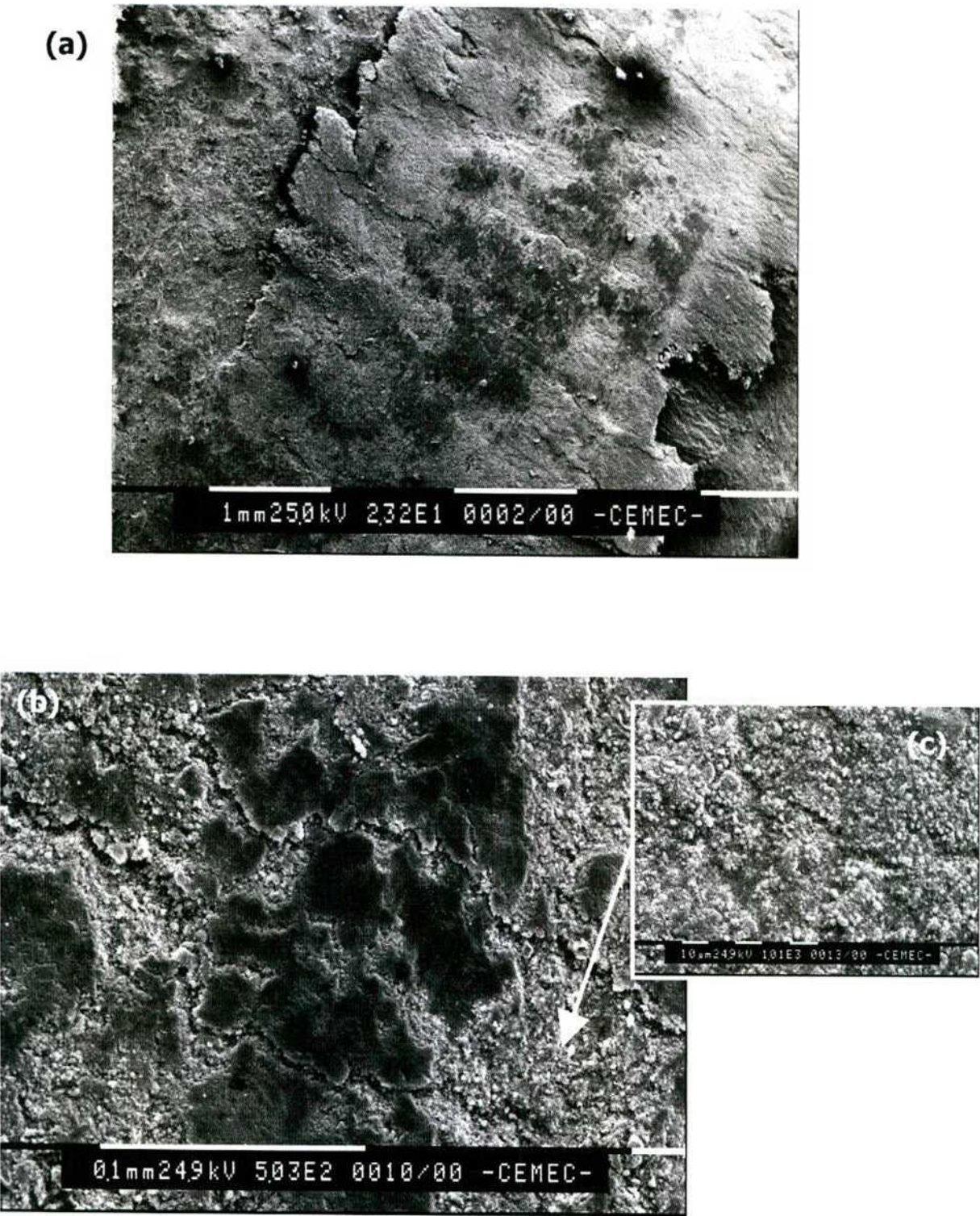


Fig.50/5. Imágenes SEM de la superficie desgastada de la muestra N32

5.2.6.2.2.2. Subsuperficie

En la Fig.51/5 se observan micrografías ópticas de la muestra N21 desgastada bajo una carga de 50 kg.

Las imágenes (a) y (b) corresponden a las secciones longitudinales sin ataque metalográfico, mientras que las imágenes (c) y (d) corresponden a muestras atacadas con el reactivo *Marble*.

En la superficie de la imagen (a) se aprecia una película de óxido, mientras que en la imagen (b) se observa parte de la capa nitrurada fracturada. La dirección de las fisuras observadas en la capa nitrurada luego del ensayo de desgaste no evidencia una dirección paralela a la superficie o según las líneas de flujo, las fisuras cambian de dirección siguiendo, aparentemente, límites de grano.

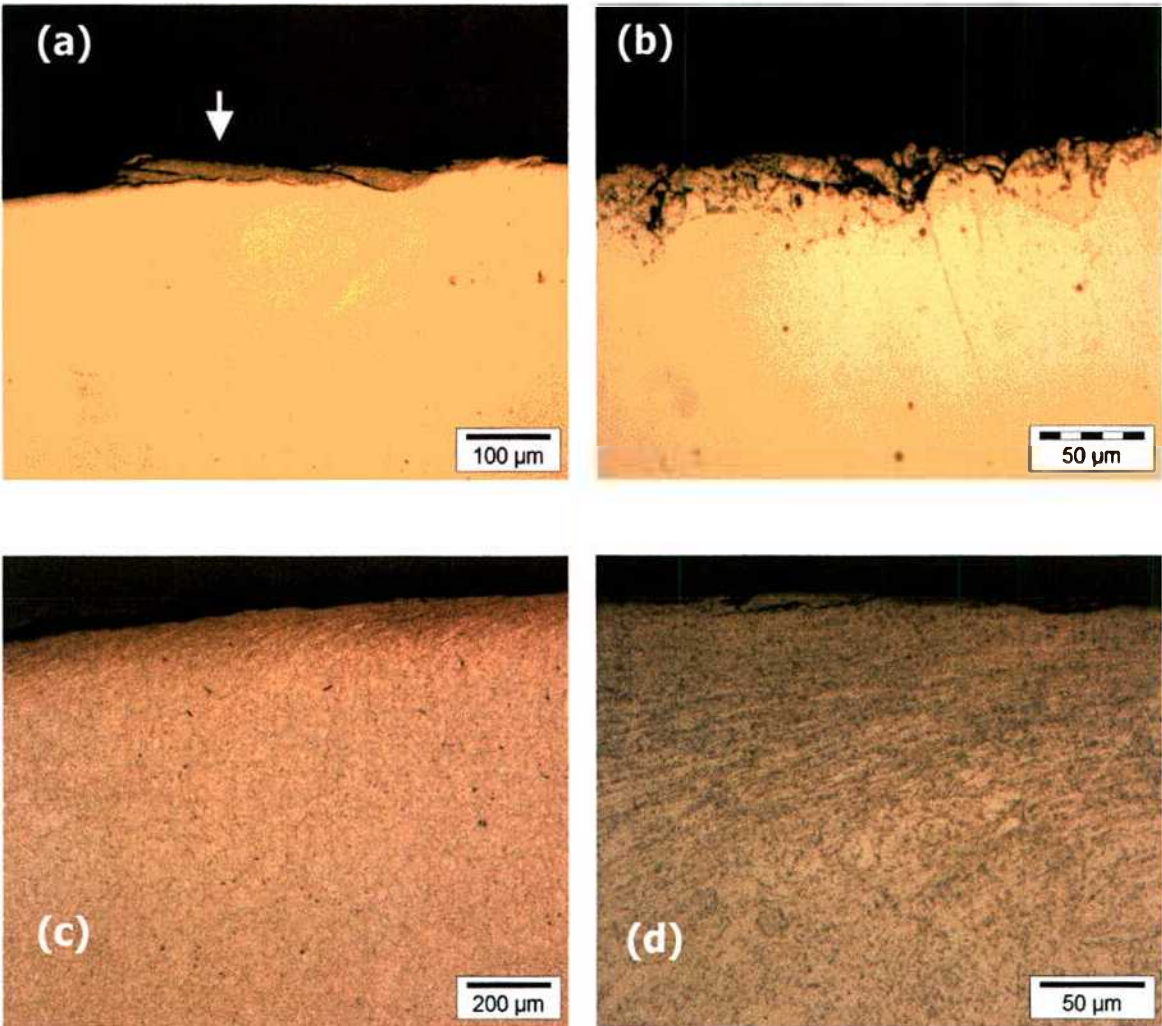


Fig.51/5. Micrografías de la sección longitudinal de la muestra N21

Mediante el ataque metalográfico se puede identificar una zona de deformación plástica en la subsuperficie de la muestra N21 [Fig.51/5(c) y (d)].

La muestra N22 posee en la superficie una capa nitrurada, en algunas zonas fracturada [Fig.52/5(a)-(d)], y debajo de esta capa una zona de deformación plástica, distinguida por las líneas de flujo [Fig.52/5(b)].

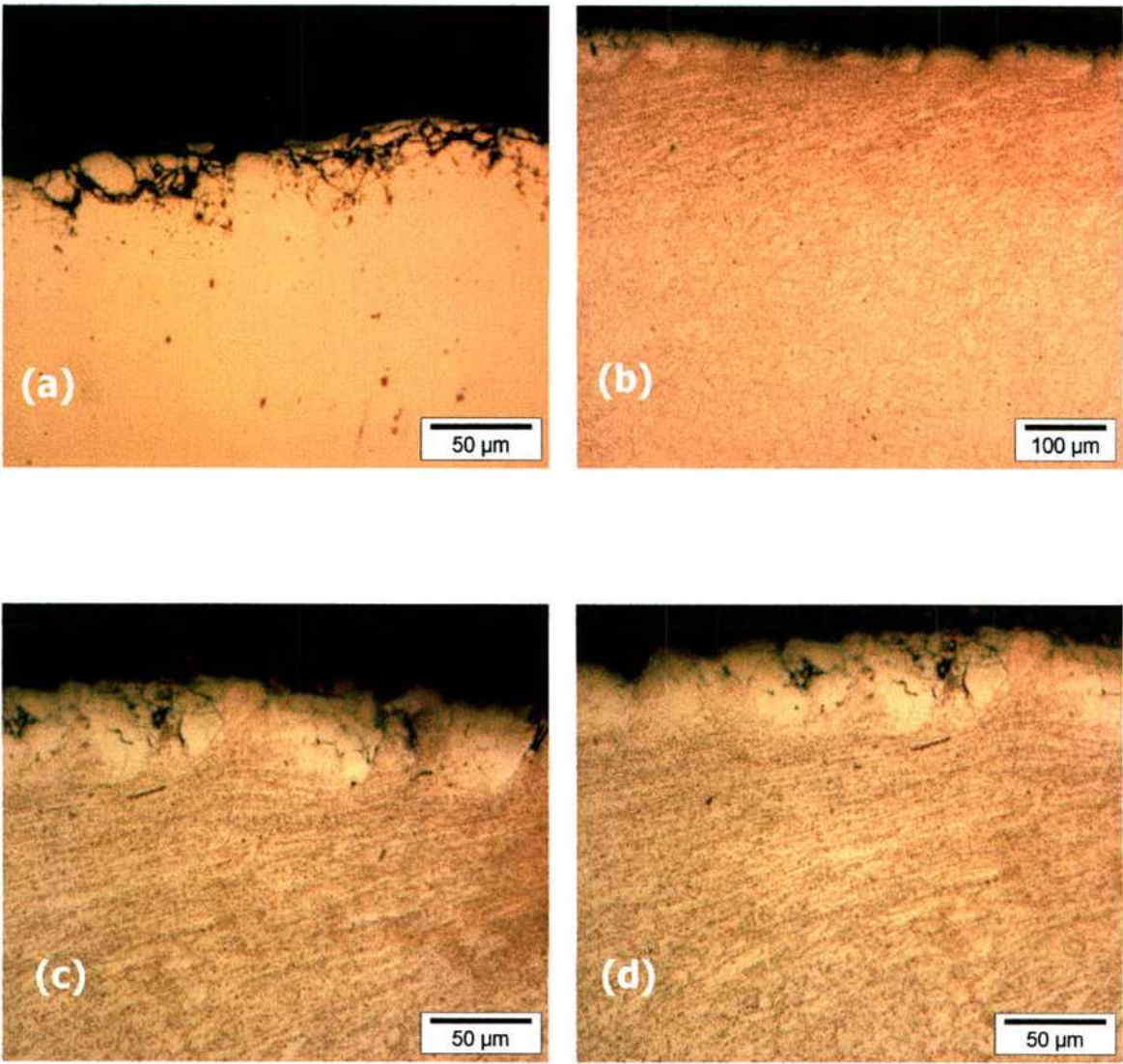


Fig.52/5. Micrografías de la sección longitudinal de la muestra N22

Al incrementar la carga aplicada durante el ensayo de desgaste (de 50 a 125 kg), se genera una mayor deformación plástica debajo de la superficie de la muestra.

Algunos microhuecos y microfisuras fueron inducidos en la subsuperficie y se propagaron a lo largo de las líneas de flujo, resultando en el corte de filamentos de material, conduciendo a la generación de *wear debris* [Fig.53/5(a) y Fig.54/5(a) y (b)]. En la Fig.54/5(a) se observa el filamento, en el cual se ha iniciado una fisura, que llevará a la formación de *wear debris*. Asimismo, al incrementar la carga, se observó un aumento en la cantidad y espesor de óxido sobre la superficie de las muestras N29 y N30 [Fig.53/5(b)].

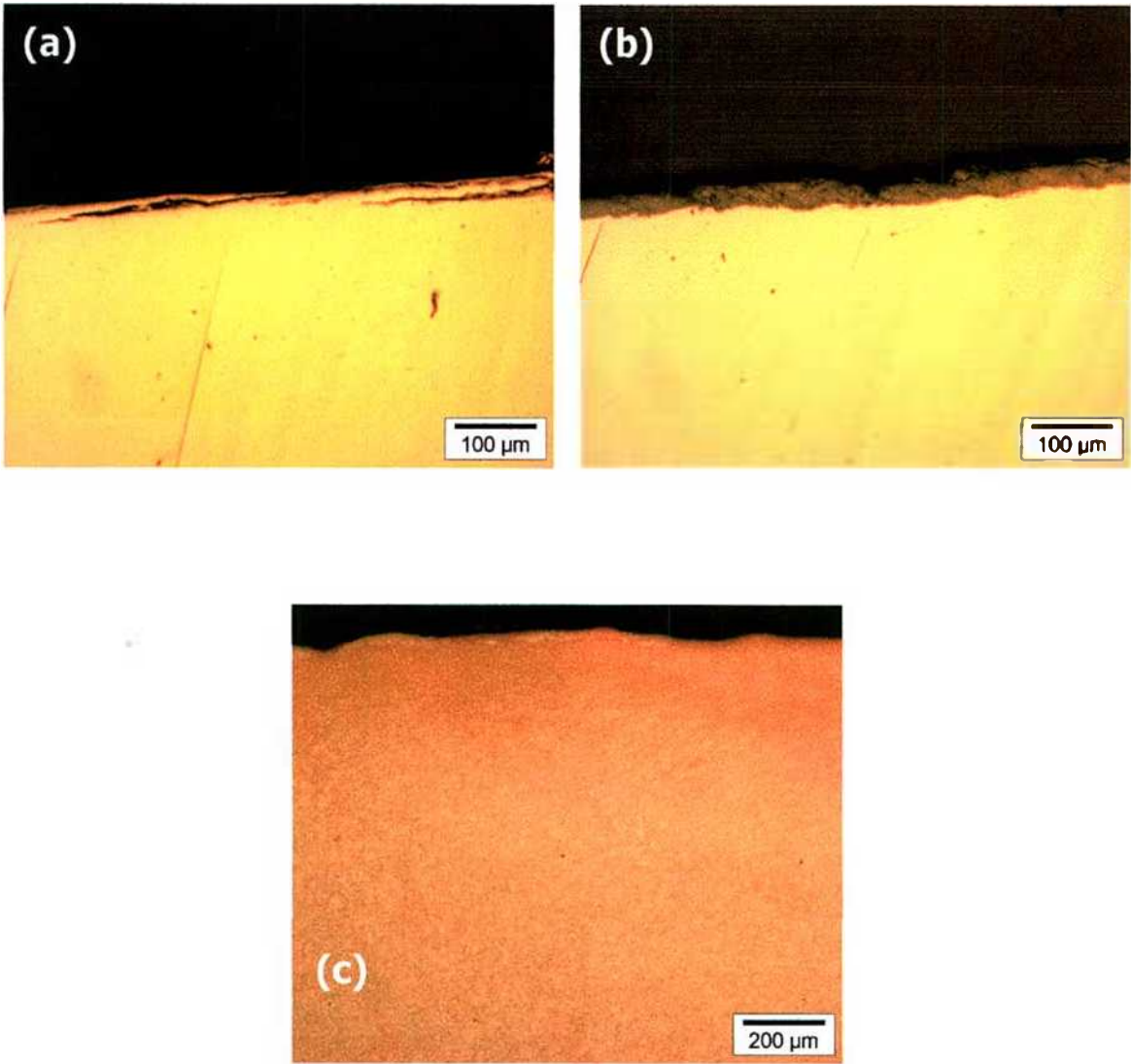


Fig.53/5. Micrografías de la sección longitudinal de la muestra N29

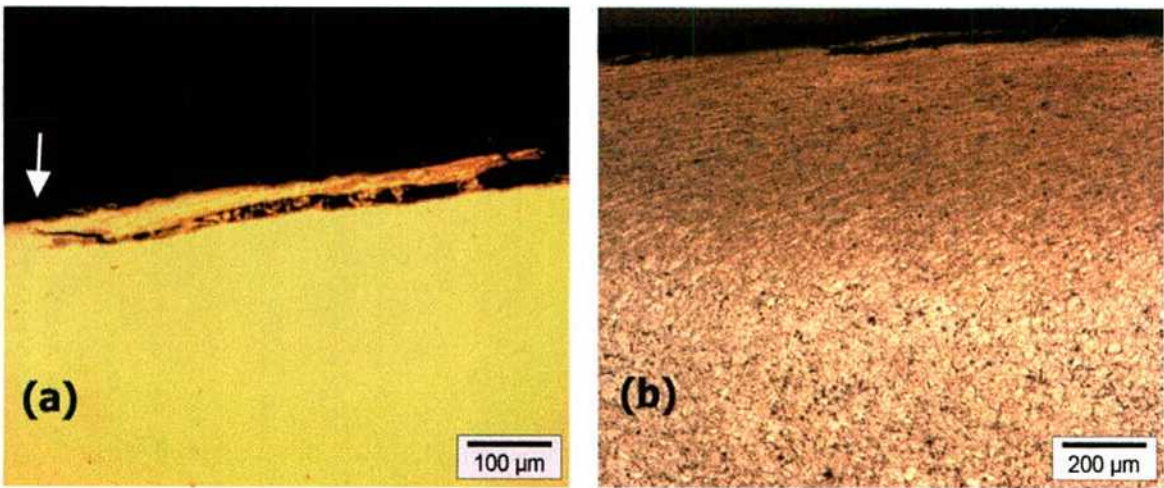
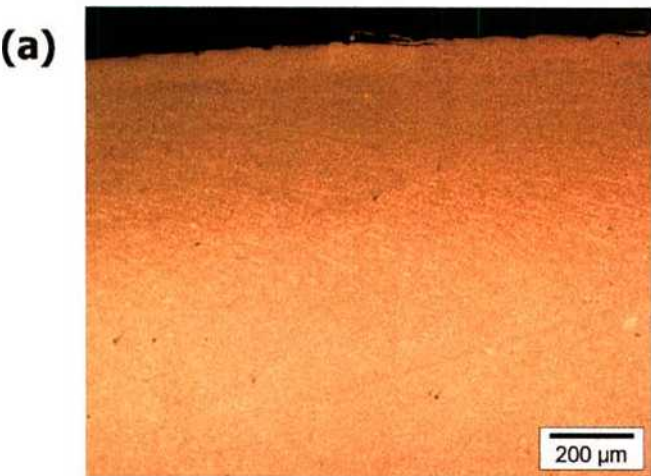


Fig.54/5. Micrografías de la sección longitudinal de la muestra N30

Al continuar incrementando la carga a 200 kg, la profundidad afectada se incrementó [Fig.55/5(a)].

De la misma manera que en las muestras nitruradas desgastadas bajo menores cargas, se verificaron en la superficie de la muestra N33 algunas microfisuras subsuperficiales.

Sin embargo una respuesta diferente fue exhibida por las muestras N33 y N34 respecto a las otras muestras nitruradas, ya que en la superficie de las mismas, se apreciaron algunas partículas de la capa nitrurada, de alta dureza ($> HV\ 1000$), incluidas en el sustrato [Fig.55/5(b)-(d)]. Esta característica fue más evidente en la muestra N33 que la N34.



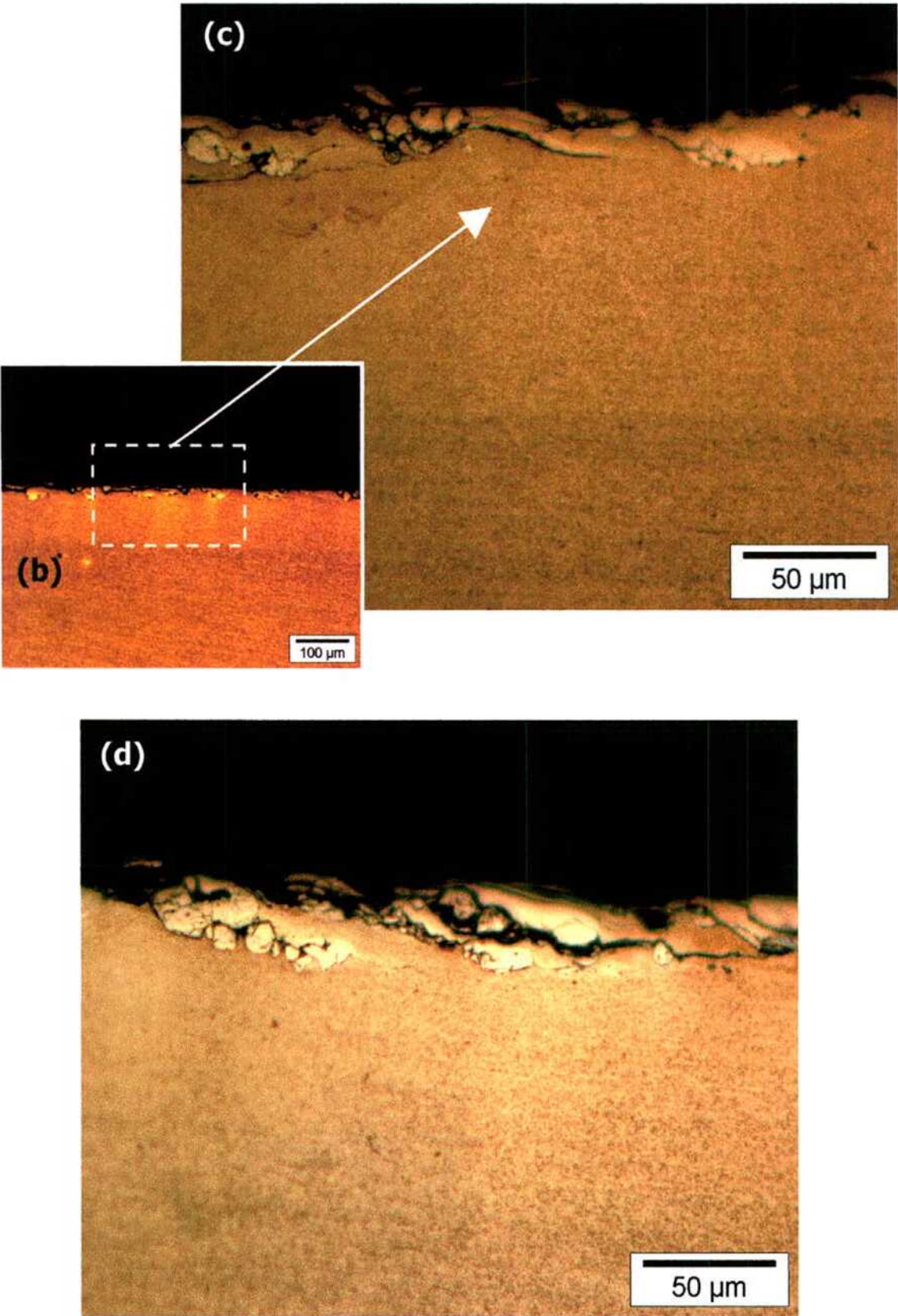
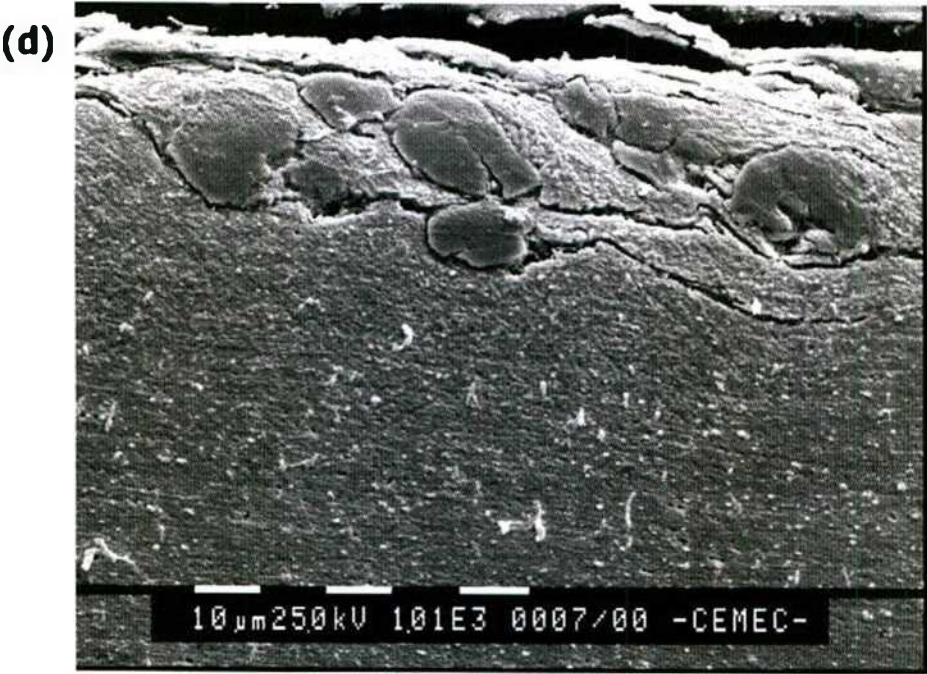
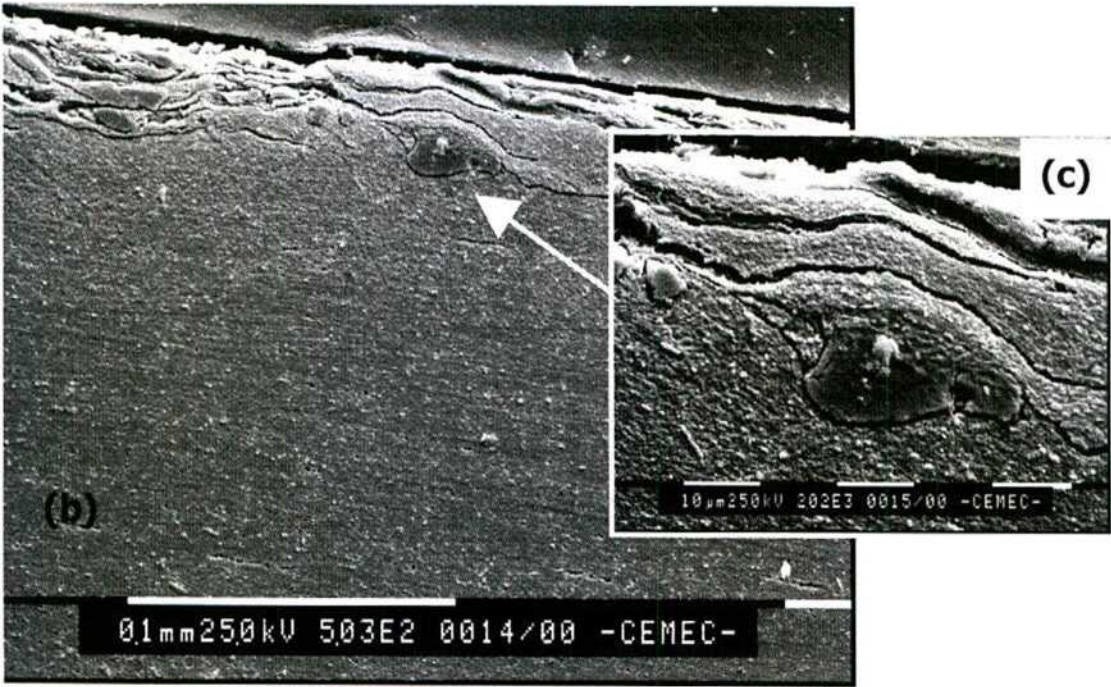
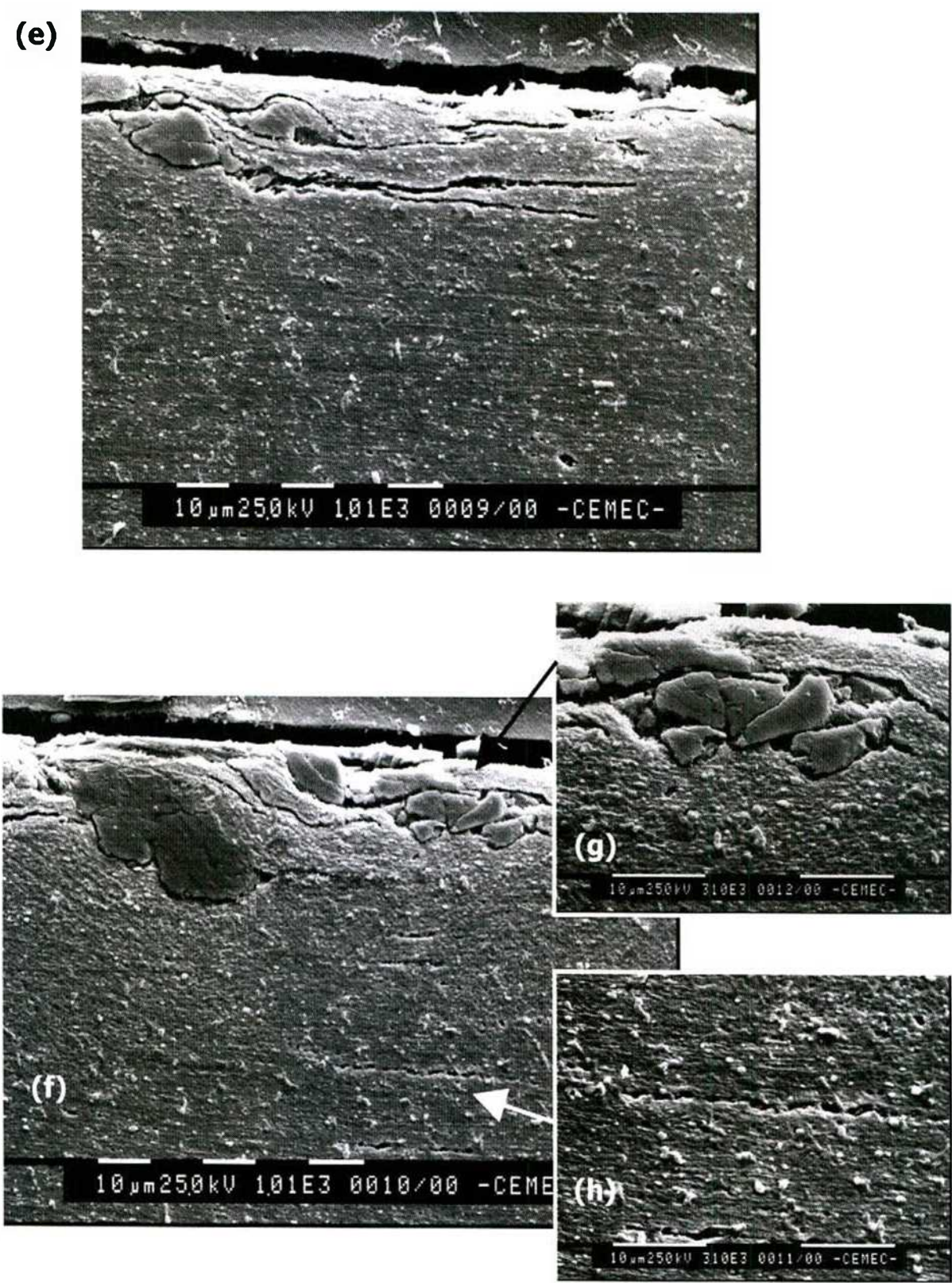


Fig.55/5. Micrografías ópticas de la sección de la muestra N33 desgastada bajo una carga de 200 kg

En la Fig.56/5 se muestran las imágenes SEM de la muestra N33, luego del ensayo de desgaste. Como se evidencia en la Fig.55/5, en la superficie aparecen partículas o granos de la capa nitrurada que quedaron incluidos en el sustrato. Se observan, además fisuras subsuperficiales [Fig.56/5(f) y (g)] y delaminación.







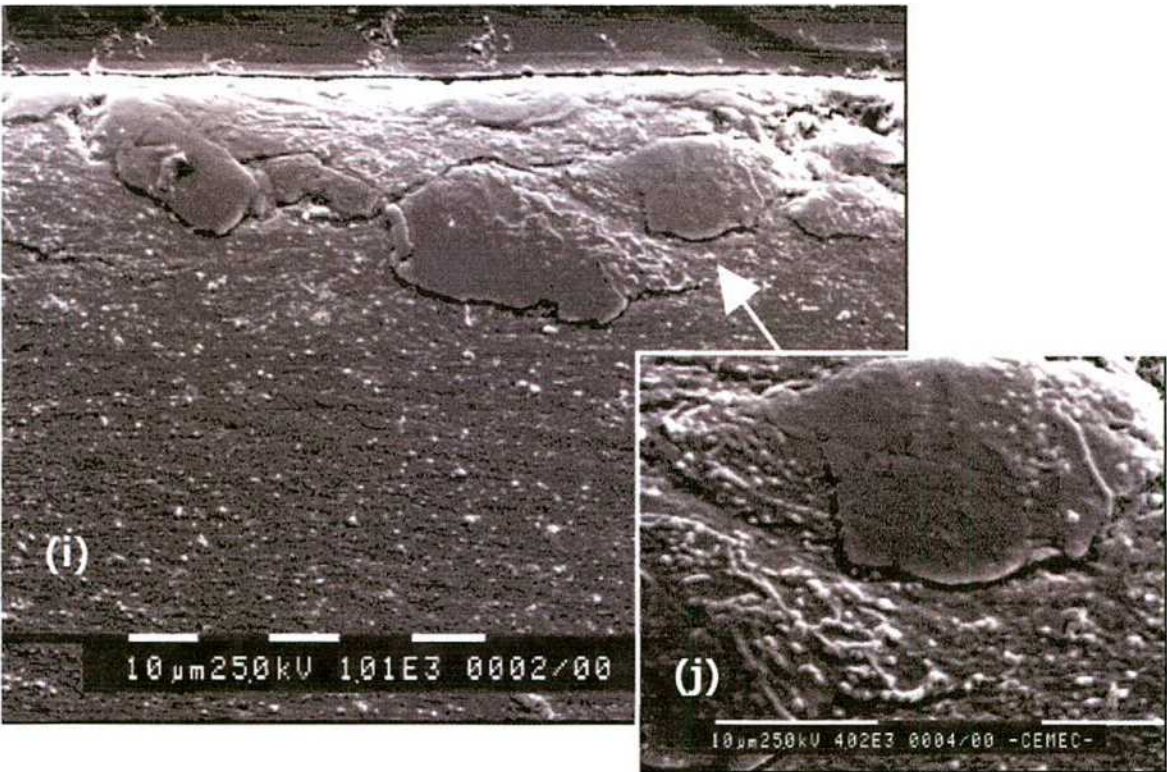
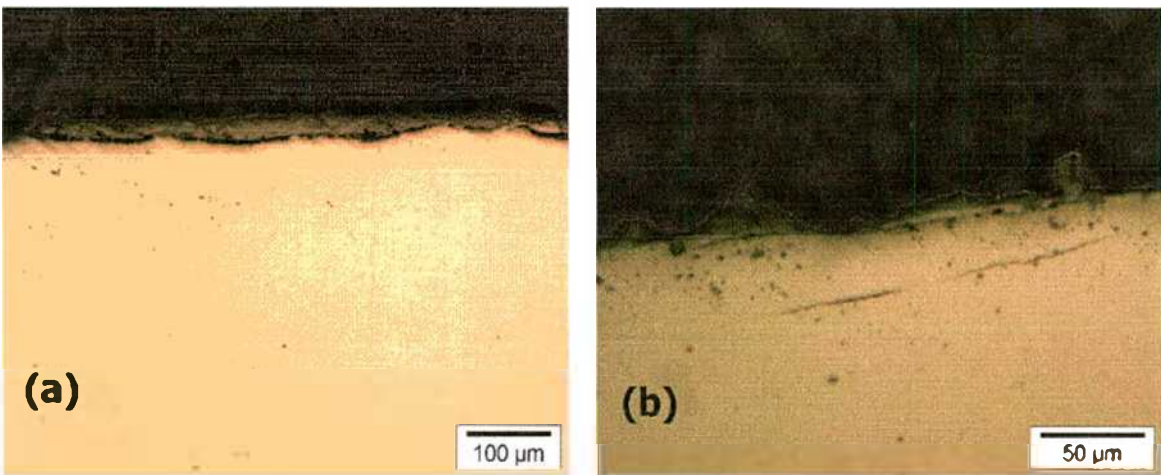
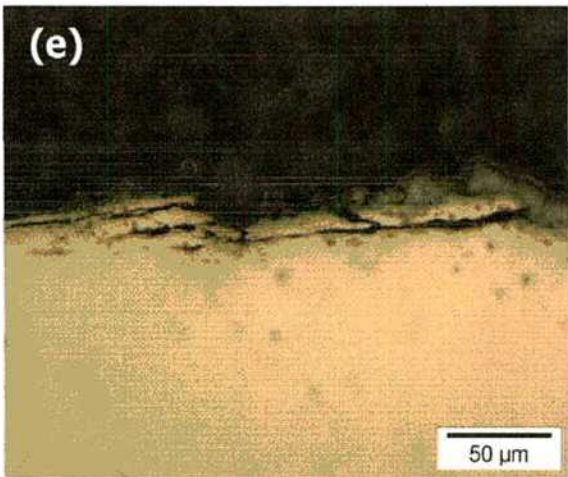
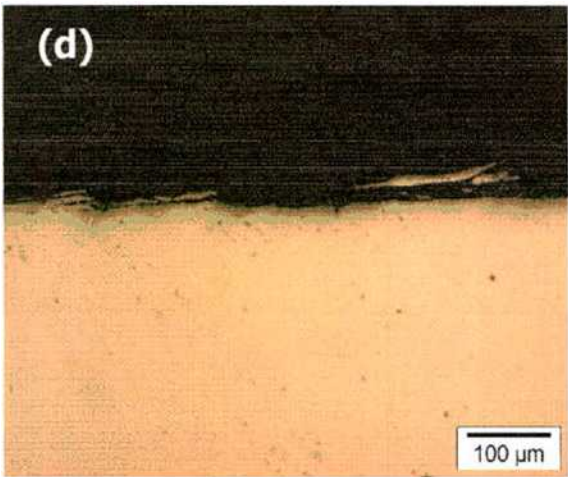
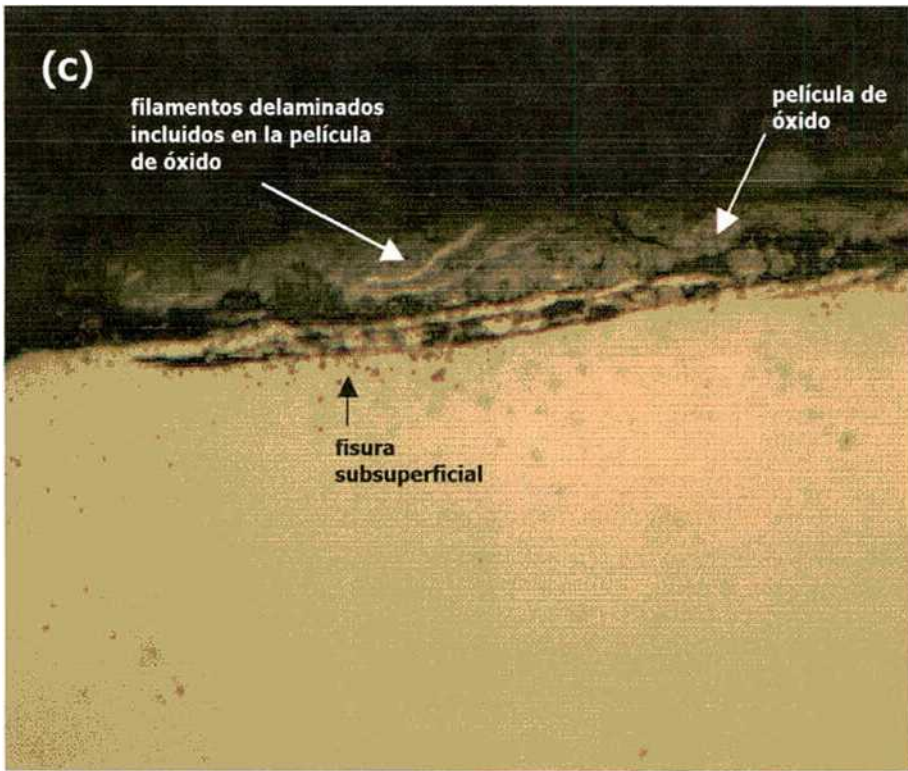


Fig.56/5. Micrografías electrónicas de la sección de la muestra N33 desgastada bajo una carga de 200 kg

La micrografía Fig.57/5(a) muestra una película de óxido sobre la superficie de la muestra N34. También se detectan algunas fisuras subsuperficiales, que han propagado a lo largo de las líneas de flujo, generando la delaminación de filamentos de material [Fig.57/5(b-e)]. La imagen (c) muestra un largo filamento, cubierto por una película de óxido, incluidos en esta última también se detectaron algunos filamentos delaminados.

La Fig.57/5(g) corresponde a la sección transversal de la muestra N34. En ella se identifica la sección de un surco cubierto por material delaminado.





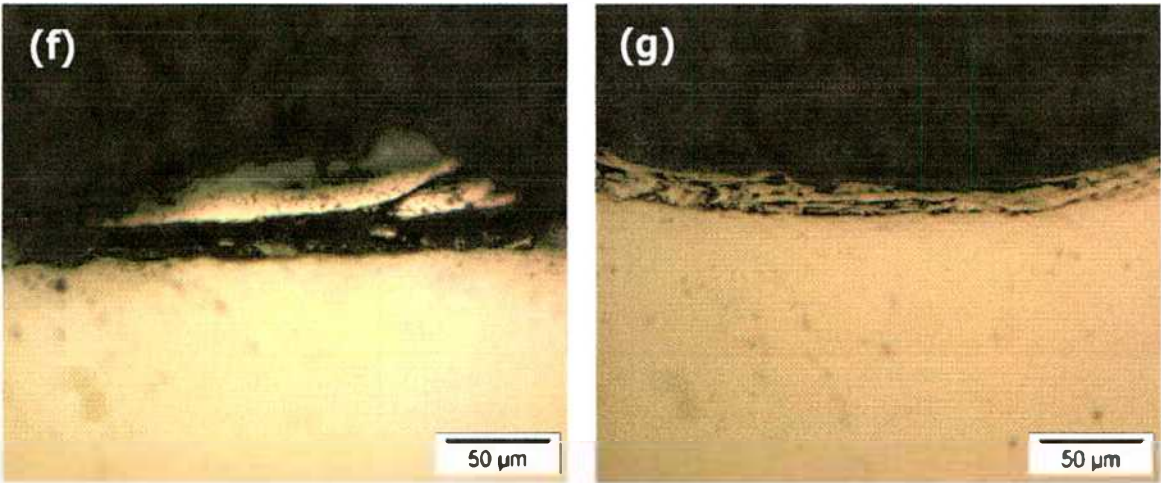


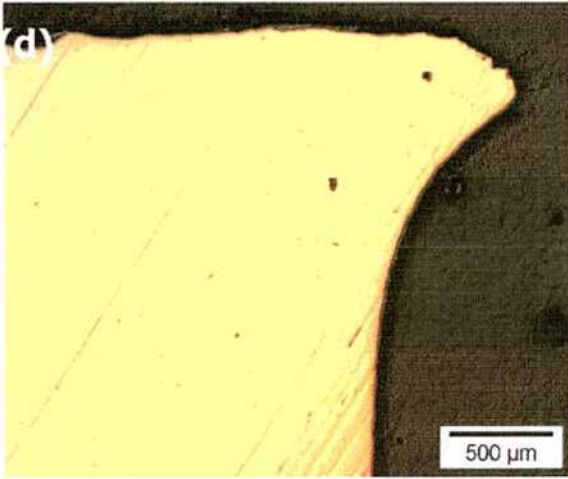
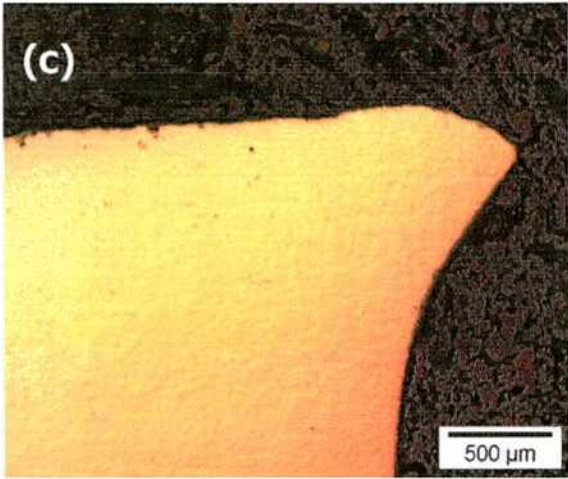
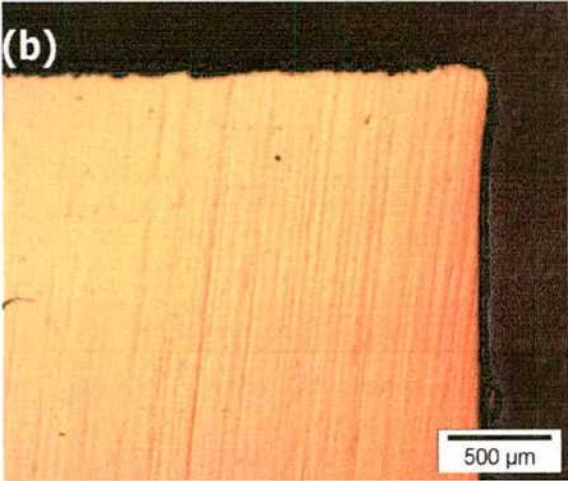
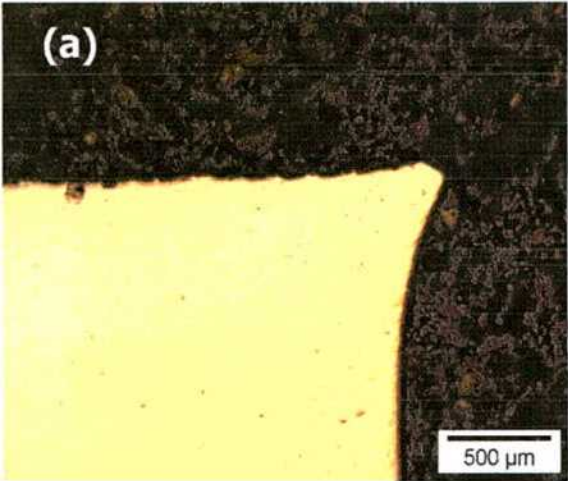
Fig.57/5. Micrografías ópticas de a sección de la muestra N34 desgastada bajo una carga de 200 kg

Como observación general de las secciones mostradas, se desprende que las micrografías de las muestras sin nitrurar desgastadas bajo diferentes cargas, no exhiben fisuras normales a la superficie de la muestra.

Las microscopías de las secciones de las muestras nitruradas desgastadas bajo diferentes cargas, no mostraron una completa remoción de la capa nitrurada y en todos los casos se observó la presencia de oxido en la superficie de las mismas y deformación plástica subsuperficial.

Con el objeto de identificar la influencia de la carga y el nitrurado en la deformación de las muestras, se efectuaron micrografías ópticas de las secciones transversales de las muestras recocidas y nitruradas luego del ensayo de desgaste bajo diferentes cargas [Fig.58/5].

De la comparación de las imágenes, se deduce que existe un incremento de la deformación según se aumenta la carga aplicada tanto en las muestras recocidas y nitruradas. Por otro lado, las muestras nitruradas presentan una menor deformación frente a las recocidas.



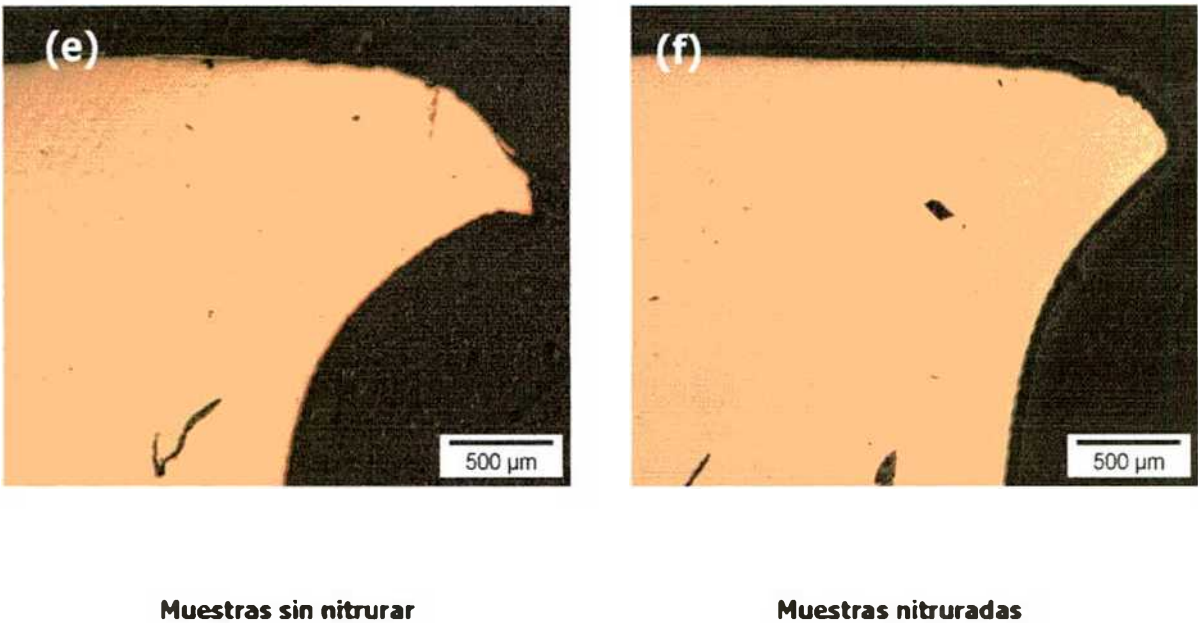


Fig.58/5. Micrografías ópticas de las secciones transversales de las muestras recocidas y nitruradas, desgastadas bajo diferentes cargas: (a) y (b) 50 kg; (c) y (d) 125 kg; (e) y (f) 200 kg

Las muestras nitruradas que fueron desgastadas bajo una carga de 125 kg no mostraron una diferencia significativa en comparación con las desgastadas bajo una carga de 200 kg, este resultado también se corresponde con las tasas de desgaste determinadas para ambas probetas [Fig.58/5(c) y (d)].

Para cuantificar la deformación (ϵ) sufrida por las muestras en la dirección transversal, se las midió con un micrómetro antes y después de ser ensayadas (Fig.59/5). Esta deformación fue determinada mediante el cociente entre el promedio del ancho de las muestras previo al ensayo, a , y el promedio del ancho de las mismas al finalizar el estudio a_0 [ecuación (8/5)].

$$\epsilon = (a - a_0) / a_0.$$

ec. (8/5)

Donde:

- a : promedio del ancho de las tres muestras ensayadas
- a_0 : promedio del ancho de las tres muestras antes de ser ensayadas

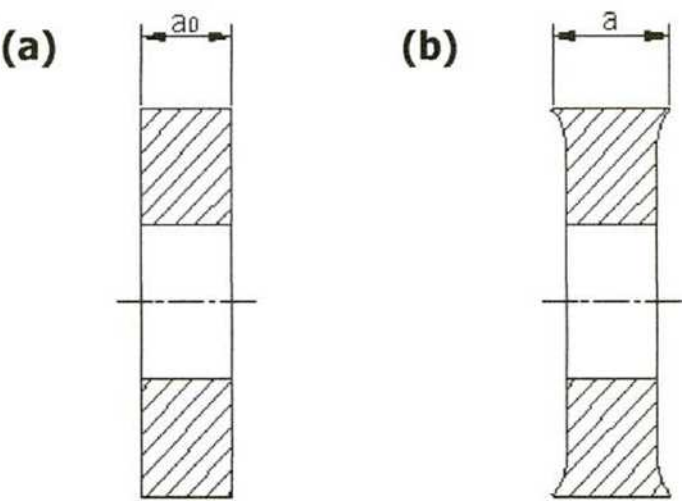


Fig.59/5. Esquema de la sección de las muestras, determinación de a y a_0 . (a) muestras antes de ensayar; (b) muestras después del ensayo.

En la Fig.60/5 se muestra el gráfico ε vs. carga, para las muestras ensayadas (inferior y superior) recocidas y nitruradas.

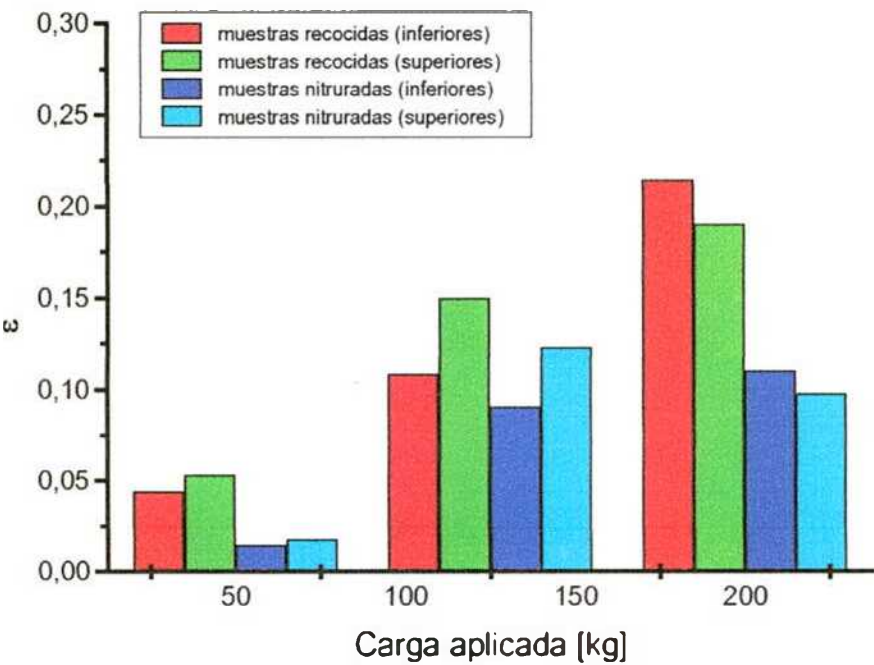


Fig.60/5. Deformación vs. carga aplicada

En todas las cargas ensayadas se evidencia que la deformación transversal en las muestras recocidas es mayor que en las muestras nitruradas.

Las ruedas (muestras) recocidas presentaron un incremento en la deformación transversal según se aumenta la carga aplicada, mientras que las ruedas nitruradas mostraron la misma tendencia, con excepción de la muestra superior desgastada a 200 kg que exhibió una deformación menor que la superior nitrurada, desgastada bajo una carga de 125 kg.

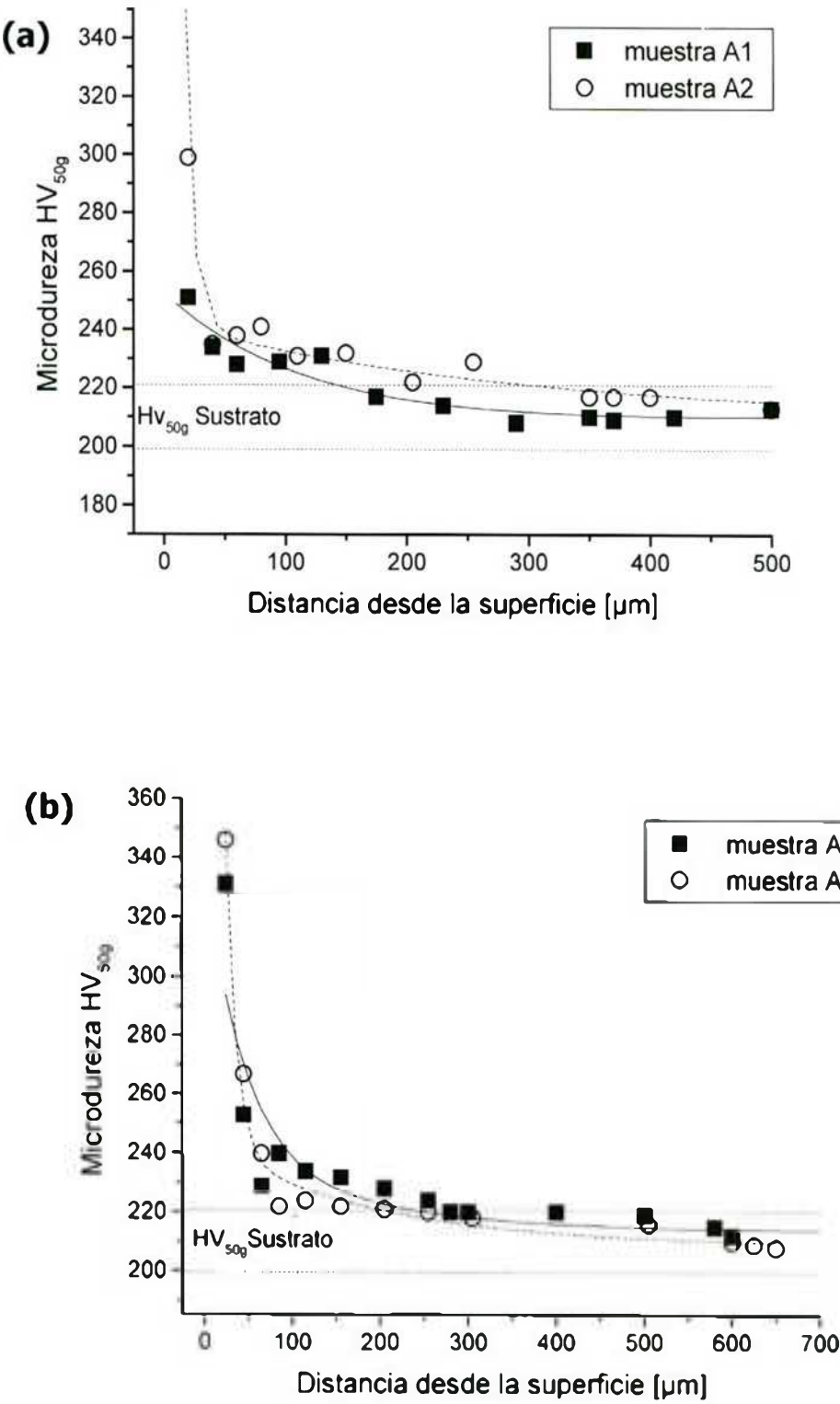
5.2.6.2.3. Ensayos de microdureza

Los gráficos de las Fig.61/5 y 62/5 muestran los valores de microdureza de las muestras sometidas a rodadura-deslizamiento, bajo diferentes cargas aplicadas.

Las muestras en estado de recocido sometidas a desgaste, produjeron valores superiores a 220 HV en la superficie, descendiendo progresivamente hasta alcanzar los valores de dureza del sustrato. Al aumentar la carga empleada en el ensayo de desgaste, se aumentó la dureza de superficie [Fig.61/5(a), (b) y (c)].

Si definimos la zona deformada como la profundidad desde la superficie hasta donde se alcanza la dureza correspondiente al sustrato¹, se obtiene que la profundidad de la zona deformada se incrementa con la carga aplicada, pasando de aproximadamente 200 μm para las muestras superiores desgastadas con una carga de 50 kg a aproximadamente 280 μm para las muestras desgastadas bajo una carga de 200 kg. Las muestras inferiores desgastadas con una carga de 50 Kg presentan una profundidad de deformación de aproximadamente 140 μm y las muestras ensayadas bajo una carga de 200 kg tuvieron una profundidad de deformación de aproximadamente 340 μm .

¹ Considerando como dureza del sustrato el valor determinado previamente con un error del 5%, 210 HV $\pm$ 10 HV.



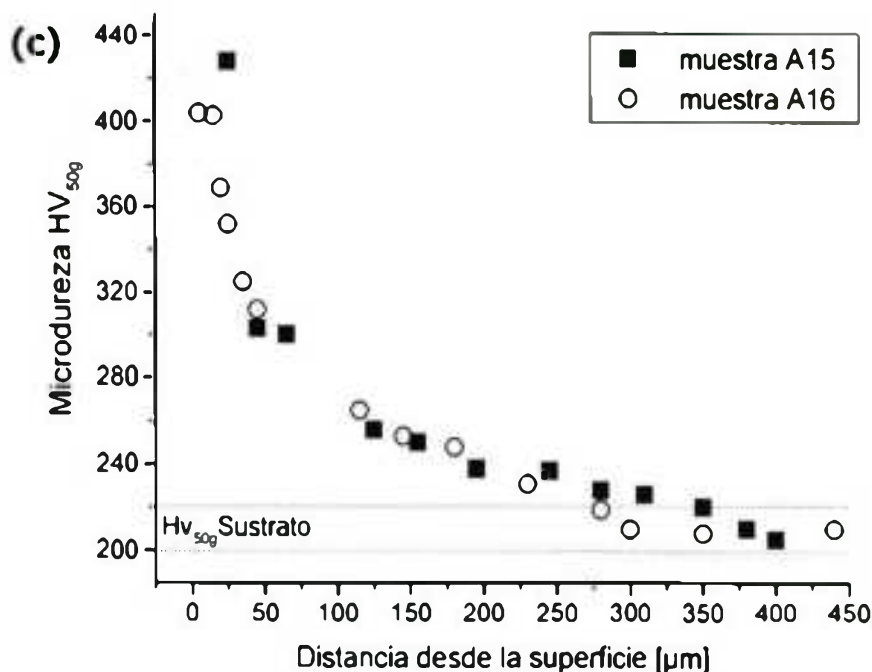


Fig.61/5. Perfiles de microdureza de las muestras recocidas desgastadas. (a) muestras (inferior y superior) bajo 50 kg; (b) muestras (inferior y superior) bajo 125 kg; (c) muestras (inferior y superior) bajo 200 kg

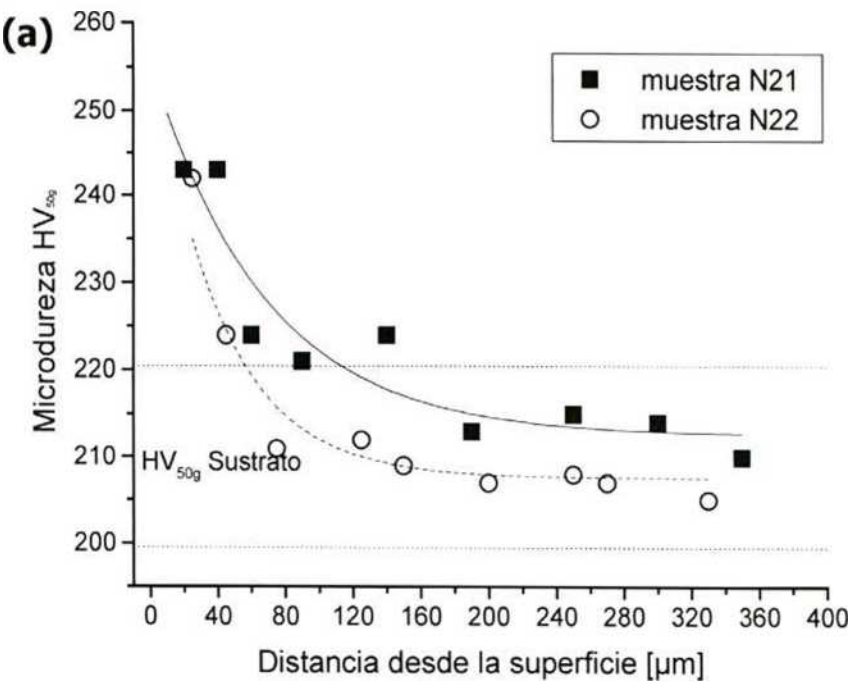
En la Fig.62/5 se observan los perfiles de microdureza, determinados en las muestras nitruradas desgastadas bajo diferentes cargas aplicadas (50, 125 y 200 kg).

Las imágenes exhiben un incremento en la dureza subsuperficial, según se aumenta la carga aplicada durante el ensayo.

La misma tendencia observada en las muestras recocidas se aprecia para las probetas nitruradas, en lo que se refiere al incremento de la dureza y la zona endurecida por deformación, según se incrementa la carga aplicada en el ensayo de rodadura-deslizamiento. Los perfiles de microdureza correspondientes a las muestras nitruradas muestran al igual que en las muestras recocidas que la profundidad de la zona deformada se incrementa con la carga aplicada, pasando de aproximadamente 56 μm para las muestras superiores desgastadas con una carga de 50 kg a aproximadamente 300 μm para las muestras desgastadas bajo una carga de 200 kg. Las muestras inferiores desgastadas con una carga de 50 Kg presentan una profundidad de deformación de aproximadamente 112 μm y las muestras ensayadas bajo una carga de 200 kg tuvieron una profundidad de deformación de aproximadamente 300 μm .

Al comparar los perfiles de dureza de las muestras recocidas frente a las nitruradas, se desprende que para todas las cargas aplicadas, la dureza de subsuperficie (determinada a una profundidad de 20 μm desde la superficie) bajo todas las cargas aplicadas es levemente superior en las muestras recocidas que en las nitruradas.

Respecto a la profundidad de la zona endurecida, las muestras recocidas desgastadas bajo 50 y 125 kg presentaron una zona endurecida levemente mayor frente a las nitruradas. Esta diferencia no se exhibe en las muestras recocidas y nitruradas desgastadas bajo una carga aplicada de 200 kg.



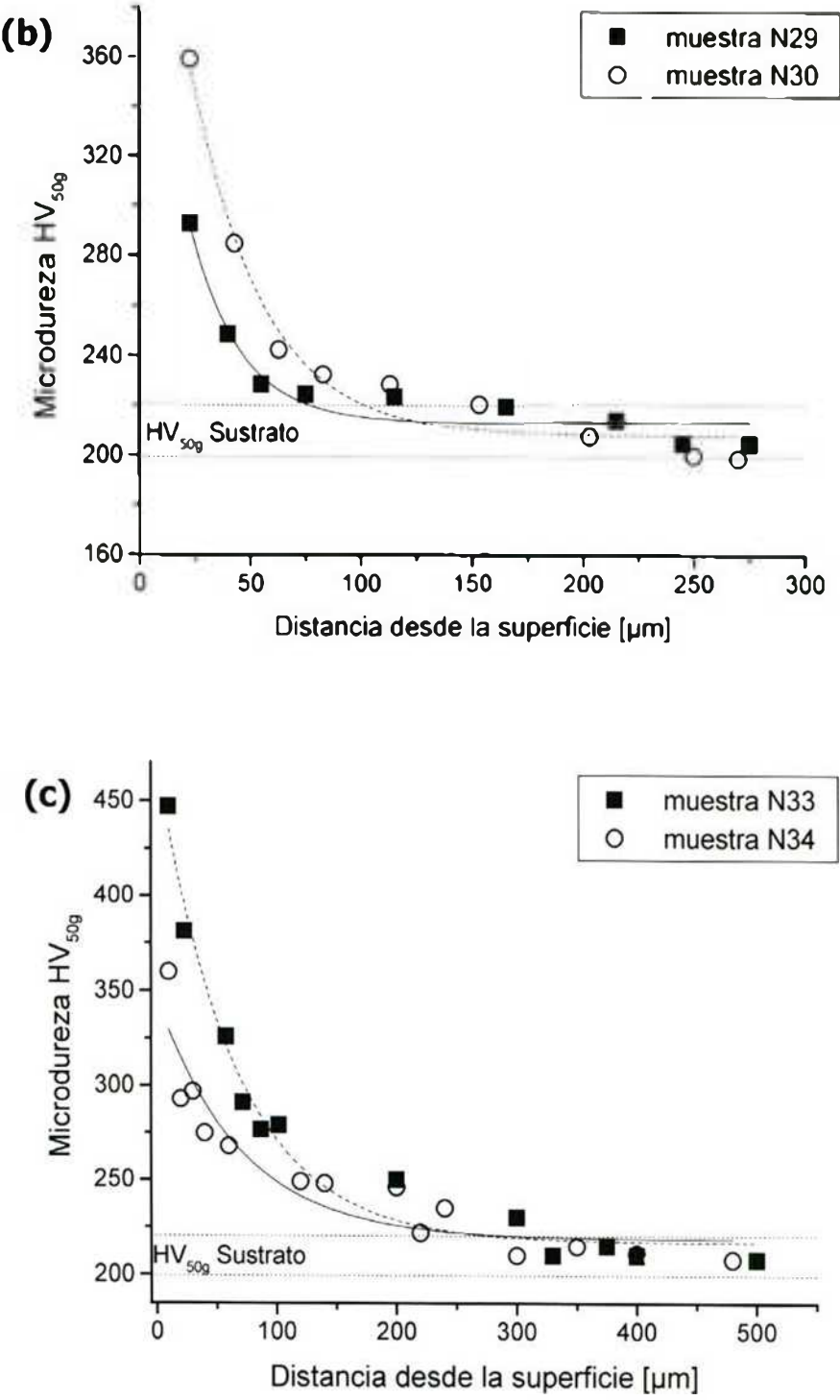


Fig.62/5. Perfiles de microdureza de las muestras nitruradas desgastadas. (a) muestras (inferior y superior) bajo 50 kg; (b) muestras (inferior y superior) bajo 125 kg; (c) muestras (inferior y superior) bajo 200 kg

5.2.6.2.4. Examinación de los *wear debris*

5.2.6.2.4.1. Muestras recocidas

Los *wear debris* producidos en las muestras no nitruradas ensayadas bajo una carga aplicada de 50 Kg, mostraron una apariencia de un polvo fino para las primeras 1000 vueltas de ensayo. A simple vista, el *wear debris* exhibía una apariencia metálica, sin embargo, bajo microscopía óptica, tenía una apariencia oscura. Después de 3000 vueltas comenzaron a aparecer placas o láminas, junto con el conglomerado de polvo fino.

Para mayores cargas (125 y 200 kg), a pocas vueltas de realizarse el ensayo, las partículas presentaron una apariencia oscura e incrementaron su tamaño según aumentó la carga aplicada.

En la Fig.63/5 se observan las imágenes SEM de los *wear debris* colectados durante el ensayo de desgaste de las muestras A3 y A4.



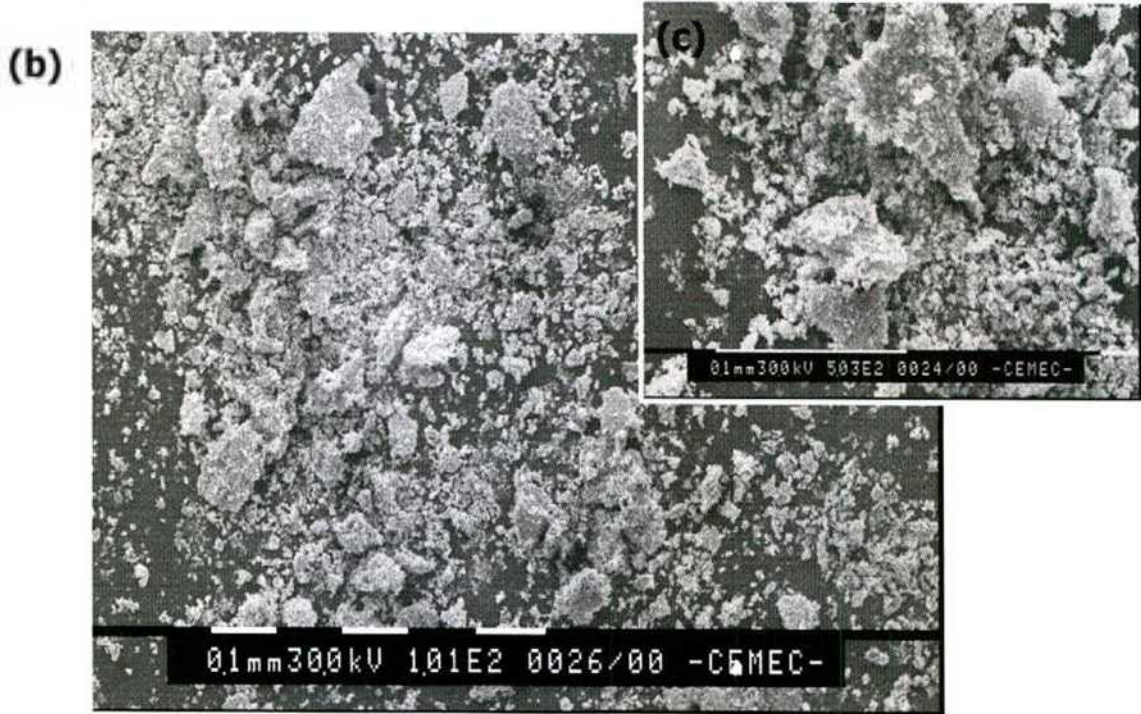


Fig.63/5. *Wear debris* producido en las muestras sin nitrurar bajo una carga aplicada de 50 kg

En la imagen (b) de la Fig.63/5 se aprecia la apariencia del conglomerado de polvo y en la imagen (c) se observan algunas partículas.

En la Fig.64/5 se observan las imágenes SEM de los *wear debris* colectados durante el ensayo de desgaste de las muestras A7 y A8.



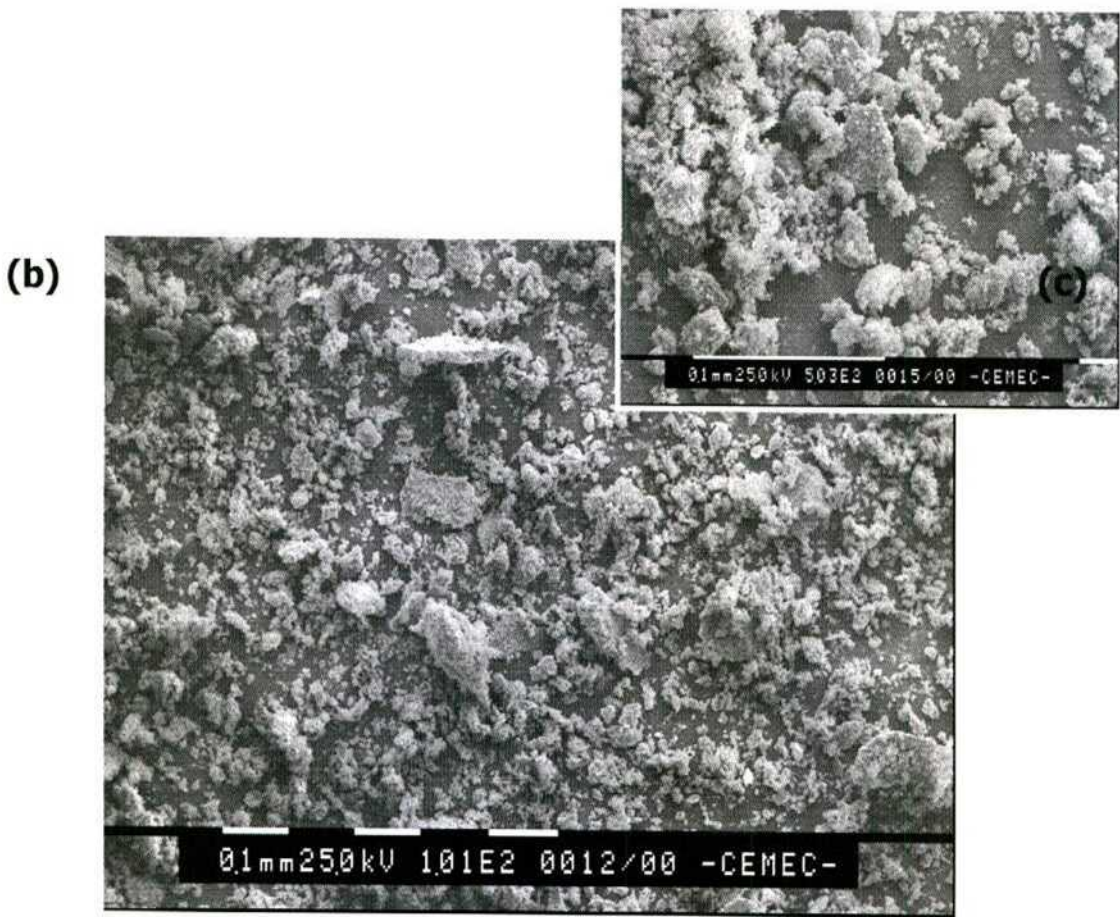


Fig.64/5. *Wear debris* producido en las muestras sin nitrurar bajo una carga aplicada de 125 Kg

En la Fig.65/5 se muestran las imágenes SEM de los *wear debris* colectados durante el ensayo de desgaste de las muestras A15 y A16.

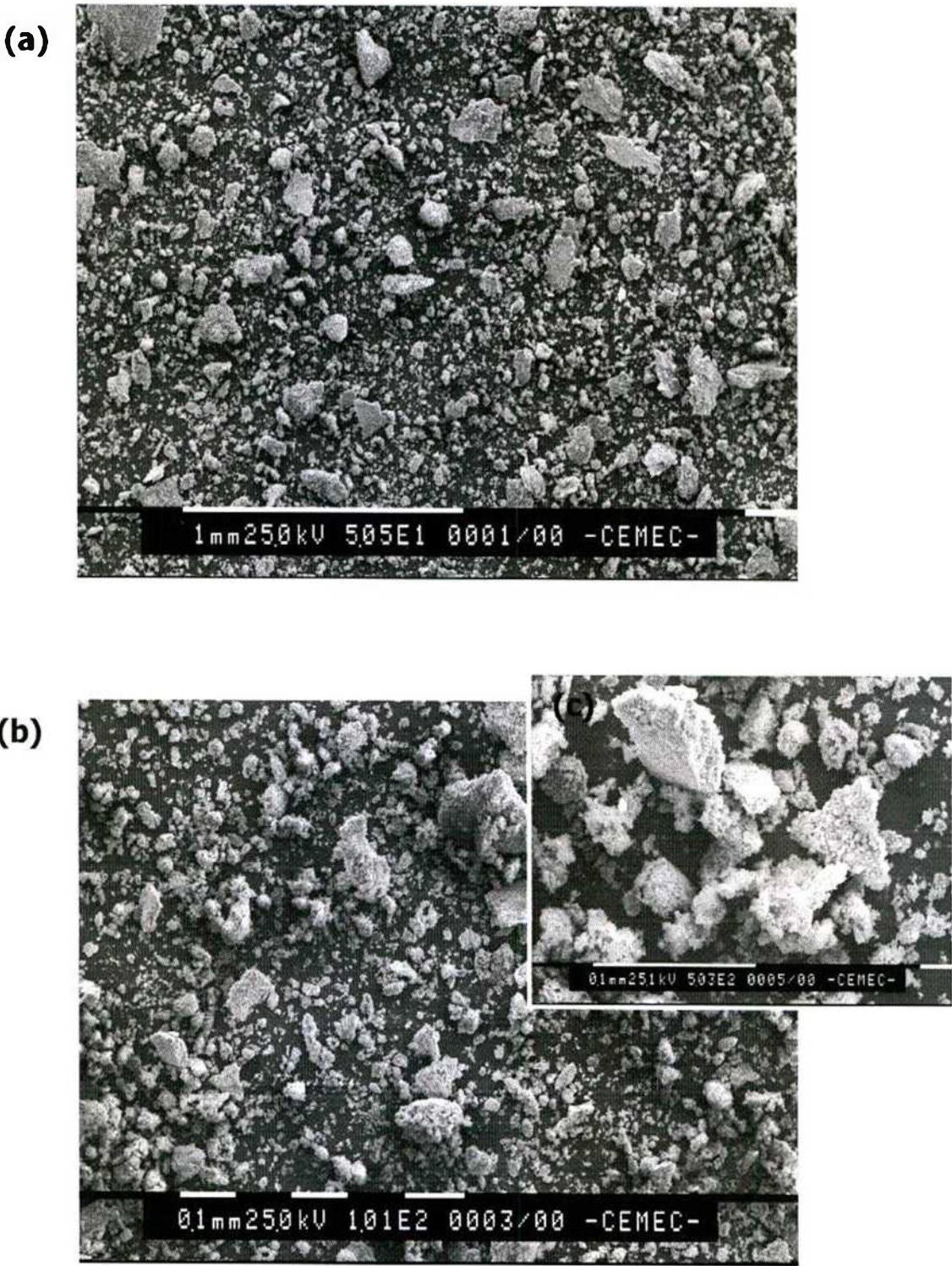


Fig.65/5. *Wear debris* producido en las muestras sin nitrurar bajo una carga aplicada de 200 kg

5.2.6.2.4.2. Muestras nitruradas

El *wear debris* producido en las muestras nitruradas ensayadas bajo diferentes cargas aplicadas, tiene una apariencia oscura. Las partículas de desgaste tuvieron generalmente forma de placas o láminas y en algunas se observan fisuras, junto a surcos y ranuras (Fig.66/5, 67/5 y 68/5).

Los tamaños de los *wear debris* variaron dependiendo de la carga aplicada. Incrementando la carga aplicada desde 50 a 125 kg se evidenció un leve aumento en el tamaño del *debris*. Incrementando la carga nuevamente, se observó que el tamaño promedio del *debris* disminuyó, aunque algunas partículas grandes se encontraron mezcladas con pequeñas.

En la Fig.66/5 se observan las imágenes SEM de los *wear debris* colectados durante el ensayo de desgaste de las muestras N21 y N22.

(a)



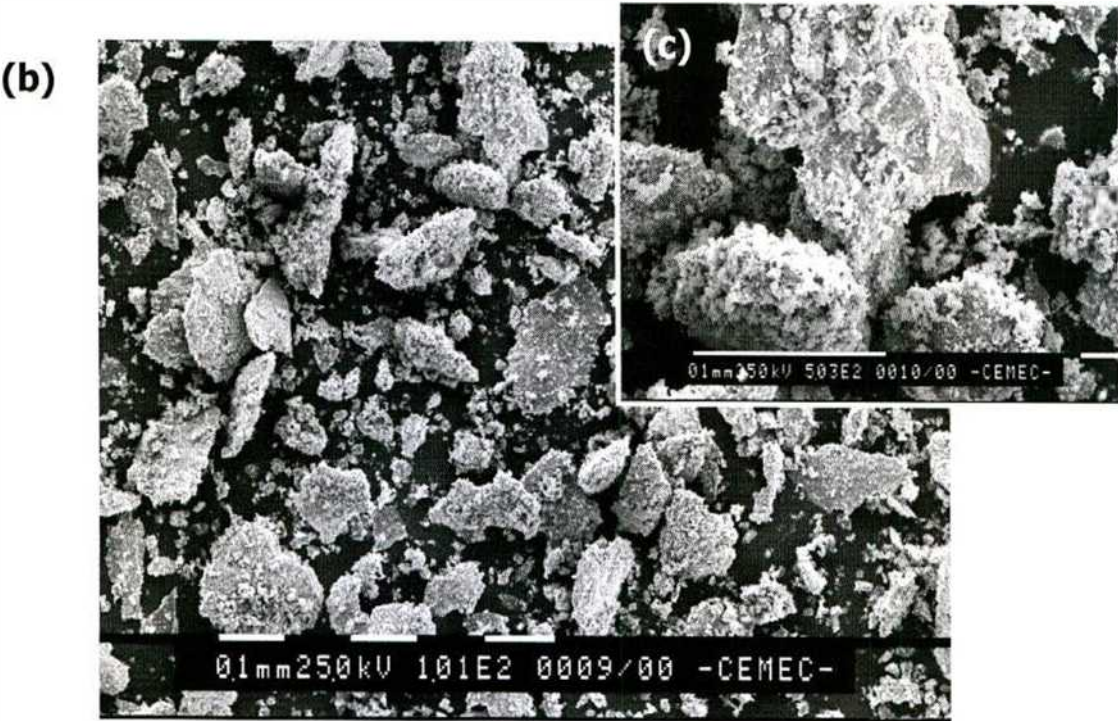


Fig.66/5. *Wear debris* producido en las muestras nitruradas bajo una carga aplicada de 50 kg

En la Fig.67/5 se exhiben las imágenes SEM de los *wear debris* colectados durante el ensayo de desgaste de las muestras N29 y N30.

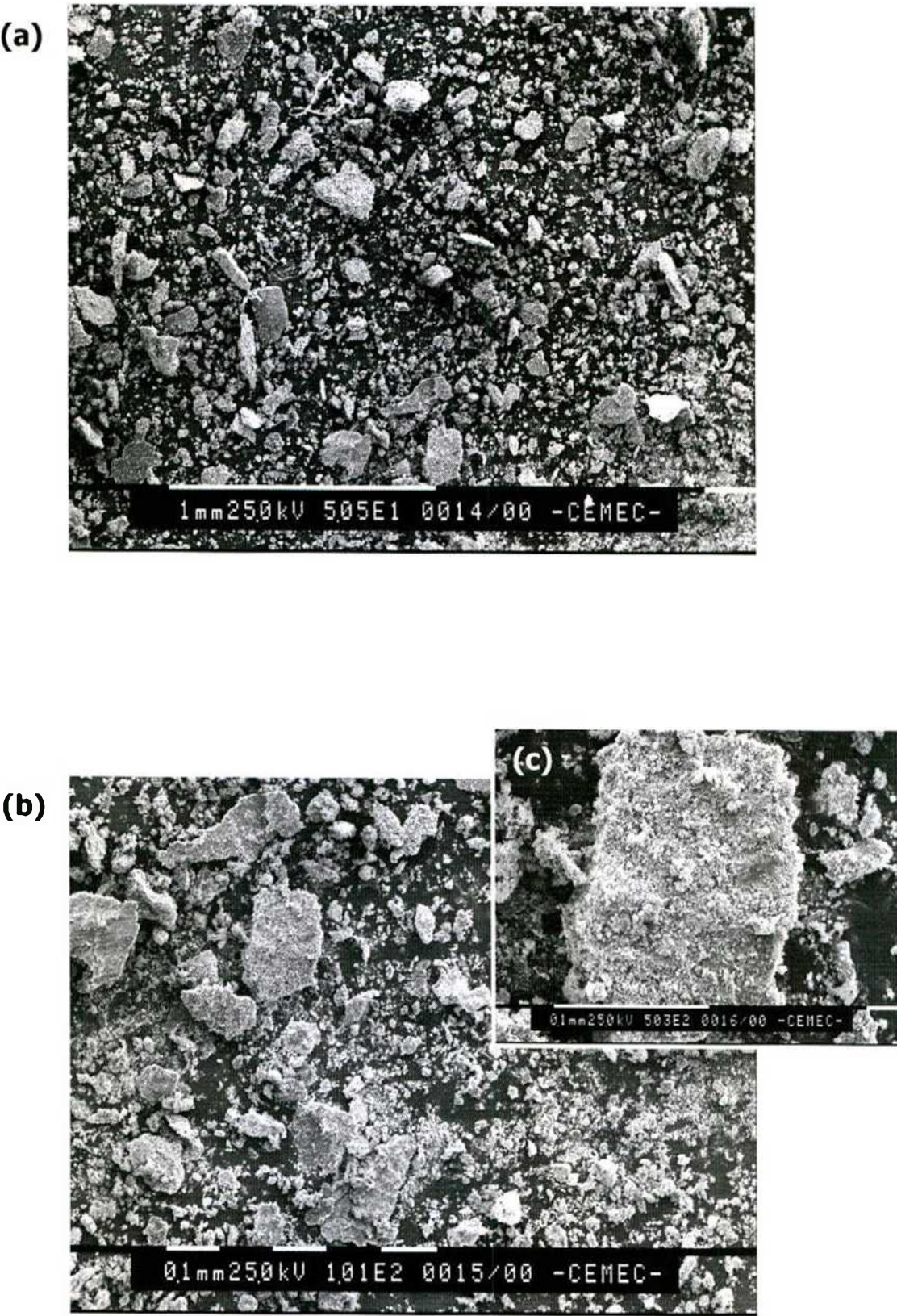


Fig.67/5. *Wear debris* producido en las muestras nitruradas bajo una carga aplicada de 125 kg

En la Fig.68/5 se muestran las imágenes SEM de los *wear debris* colectados durante el ensayo de desgaste de las muestras N31 y N32.

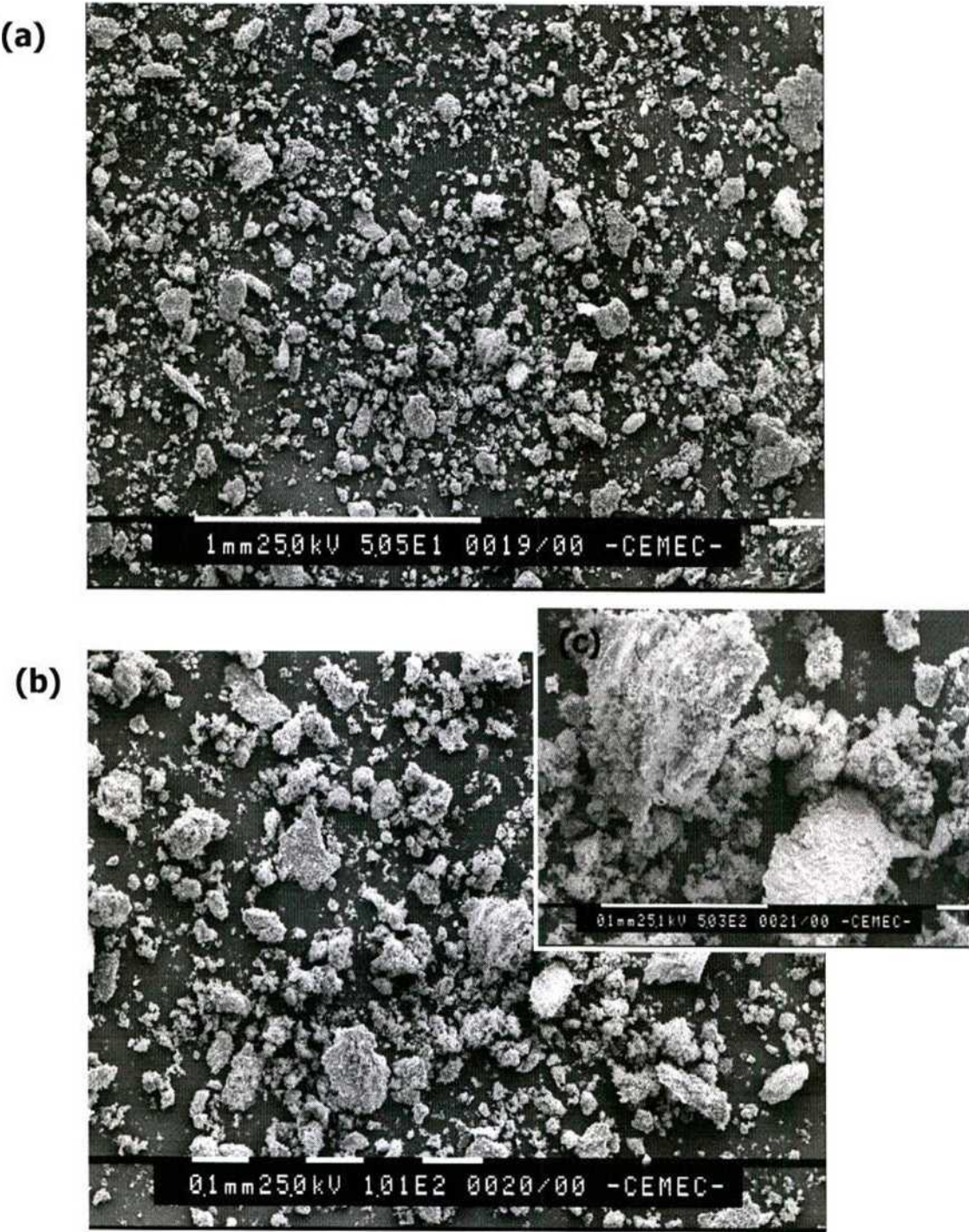


Fig.68/5. *Wear debris* producido en las muestras nitruradas bajo una carga aplicada de 200 kg

5.2.7. Comportamiento frente a la corrosión

5.2.7.1 Mediciones electroquímicas

La Figura 69/5 exhibe las curvas de polarización anódica para el acero AISI 410, recocido en un medio clorhídrico en presencia de oxígeno. La rama catódica presenta una forma compleja, donde se observan tres potenciales mixtos. Este comportamiento puede ser atribuido a la oscilación del sistema entre los estados activos y pasivos, resultando en la presencia de múltiples estados estacionarios [140]. A potenciales más positivos se observa una región pasiva bien definida hasta aproximadamente 0 V, donde la corriente se incrementa abruptamente indicando picado. Con el fin de comparar las mediciones electroquímicas de las muestras que fueron revenidas a 400 y 500 °C con las muestra A, se incluyeron las curvas en la Fig.69/5. La probeta revenida a 400 °C muestra una zona pasiva seguida por un aumento progresivo de la corriente más allá de un potencial de ruptura bien definido, a alrededor de -150 mV vs. SCE.

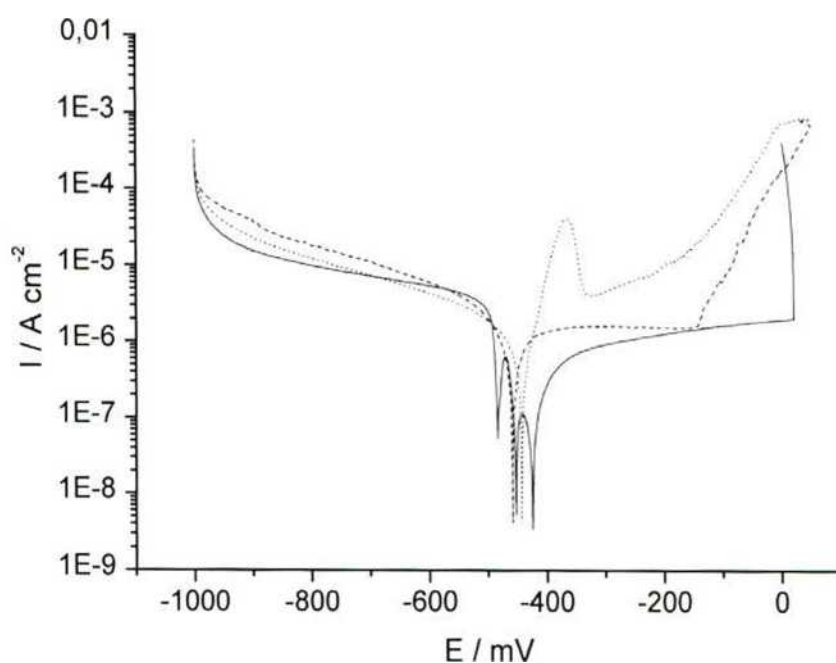


Fig.69/5. Curvas de polarización anódica para: (—) sustrato en condición A, (- - -) muestra A revenida a 400 °C, (.....) muestra A revenida a 500 °C

La muestra revenida a 500 °C presenta una transición activa/pasiva, seguida por una región pasiva poco definida y un estado de crecimiento de la corriente a potenciales de aproximadamente -150 mV. La corriente de corrosión para la muestra revenida a 500 °C, es de aproximadamente un orden de magnitud mayor que la obtenida para la muestra revenida a 400 °C.

En la Fig.70/5, se observan las curvas de polarización para las muestras nitruradas por plasma DC-pulsado durante 20 h a 350, 400 y 500 °C. Cuando disminuye la temperatura de nitruración, se observa un notable desplazamiento de los potenciales de corrosión a valores más positivos. Las muestras nitruradas a 400 y 500 °C indican una disolución activa del metal a potenciales positivos respecto al potencial de corrosión, E_{corr} . En el caso de la muestra tratada a 500 °C, la disolución activa es precedida por una oscilación del sistema entre múltiples estados estables. La muestra nitrurada por plasma a 350 °C exhibe el potencial de corrosión más noble y la menor densidad de corriente de corrosión, de las tres muestras investigadas

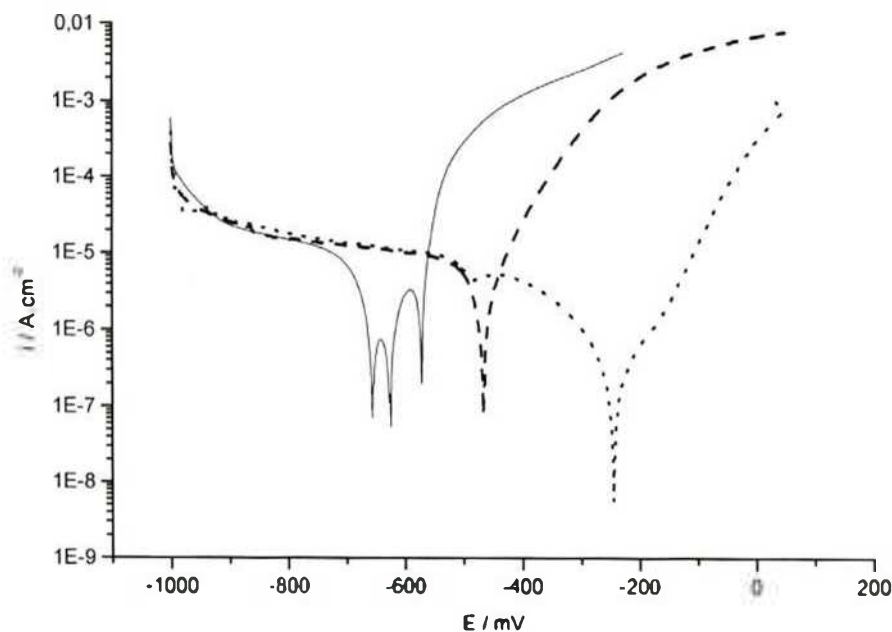


Fig.70/5. Curvas de polarización anódica nitruradas por plasma DC-pulsado durante 20 h a: (—) 500 °C, (- - -) 400 °C y 350 °C (.....)

5.3. Discusión

5.3.1. Limpieza iónica (*sputtering cleaning*)

Del estudio realizado, se desprende que la limpieza previa cumple un papel crítico en la nitruración iónica de este tipo de materiales.

Si el *sputtering cleaning* no es realizado bajo condiciones de proceso adecuadas, el mismo puede ser contraproducente. Esto se puede observar en la Fig.5/5, donde se muestran tratamientos de limpieza con diferentes mezclas de gases: 75% H_2 + 25% N_2 , 8% H_2 + 92% N_2 , H_2 y 50% Ar + 50% H_2 .

Cuando la limpieza iónica en los aceros inoxidable no se efectúa correctamente, la película de óxido de cromo que estos materiales poseen en la superficie puede permanecer o aumentar su espesor. Si posteriormente se realiza la nitruración, esa interfase (película de óxido) puede impedir una buena difusión del nitrógeno a través de ella y en consecuencia producirse una capa nitrurada no uniforme en toda la superficie de la muestra e incluso llegar al desprendimiento.

De las experiencias realizadas se desprende que el *sputtering cleaning* más efectivo fue el realizado con una mezcla gaseosa de 50% Ar y 50% H_2 , posiblemente debido a la combinación de una reacción mecánica por el bombardeo de Ar y una reacción química por la reducción del hidrógeno en la película pasiva. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por otros investigadores [103].

Para realizar una efectiva limpieza también es importante, que los flujos de gases y la presión sean adecuados para que se produzca una renovación continua en la cámara y el bombardeo iónico resulte eficiente.

5.3.2. Microestructura y microdureza

La capa endurecida formada en las muestras nitruradas presenta microestructuras y propiedades de superficie, dependientes de la temperatura de proceso.

Las muestras nitruradas a la menor temperatura, sólo mostraron en la superficie picos de α -Fe y una pequeña cantidad de fase γ' -Fe₄N [Fig.16/5(a)], y como era esperable no se observó presencia de nitruros CrN, ya que estos compuestos precipitan a mayores temperaturas.

El desplazamiento y ensanchamiento del pico de α -Fe observado en la Fig.16/5(a) está asociado con la sobresaturación de N en α -Fe.

Recientemente, Kim y colaboradores [19], investigaron la nitruración iónica de un acero inoxidable martensítico AISI 420 bajo una descarga RF de baja presión. En dicho trabajo se presentan difractogramas donde se exhibe un desplazamiento en los picos α -Fe, estos resultados son consistentes con lo experimentado en la presente investigación.

Esta fase sobresaturada fue denominada por Kim: "martensita expandida", por la analogía que posee con la designación: "austenita expandida", utilizada en trabajos previos para identificar a la fase austenita sobresaturada [90]. Siguiendo este criterio, y teniendo en cuenta que la estructura martensítica es una solución sólida sobresaturada, se denominó a esta nueva fase: "ferrita expandida".

Por otro lado, Marchev y colaboradores [17] investigaron muestras de un acero AISI 410 nitrurado por plasma a diferentes temperaturas y tiempos de proceso. Ellos reportaron que las muestras tratadas a 400 °C poseen una o más estructuras martensíticas complejas aún no determinadas. Esto parecería ser consistente con los resultados obtenidos en la presente investigación [16/5]. Sin embargo, en el análisis de Marchev no se presentan difractogramas ni imágenes de las superficies modificadas.

Aparentemente, esta fase expandida, junto a la presencia de nitruros Fe_4N , producen altos valores de dureza observados en la superficie de las muestras nitruradas durante 20 h a 350 °C [Fig.6/5(a)].

Las muestras nitruradas a temperaturas superiores a 400 °C fueron caracterizadas por la presencia de dos zonas: oscura y clara (Fig.14/5). A mayores temperaturas, el N en solución sólida α_{N} se descompone en: α y CrN [Fig. 16/5(b) y 16/5(c)]. Una precipitación similar ha sido observada por Xu y colaboradores [97], en muestras de acero inoxidable martensítico nitrurado.

Según se incrementa la temperatura o el tiempo de nitruración, se favorece la formación de ferrita y CrN en una estructura laminar que se observa dentro de las regiones oscuras [Fig.15/5(b) y (d)], similar a la estructura perlítica de los aceros al carbono. Esta precipitación ($\alpha_{\text{N}} \rightarrow \text{CrN} + \alpha$) produce una relajación de la estructura, y consecuentemente los picos de α regresan a su posición original como en las muestras sin tratar [Fig.16/5(b) y (c)].

La precipitación laminar, detectada en las muestras nitruradas a temperaturas mayores a 400 °C, es observada como zonas oscuras a menores magnificaciones [Fig.14/5 y Fig.15/5(a)].

El frente oscuro evoluciona dependiendo de la temperatura y tiempo de proceso. Este frente crece desde los bordes de grano [Fig.13/5(a)] en la capa nitrurada, y continúa (Fig.14/5) hasta que toda la matriz haya sido transformada [Fig.15/5(a)]. El frente oscuro está representado por los bordes de las zonas transformadas; mientras que el frente claro, llamado frente de difusión, es paralelo a la superficie de la muestra [141]. Este último frente está formado por precipitados CrN finamente dispersos y nitruros Fe₄N en una matriz de α -Fe.

Las zonas transformadas (oscuras) de las muestras A y QT nitruradas por plasma DC-pulsado durante 20 h a 500 °C [Fig.6/5)] exhiben valores de dureza inferiores a los obtenidos en las zonas no transformadas (claras), que retienen una relativa alta dureza de alrededor de 1000 HV. La diferencia entre los valores de dureza de las áreas transformadas y no transformadas es de aproximadamente $\Delta HV = 300$ HV. Esta diferencia también puede ser observada al comparar la muestra nitrurada durante 20 h a 400 °C (capa no transformada) con la nitrurada durante 28 h a 500 °C (capa totalmente transformada) [Fig.6/5(a) y Fig.6/5(b)]. La capa blanca producida a 400 °C es frágil, tal como evidencia la existencia de fisuras en los bordes de grano originales que son también sitios preferenciales para la nucleación de fases oscuras [Fig.13/5(e)]. Los mayores valores de dureza observados en las zonas no transformadas podrían ser una consecuencia de la morfología de los precipitados, los cuales son coherentes y de tamaño submicroscópico.

De este análisis se desprende que existe una temperatura de nitruración óptima con la cual se alcanza el mayor valor de dureza en superficie.

Las muestras A y QT presentan aspectos similares en cuanto a características microestructurales y de comportamiento frente a la corrosión. Sin embargo, la diferencia de los valores de microdureza entre las muestras A y QT nitruradas por plasma durante 20 h a 350 y 400 °C puede ser atribuido al diferente contenido de Cr en la matriz. Las muestras A tienen relativamente menos Cr libre en la estructura respecto a las muestras QT y por lo tanto se forma una pequeña cantidad de nitruros de Cr. Esto implica la existencia de un tiempo de incubación para incrementar la dureza por precipitación de partículas coherentes de Cr-N.

5.3.3. Topografía

5.3.3.1. Región central

Como se describe en el punto 4.3, la nucleación y crecimiento de las microformaciones en la superficie nitrurada, son determinados por las intensidades relativas de sputtering y re-deposición [123,132].

El incremento de la temperatura de nitruración produce un aumento de las microformaciones (Fig.17/5), dando como resultado grandes conos, que aumentan los parámetros de rugosidad (Fig.18/5). La rugosidad superficial parece incrementarse con mayor velocidad cuando se aumenta la temperatura de nitruración en el intervalo 350 – 400 °C, en relación al rango 400 – 500 °C.

5.3.3.2. Borde (Aro de erosión)

El proceso de nitruración iónica presenta limitaciones cuando es aplicado a piezas que poseen cantos vivos, pequeños agujeros y aristas. En estas situaciones, se originan capas nitruradas no uniformes. Estas variaciones son producto del comportamiento del potencial φ , el campo E y la densidad superficial de carga σ (ρ), en las proximidades de estos cantos agudos o aristas. La situación general en dos dimensiones es mostrada en la Fig.71/5, donde dos planos conductores forman un ángulo β y, por hipótesis, se mantienen en un potencial V .

En términos de coordenadas polares (ρ, Φ), la ecuación de Laplace en dos dimensiones es:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \Phi}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = 0 \qquad \text{ec. 9/5}$$

Cuya solución general es de la forma:

$$\Phi(\rho, \phi) = V + \sum_{m=1}^{\infty} a_m \rho^{m\pi/\beta} \text{sen}(m\pi\phi/\beta) \qquad \text{ec. 10/5}$$

Una vez que la serie envuelve potencias positivas de $\rho^{\pi/\beta}$, para valores pequeños de ρ , apenas los primeros términos son importantes. Por lo tanto, para valores próximos a $\rho = 0$, el potencial está dado por:

$$\Phi(\rho,\phi)\equiv V+\sum_{n=1}^{\infty}a_n\rho^{n/\beta}\text{sen}(\pi\phi/\beta)\tag{ec. 11/5}$$

Las componentes del campo eléctrico son:

$$E_{\rho}(\rho,\phi)=-\frac{\partial\Phi}{\partial\rho}\equiv-\frac{\pi a_1}{\beta}\rho^{(n/\beta)-1}\text{sen}(\pi\phi/\beta)\tag{ec. 12/5}$$

$$E_{\phi}(\rho,\phi)=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial\Phi}{\partial\phi}\equiv-\frac{\pi a_1}{\beta}\rho^{(n/\beta)-1}\cos(\pi\phi/\beta)\tag{ec.13/5}$$

La ecuación que define la dependencia de la densidad de carga eléctrica en función de la distancia ρ es la siguiente [142]:

$$\sigma(\rho)=E_{\phi}\frac{(\rho,0)}{4\pi}\equiv-\frac{a_1}{4\beta}\rho^{(\frac{n}{\beta})-1}\tag{ec. (14/5)}$$

Las componentes del campo y la densidad superficial de carga próximos a $\rho = 0$, varían con la distancia, proporcionalmente a $\rho^{(n/\beta)-1}$. En la Fig.72/5 se observa la dependencia de la densidad superficial de carga con ρ para algunos casos especiales [142].

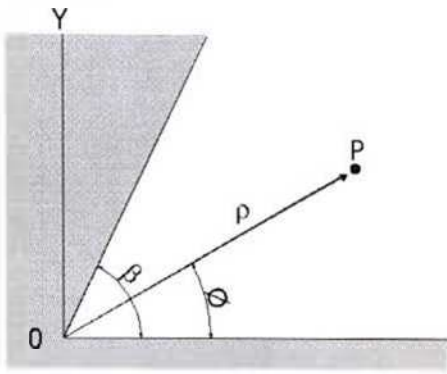


Fig.71/5. Planos conductores que definen un canto en dos dimensiones

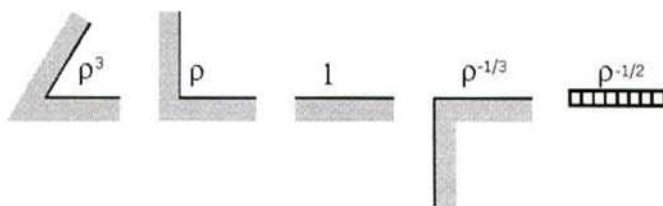


Fig.72/5. Variación de la densidad superficial de carga con la distancia ρ medida a partir de la arista, con ángulos $\beta = \pi/4, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ y 2π

Si se tiene un vértice muy agudo (β pequeño), la potencia de p se vuelve muy grande. Esencialmente, no hay acumulación de partículas cargadas en este vértice. Para $\beta = \pi$ (superficie plana), las cantidades del campo se independizan de p . Cuando $\beta > \pi$, el vértice bidimensional se transforma en una arista, el campo y la densidad superficial de carga se vuelven singulares cuando $p \rightarrow 0$. El campo eléctrico en la proximidad es muy grande.

Para $\beta = 2\pi$, la singularidad varía con $p^{-1/2}$. El campo se vuelve muy grande en los bordes de las hojas conductoras [143].

Como consecuencia de estas irregularidades del campo eléctrico, las condiciones de bombardeo varían a lo largo de la muestra, afectando el balance de energía y la cinética del proceso de nitruración en la superficie.

Las conclusiones sobre la distribución de los parámetros eléctricos (potencial, campo y densidad superficial de carga) en los contornos de piezas son de extrema importancia para el proceso de nitruración iónica, ya que a partir de ellos podemos entender problemas metalúrgicos, tales como espesor, dureza y uniformidad de la capa formada, especialmente en las proximidades de las aristas.

La Fig.73/5 exhibe las curvas equipotenciales en el régimen de descarga anormal. Se aprecia una lámina catódica y la luminiscencia negativa. Las líneas de campo son perpendiculares a las curvas equipotenciales, presentándose paralelas al eje (OX) en la región central del cátodo y prácticamente perpendiculares a (OX) en el borde del cátodo [144]. El campo eléctrico es uniforme en la dirección perpendicular al eje OX, aumentando en la región del borde del cátodo debido a los efectos del mismo.

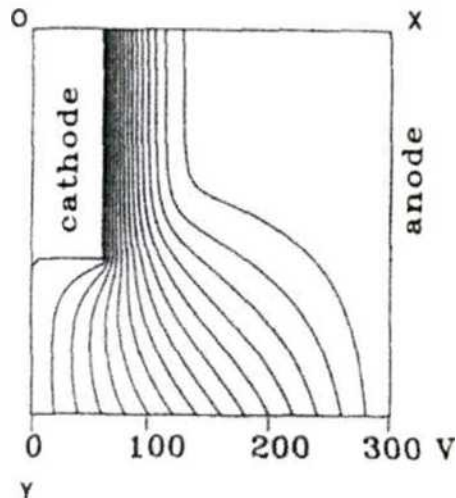


Fig.73/5. Curvas equipotenciales en el régimen de descarga anormal [144]

Debido a la curvatura de las líneas de campo en las proximidades de bordes o puntas, puede suceder una inversión del campo eléctrico (cambio de signo).

J. Marchand [145] señaló la distribución del campo eléctrico en un reactor de plasma DC, mostrando que el campo eléctrico puede conseguir valores locales muy elevados.

Un mayor gradiente de campo proporciona mayor acumulación de cargas, este efecto se genera fuertemente en las proximidades de, por ejemplo, bordes, puntas y extremidades de chapas finas, etc. El bombardeo iónico en esos lugares será más intenso, aumentando también la densidad local de corriente [145]

Las muestras que fueron nitruradas en este trabajo tienen las extremidades rectas, entonces según la ec. 14/5, tenemos $\beta = (3\pi)/2$ y la densidad de carga es proporcional a $p^{-1/3}$.

Los resultados obtenidos indican que en las extremidades vivas, el espesor de capa nitrurada es máximo en el punto extremo, y disminuye con el aumento de la distancia desde dicho punto. Esto indica que la acumulación de cargas en el extremo de la muestra es máxima.

Durante la nitruración, se puede observar una aureola en la superficie de la lámina de plasma que podría estar asociada con la alta concentración de iones. El diámetro de la aureola varía con la altura de la muestra y aparentemente determina las dimensiones del aro. Este fenómeno fue también observado por C. Alves Jr. [126].

En las muestras tratadas durante 20 h a 350, 400 y 500 °C, se observó a una distancia determinada del borde, un aro pronunciado (Fig.20/5, Fig.21/5 y Fig.22/5). En la muestra nitrurada a 350 °C, este efecto fue menos evidente.

Con el objeto de confirmar que dicha zona es el lugar de mayor erosión durante el nitrurado iónico, podemos basarnos en los resultados obtenidos y consideraciones de otros investigadores.

Por un lado, si tenemos en cuenta que la nitruración produce un incremento en la rugosidad debido al crecimiento de microformaciones o *droplets* (Fig.18/5), mediante la asistencia de las imágenes tridimensionales de las superficies de diferentes zonas y los valores de los parámetros de rugosidad asociados (Fig.24/5, Tabla III-5), se deduce que la zona identificada como aro posee una menor rugosidad, lo que indicaría que dicha región corresponde a una zona de mayor erosión (aro de erosión), donde no hubo tiempo para el crecimiento de nitruros en la superficie.

Por otro lado, las determinaciones de microdureza exhibieron una disminución de los valores de dureza en el aro de erosión [Fig.26/5], esto indica que en dicha zona la nitruración fue menos efectiva.

De las consideraciones anteriores se deduce que la formación del aro se debe a dos procesos opuestos: erosión y deposición. A relativamente bajas temperaturas, la velocidad de erosión prevalece sobre la de deposición y entonces el aro es más visible (Fig.21/5) [126]. Si se incrementa la temperatura, la deposición aumenta debido a la mayor difusión superficial, que es un proceso térmicamente activado (Fig.22/5).

5.3.4. Comportamiento tribológico

Como se detalló anteriormente, el estudio tribológico del acero AISI 410 nitrurado y recocido se dividió en dos partes: evolución del coeficiente de fricción y comportamiento frente al desgaste.

5.3.4.1. Evolución del coeficiente de fricción

De las determinaciones del coeficiente de fricción del acero AISI 410 en ambos estados (recocido y nitrurado), se deduce que al nitrurar este material se obtiene una disminución sustancial en el coeficiente de fricción. Esta disminución está asociada a la existencia de una capa uniforme y de alta dureza, que posee el material nitrurado respecto al recocido.

Las oscilaciones observados en las muestras sin nitrurar [Fig.27/5] pueden ser atribuidos al fenómeno pegado y deslizado (*stick-slip*) entre las asperezas en contacto [146]. Por otro lado, las oscilaciones observadas en las muestras nitruradas por plasma luego de 1500 ciclos, pueden ser atribuidas al desprendimiento de la capa nitrurada, generación de *wear debris* e incremento de rugosidad superficial.

5.3.4.2. Desgaste

5.3.4.2.1. Muestras recocidas

Los ensayos de desgaste de las muestras recocidas exhibieron un comportamiento lineal entre la pérdida en peso y el número de vueltas. Esto indica, aparentemente, la existencia de uno o varios mecanismos dominantes durante toda la duración del ensayo [Fig.28/5].

Las muestras recocidas se desgastaron relativamente rápido. Los ensayos efectuados a baja carga (50 kg) produjeron un fino *wear debris* metálico que fue aumentando en tamaño según se incrementó la carga aplicada.

Las micrografías ópticas de las secciones de las muestras desgastadas revelaron una intensa deformación plástica de la superficie y subsuperficie, indicando que las fuerzas tangenciales junto con las tensiones cíclicas fueron las responsables del desgaste.

Muchos microhuecos y microfisuras fueron inducidos en la subsuperficie de las muestras sin nitrurar durante el proceso de desgaste. Estas se propagaron mayormente a lo largo de líneas de flujo, produciendo alargados filamentos metálicos [Fig. 40/5 (a) y (b); Fig. 41/5(a) y Fig. 42/5(b)]. Cuando las fisuras se acercaron al borde de la muestra, estas fueron casi paralelas a la superficie y finalmente generaron partículas de *debris* metálico (Fig. 43/5, Fig.44/5 y Fig.45/5).

Se puede distinguir que en las regiones alejadas de la superficie, las inclusiones tienen forma esférica, pero en la región subsuperficial (zona deformada), las inclusiones se encuentran paralelas a la superficie [Fig.42/5(a)].

La propagación y coalescencia de estas microfisuras resulta en una delaminación⁽¹⁾ local del material y en estas zonas delaminadas fueron atrapadas partículas (*wear debris*) en las cavidades formadas por este mecanismo.

La observación de las secciones de las muestras desgastadas bajo diferentes cargas indicó que la degradación fue acelerada por un mecanismo triboquímico, que ha activado una rápida oxidación del material metálico. La activación de estas reacciones triboquímicas se debió a las condiciones severas de desgaste sin lubricación.

La oxidación no fue superficial sino que, en algunos casos, ha progresado debajo de la superficie [Fig.41/5(b) y Fig.42/5(b)] [146,147].

Se observó que el óxido tiende a transferirse de la rueda superior a la inferior y a acumularse en esta última [Fig.41/5 (a, c y d)], así fue determinada una mayor tasa de desgaste para la rueda superior frente a la inferior [Fig.28/5]. Si bien todas las muestras presentaron óxidos adheridos, las películas de óxido fueron más evidentes en las inferiores desgastadas a mayores cargas (125 y 200 kg).

Estos óxidos fueron las áreas de principal contacto debido a su elevación relativa respecto a las regiones aledañas.

Los filmes de óxidos fueron delaminados como *wear debris* durante un nuevo movimiento de contacto como resultado de fisuramiento, fatiga o descascarillado (*flaking*). La remoción de la película frágil de óxido fue facilitada por las microfisuras que fueron más extensivas en el caso de mayor carga aplicada [Fig.41/5(e)].

El endurecimiento por deformación, [Fig.61/5], solo mostró una clara reducción en la tasa de desgaste luego del *running-in-stage* en las muestras inferiores desgastadas bajo una carga de 200 kg [Fig.28/5(a) y (b)].

5.3.4.2.2. Muestras nitruradas

Cuando las muestras ensayadas fueron nitruradas por plasma DC-pulsado, la resistencia al desgaste mejoró sustancialmente [Fig.29/5]. La capa nitrurada desarrollada en este acero previno la gran deformación generada debajo de la superficie.

El menor grado de deformación en la zona cercana a la superficie de las muestras nitruradas respecto a las recocidas, ha sido confirmado al comparar las micrografías ópticas de las secciones de las muestras recocidas y nitruradas (Fig.58/5 y Fig.60/5). Las inclusiones no metálicas en las muestras nitruradas fueron menos alargadas respecto a las detectadas en las muestras recocidas, durante el contacto de rodadura-deslizamiento.

Las curvas de pérdida en peso contra número de vueltas obtenidas para los ensayos realizados mostraron un pequeño cambio en la pendiente entre 4000 y 5000 vueltas

aproximadamente, siendo este cambio más evidente en las muestras inferiores. Luego se mantuvo una relación lineal entre la pérdida en peso y el número de vueltas (Fig.29/5). Este cambio en la tasa de desgaste podría estar asociado con el inicio de la fractura de la capa nitrurada.

Para las curvas correspondientes a la mayor carga aplicada (200 kg), el cambio de pendiente en el inicio del ensayo fue menos evidente. Sin embargo, se detectó una importante variación en la tasa de desgaste a aproximadamente 7000 vueltas. Desde entonces existió una disminución de la tasa de desgaste hasta llegar a valores inferiores a los determinados en las muestras desgastadas bajo una carga menor (125 kg). Esta variación evidencia la aparición de un mecanismo de desgaste diferente al precedente ⁽²⁾.

La menor tasa de desgaste de las muestras nitruradas frente a las recocidas bajo todas las condiciones de ensayo (Fig.30/5) estuvo asociada con la presencia de una capa de alta resistencia generada por la nitruración. Esa capa nitrurada permitió que se desarrollara un filme de óxido sobre la superficie que impidió el contacto metal-metal [Fig.43/5].

La apariencia oxidada de las muestras desgastadas y la observación de los *wear debris* indicaron que el desgaste oxidativo fue un mecanismo importante en el desgaste de las muestras nitruradas. Esta oxidación de la capa nitrurada se observó desde el inicio del ensayo.

Una posible explicación de la formación de la capa oxidada fue dada por Y. Sun [46]. Sun indicó que los átomos de N en la superficie de la capa nitrurada se reemplazan por átomos de oxígeno durante el proceso de desgaste de acuerdo a los datos de energía libre [148]. Esta reacción puede ser inducida por el aumento de temperatura debido a la fricción y la deformación plástica superficial de las asperezas en contacto. Los átomos de [N] probablemente se combinan como gas nitrógeno escapando a la atmósfera o difundiendo al sustrato.

Una vez que el óxido se forma en la superficie, el par de desgaste es esencialmente óxido metálico - metal (nitruro) u óxido metálico - óxido metálico. Ocurriendo nuevos contactos entre estos óxidos que se transfieren de una superficie a otra y se acumulan para formar filmes de óxido [149].

De este análisis se desprende que posiblemente el efecto benéfico en las muestras nitruradas frente a las recocidas, sería atribuido a la influencia ejercida por la estabilidad mecánica de la película de óxido superficial debido a la presencia de la capa nitrurada, la cual provee un soporte más rígido que el relativamente blando sustrato recocido.

Sin embargo, bajo condiciones de ensayo severas (200 kg) se observaron fallas y la rotura de la película de óxido [Fig.48/5].

Simultáneamente a la oxidación de las superficies en contacto, se observaron fisuras, fractura de la capa nitrurada en algunas zonas y delaminación⁽¹⁾ [Fig.51/5(b) y Fig. 52/5(a)]. Estas fisuras parecen promover la delaminación del material [150].

De la observación de las secciones se desprende que la capa nitrurada no fue removida totalmente; observándose una menor presencia de la misma en las muestras inferiores y para cargas mayores.

Asimismo se observó en las muestras nitruradas desgastadas, la presencia de filamentos metálicos como producto de la deformación de la subsuperficie [Fig.53/5(a)]; se identificaron "lenguas" que fueron generadas por la deformación plástica y posterior laminado hacia el exterior, lo que lleva a la formación de una estructura laminada [Fig.44/5(c) y Fig.46/5(f)][147].

El mayor desgaste producido en las muestras nitruradas inferiores respecto a las superiores bajo todas las condiciones de ensayo posiblemente esté relacionado con las mayores tensiones de tracción en las ruedas inferiores, ya que son las "conductoras" mientras que las superiores son las "conducidas" (Fig.30/5).

⁽¹⁾ Deformación de la subsuperficie:

Todas las secciones de las muestras examinadas (nitruradas y recocidas) evidenciaron fisuras en la dirección del movimiento, debido a las altas tensiones tangenciales producidas durante el ensayo de desgaste.

El desgaste por delaminación se basa en el crecimiento y propagación de fisuras. Para su análisis se pueden emplear los principios de mecánica de fractura.

La nucleación de fisuras puede ser originada desde huecos, que resultan de una combinación de tensiones de corte y un número de factores metalúrgicos, incluyendo la presencia de inclusiones en el material, el desarrollo de dislocaciones operando en los planos de deslizamiento, y la precipitación preferencial en borde de grano.

La deformación subsuperficial, la nucleación y propagación de fisuras junto con la oxidación, debido a las altas fuerzas tractoras en la subsuperficie, pueden causar un apilamiento de dislocaciones en las partículas duras de segunda fase dentro de la matriz.

Con el continuo deslizamiento, ocurre un apilamiento de dislocaciones a una distancia finita desde la superficie, que al pasar el tiempo, lleva a la formación de microhuecos. La

formación de tales microhuecos será incrementada si el material contiene una segunda fase dura para que las dislocaciones se apilen. De esta forma, la formación de poros ocurre por flujo plástico de la matriz alrededor de partículas duras de segunda fase. Con el incremento del tiempo estos poros coalescen, resultando en una fisura paralela a la superficie de desgaste, y al alcanzar una longitud crítica, el material entre la fisura y la superficie se cortará, produciendo una partícula de desgaste [Fig.54/5(a)].

Como el material empleado en este estudio contiene partículas de segunda fase, la teoría de nucleación de huecos y propagación es altamente probable.

⁽²⁾ En base al análisis de las imágenes de superficie, subsuperficie y *wear debris* colectados, se propone un posible mecanismo para explicar la disminución en la tasa de desgaste a partir de 7000 vueltas en las muestras nitruradas desgastadas bajo la mayor carga (200 kg). Producto de las condiciones severas de ensayo que sufrieron estas muestras, las superficies al desgastarse produjeron partículas o granos de la capa nitrurada de elevada dureza, que quedaron incluidos o envueltos por material del sustrato delaminado [Fig.56/5, Fig.57/5]. De esta forma se generó un material compuesto, formado por $(CrN - Fe_3N + \alpha-Fe)$.

Evidentemente, este compuesto no fue generado en el inicio del proceso de desgaste sino luego de un determinado número de vueltas, suficientes para fracturar la capa nitrurada e incluir o mezclar en la superficie estos dos materiales.

Esta nueva superficie generada pudo haber sido la responsable de la disminución en la tasa de desgaste que se observa en la Fig.29/5, que lleva a valores inferiores que los observados en las muestras desgastadas bajo una carga menor (125 kg) a partir de aproximadamente 7000 vueltas.

5.3.5. Comportamiento frente a la corrosión

Las mediciones de corrosión evidencian una forma distinta de las curvas de polarización de la muestra sin tratar, en comparación con las revenidas a temperaturas de 400 y 500 °C (Fig. 69/5). En el primer caso, la corrosión por picado (*pitting corrosion*) comienza a un potencial positivo de 0 V (SCE). Por otro lado, en las muestras revenidas la ruptura de la pasividad es desplazada hacia potenciales menos nobles. Esto posiblemente está asociado con el fenómeno de corrosión intergranular. Este cambio indica un efecto de sensitización que puede estar asociado con la precipitación de carburos de cromo en borde de grano. Este

efecto es más pronunciado a mayores temperaturas debido a que es un proceso térmicamente activado [140].

La nitruración por plasma DC-pulsada a 400 y 500 °C deteriora significativamente la resistencia a la corrosión de las muestras de acero (Fig.70/5). Aparentemente, no se detecta una pasivación y ocurre la disolución activa del metal a potenciales positivos de E_{Corr} . Este efecto puede ser explicado por el empobrecimiento de Cr de la solución sólida a través de la precipitación de CrN (Fig.70/5) [95].

Sin embargo, la muestra nitrurada a 350 °C, presenta el E_{Corr} más positivo y la menor I_{Corr} de las muestras investigadas. Esto probablemente indica un comportamiento más noble de la fase “ferrita expandida”, en comparación a las superficies modificadas obtenidas a mayores temperaturas.

5.4. Conclusiones

- Las muestras A y QT de acero AISI 410 nitruradas por plasma DC-pulsado durante 20 h a 350, 400 y 500 °C revelaron una dureza de superficie superior a 1000 HV. Fue detectada una interfase abrupta entre la capa nitrurada y el sustrato.
- La mayor dureza de superficie fue obtenida mediante el tratamiento realizado a una temperatura de 400 °C (~ 1400 HV).
- Las muestras nitruradas a la menor temperatura exhibieron en la superficie la presencia de una solución sólida sobresaturada de N en α -Fe denominada “ferrita expandida” y una incipiente precipitación de nitruros Fe_4N .
- Las muestras nitruradas a temperaturas superiores a 400 °C fueron caracterizadas por la presencia de dos frentes: frente transformado (oscuro) y no-transformado (claro). La evolución del frente oscuro depende de la temperatura y tiempo de nitruración. Este frente crece desde los bordes de grano en la capa nitrurada y continúa hasta transformar toda la capa. Aparentemente, la estructura formada a baja temperatura es inestable y, con el incremento de temperatura y/o tiempo de nitruración se descompone gradualmente formando áreas oscuras que presentan una estructura *lamellae-like* de CrN y α -Fe.

- Todos los parámetros de rugosidad se incrementaron con el aumento de la temperatura de nitruración, debido al desarrollo de microformaciones en las superficies de las muestras durante la nitruración.
- Las muestras nitruradas exhibieron una erosión localizada, en la región cercana al borde de las mismas. La presencia de esta zona (aro de erosión) fue más evidente en la muestra nitrurada durante 20 h a 400 °C. El desarrollo de este aro de erosión está relacionado con las discontinuidades de los parámetros eléctricos (potencial, campo y densidad superficial de carga) en los contornos de piezas.
- La formación del aro de erosión está asociado a dos procesos opuestos: erosión y deposición. A relativamente bajas temperaturas, la tasa de erosión prevalece sobre la de redeposición y entonces el aro de erosión es más visible. Si se incrementa la temperatura, la deposición aumenta debido a la mayor difusión superficial. Esto implica que el conocimiento de la variación de los parámetros eléctricos en la nitruración iónica es de extrema importancia, ya que a partir de ellos podemos entender problemas metalúrgicos en las proximidades de las aristas, tales como dureza, espesor de capa y uniformidad de la misma.
- Las muestras nitruradas por plasma ofrecieron una mejora significativa del coeficiente de fricción, comparado con las muestras sin nitrurar.
- Las muestras nitruradas presentaron una mejor resistencia al desgaste respecto a las muestras recocidas, bajo todas las condiciones de ensayo estudiadas.
- Luego del ensayo de desgaste, las muestras recocidas inferiores presentaron una menor pérdida en peso respecto a las superiores. Esta diferencia está posiblemente asociada con la presencia de una mayor película de óxido detectada en las muestras inferiores respecto a las superiores. Por el contrario en las muestras nitruradas, las inferiores mostraron una mayor pérdida en peso respecto a las superiores, posiblemente debido a que las muestras inferiores ejercen la condición de ruedas "conductoras" frente a las superiores "conducidas".

- Los mecanismos oxidativo y delaminación aparecieron operando simultáneamente, bajo todas las cargas aplicadas en los ensayos de desgaste realizados.
- Las muestras recocidas mostraron un incremento en la tasa de desgaste según aumentó la carga aplicada (50 – 200 kg).
- Las muestras nitruradas presentaron un incremento en la tasa de desgaste según aumentó la carga en el intervalo 0 - 7000 vueltas. A partir de 7000 vueltas de ensayo, las muestras desgastadas bajo cargas de 50 y 125 kg mantuvieron la tendencia, mientras que las muestras ensayadas bajo la mayor carga (200 kg) presentaron un cambio en la tasa de desgaste. Este cambio podría estar asociado a la formación de una capa compuesta por granos o partículas de alta dureza (nitruros) en una matriz blanda (α -Fe) en la superficie de las muestras nitruradas desgastadas.
- Se observó un cambio en el comportamiento frente a la corrosión (sensitización) como consecuencia del revenido de las muestras, asociado al proceso de nitruración. El mayor efecto de sensitización fue detectado en las muestras revenidas durante 20 h a 500 °C.
- Las mediciones electroquímicas indicaron que la nitruración iónica (a 400 – 500 °C) reduce la resistencia a la corrosión. Esto puede ser atribuido al empobrecimiento de Cr de la matriz del acero para formar CrN.
- La muestra nitrurada a 350 °C muestra una menor I_{corr} y más positivo E_{corr} , probablemente debido a un comportamiento más noble de la fase "ferrita expandida" en comparación con las superficies modificadas a mayores temperaturas.

Capítulo 6

Conclusiones

Como consecuencia del diferente contenido de cromo que poseen los aceros estudiados, luego del nitrurado iónico se obtuvieron superficies con diferentes microestructuras, topografías propiedades mecánicas, propiedades tribológicas y comportamiento frente a la corrosión.

A continuación se detallan las conclusiones finales obtenidas para cada tópico analizado:

Microestructura

En general se observó que el acero de baja aleación presenta en la superficie una capa de compuestos o capa blanca seguida de una zona de difusión, mientras que el acero inoxidable martensítico presenta una única capa, llamada "capa nitrurada" de elevada dureza con una interfase abrupta capa/sustrato.

La composición y espesor de la capa de compuestos en el acero AISI 4140 varía con el tiempo de proceso, inicialmente aparece formada por una mezcla bifásica $\text{Fe}_{2-3}\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}$ y a medida que aumenta el tiempo de nitruración, la cantidad relativa de $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ disminuye respecto a $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$, obteniéndose finalmente una capa monofásica para tiempos mayores a 15 h. Se obtuvo una ecuación de acuerdo a los datos experimentales, que permite predecir el espesor de la capa blanca y de la zona de difusión bajo las condiciones de nitruración estudiadas.

El acero inoxidable AISI 410 (A y QT) nitrurado a temperaturas superiores a 400 °C durante 20 h formó en la superficie una sola capa denominada "capa nitrurada". En el caso de la muestra nitrurada durante 20 h a 350 °C, se observó la presencia de una solución sólida sobresaturada de N en $\alpha\text{-Fe}$ denominada "ferrita expandida" y una precipitación incipiente de nitruros Fe_4N .

Las muestras de AISI 410 nitruradas a temperaturas superiores a 400 °C se caracterizaron por la presencia de una capa nitrurada constituida por dos frentes: frente transformado (oscuro) y no-transformado (claro). La evolución del frente oscuro dependió de la temperatura y tiempo de nitruración. Ese frente creció en la capa nitrurada, desde los bordes de grano y continuó hasta transformar toda la capa. Aparentemente, la estructura formada a baja temperatura (ferrita expandida) es inestable y con el incremento de temperatura y/o

tiempo se descompone gradualmente formando áreas oscuras que presentan una estructura *lamellae-like* o fibrosa de CrN y α -Fe.

Microdureza

Mediante los ensayos de microdureza realizados se determinaron las condiciones de proceso que producen el mayor endurecimiento en superficie. El acero de baja aleación presenta la mayor dureza luego de ser nitruado durante 2 h (~ 830 HV) mientras que en el acero inoxidable la mayor dureza de superficie se obtuvo luego de ser nitruado a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (~ 1400 HV).

En el acero de baja aleación se observó una interfase difusa (capa nitruada/sustrato) con dureza de aproximadamente 700 HV en la superficie, que disminuye progresivamente hasta alcanzar los valores de dureza del sustrato. Por el contrario, el acero inoxidable (A y QT) presentó, bajo todas las condiciones de proceso estudiadas, durezas de superficie superiores a 1000 HV y una interfase abrupta entre la capa nitruada y el sustrato.

Topografía

En ambos aceros el tratamiento de nitruración produjo en la superficie de las muestras, microformaciones de aspecto cónico que generaron un aumento de la rugosidad. En ambos aceros se observó que el incremento del tiempo o de la temperatura de nitruración, incrementan el tamaño de las microformaciones (conos), generando una menor cantidad de por unidad de superficie.

La dirección de crecimiento de las microformaciones es diferente cerca del borde de la muestra, posiblemente debido al cambio de las líneas del campo eléctrico en estas zonas.

Comportamiento tribológico

La caracterización tribológica evidenció que la presencia de una capa endurecida (capa blanca o nitruada) en la superficie de ambos aceros produce una significativa reducción en la tasa de desgaste bajo todas las condiciones ensayadas.

En el acero AISI 410, la menor tasa de desgaste observada en las muestras nitruradas respecto a las sin nitrurar, bajo todas las condiciones de ensayo estudiadas, puede asociarse a la presencia de una capa nitrurada que actuó como soporte, permitiendo el desarrollo y la permanencia de un filme de óxido sobre la superficie que impidió el contacto metal-metal.

Los ensayos de desgaste realizados en el acero inoxidable nitrurado y sin nitrurar mostraron un aumento de la tasa de desgaste en función del incremento de la carga aplicada. Sin embargo, las muestras nitruradas que fueron desgastadas con una carga de 200 kg presentaron una disminución en la tasa de desgaste a partir de 7000 vueltas. Este cambio podría asociarse a la formación de una capa compuesta por granos o partículas de alta dureza (nitruros) en una matriz blanda (α -Fe) en la superficie.

Si bien la nitruración de ambos aceros produjo una mejora en la resistencia al desgaste en comparación con las muestras sin nitrurar, los ensayos *pin-on-disk* presentaron una respuesta diferente en la evolución del coeficiente de fricción. La capa nitrurada formada en el acero inoxidable generó una importante disminución del coeficiente de fricción, respecto al material recocido. Sin embargo el acero de baja aleación templado y revenido presentó un coeficiente de fricción levemente inferior respecto al acero nitrurado.

Comportamiento frente a la corrosión

Las mediciones electroquímicas efectuadas en ambos aceros, nitrurados y sin nitrurar, mostraron diferentes comportamientos frente a la corrosión.

Las muestras de acero AISI 4140, con una capa blanca monofásica formada por nitruros γ' -Fe₄N mostraron menor velocidad de corrosión en una solución de 3% NaCl.

Las mediciones realizadas en el acero inoxidable indicaron que la nitruración iónica (a 400 – 500 °C) reduce la resistencia a la corrosión. Esto puede atribuirse al empobrecimiento de Cr en la matriz al formarse CrN, sin embargo, la muestra nitrurada a 350 °C presenta una menor I_{corr} y un E_{corr} más positivo, probablemente debido a un comportamiento más noble de la fase “ferrita expandida”.

Además, el acero inoxidable presentó sensitización como consecuencia del revenido de las muestras, asociado al proceso de nitruración. El mayor efecto de sensitización fue detectado en las muestras revenidas durante 20 h a 500 °C.

Contribución tecnológica

De la caracterización y análisis de microestructuras, microdureza, fragilidad, comportamiento tribológico y frente a la corrosión se contribuyó a la optimización del proceso de nitruración para los dos aceros.

Según los estudios realizados se desprende que las mejores condiciones de nitruración del AISI 4140 se obtienen con un proceso de 15 h a 500 °C. Mientras que en el acero AISI 410, las mejores condiciones fueron obtenidas en las muestras nitruradas durante 20 h a 400 °C, con excepción del comportamiento frente a la corrosión. En este caso, las mediciones electroquímicas indican un mejor comportamiento en las muestras nitruradas a 350 °C. Por lo que es necesario efectuar nuevas investigaciones para obtener datos que permitan obtener las condiciones de proceso apropiadas para mejorar el comportamiento tribológico, sin afectar la resistencia a la corrosión.

CONCLUSIÓN GENERAL

El estudio realizado, a nivel fundamental, permitió entender mejor los mecanismos y la cinética de formación de la capa nitrurada formada en ambos aceros. Así como también contribuyó al entendimiento de los factores que gobiernan la relación condiciones/microestructura/propiedades. Por otro lado, el análisis del comportamiento tribológico y frente a la corrosión de los aceros nitrurados y sin nitrurar, permitió evaluar integralmente el efecto de la nitruración por plasma en las propiedades de superficie de ambos aceros.

Los datos y el conocimiento obtenidos acerca de la influencia de las condiciones de nitruración sobre las características obtenidas en la superficie, significaron un avance útil para optimizar los procesos industriales que aplican esta tecnología.

Capítulo 7

Trabajos Futuros

- Investigar otras condiciones de nitruración, modificando principalmente la temperatura y el plasma, para determinar las condiciones óptimas de proceso del acero AISI 4140.
- Investigar otros aceros inoxidables martensíticos que promuevan la formación de una interfase más difusa entre la capa nitrurada y el sustrato, en oposición a la interfase abrupta observada en el presente trabajo.
- Investigar el comportamiento tribológico del acero AISI 410 nitrurado por plasma a 350 °C.
- Explorar el comportamiento frente a la corrosión de ambos aceros nitrurados (AISI 4140 y AISI 410), en otros medios.
- Investigar cual sería el tiempo mínimo de nitruración el AISI 410, a 350 °C para evitar la precipitación de nitruros de cromo y aun obtener una mejora significativa en las propiedades tribológicas.
- Considerar la aplicación de una capa superficial adicional para reducir el coeficiente de fricción y el desgaste. Esta puede darse en forma de lubricante sólido o de recubrimiento duro, por ejemplo TiN o TiC.

Referencias

- [1] T. Bell, K. Mao, Y. Sun; Surf. Coat. Technol. **108-109** (1998) 360-368.
- [2] M. Van Stappen, L.M. Stals, M. kerkhofs, C. Quaeyhaegens; Surf. Coat. Technol. **74-75** (1995) 629-633.
- [3] K. O. Legg, M. Graham, P. Chang, F. Rastagar, A. Gonzales, B. Sartwell; Surf. Coat. Technol. **81** (1996) 99-105.
- [4] A. J. Hick; Heat Treatment of Metals, **2** (2000) 27.
- [5] Y. Sun, T. Bell; Mater. Sci. Eng. A **140** (1991) 419-434.
- [6] T. Bell, P.A. Dearnley, Surf. Eng. **10** (1994) 123-128.
- [7] Y. Sun, T. Bell, Mater. Sci. Eng. A224 (1997)33-47.
- [8] E. J. Mittemeijer, Overview, Journal of Metals (Sept. 1985) 16-20.
- [9] T. Bell, Y. Sun, in Proc. Int. Conf. Surf. Sci. & Eng. Edited by Zhu Rhizang, Beijing, May 15-19, 1995 (Int. Academic Publishers, Beijing, (1995) p.9.
- [10] B. Billon, A. Hendry; Surf. Eng. 1 (2) (2985) 114.
- [11] E. Rolinski; Surf. Eng. 3 (1) (1987) 35.
- [12] Z. L. Zhang, T. Bell; Surf. Eng. 1 (2) (1985) 131.
- [13] R. Wei; Surf. Coat. Technol. **83** (1996) 218.
- [14] K. Ichii, K. Fujimura, edited by E. Broszeit, W. D. Munz, H. Oechsner, K. T. Rie and G. K. Wolf in "Plasma Surfaces Engineering", Vol 2 (DGM Informationsgesellschaft mbH, Oberursel, 1998) 1187.
- [15] P. A. Dearnley, A. Mamver, G.G. A. Hibberd, T. Bell, Plasma-Surface Engineering, Vol. 1, p.129.
- [16] Y. Sun, X.Y.Li, T. Bell; Journal of Materials Science **34** (1999) 4793-4802.
- [17] K. Marchev, C.V. Cooper, B.C. Giessen, Surf. Coat. Technol. **99** (1998) 229
- [18] I. Alphonsa, A. Chainani, P.M. Raole, B. Ganguli, P.I. John, Surf. Coat Technol. **150** (2002) 263-268.
- [19] S.K. Kim, J.S. Yoo, J.M. Priest, M.P. Fewell, Surf Coat. Technol. **163-164** (2003) 380-385.
- [20] K. Holmberg, A. Matthews, "Coatings Tribology". Edited by D. Downson, Tribology series, **28** (1994) 7-10.
- [21] E. Teller: "Fusion" Vol. 1, Academic Press, N. York (1981).
- [22] A. Rodrigo, "Procesamiento de materiales por plasma". Tercer curso latinoamericano, pp.1-19, Buenos Aires, Argentina (2000).
- [23] K-E. Thelning: "Steel and its heat treatment". Bofors Handbook, 1978.

- [24] "Gas Nitriding". ASM Committee on Gas Carburizing, Carbonitriding and Nitriding.
- [25] H. E. Chandler, "Heat treating/processing technology in 1990". Metal Progress, September (1984) 59.
- [26] Y. Lajtin, B. Arzamásov, "Tratamiento químico-térmico de los metales". Edt. MIR, 1987.
- [27] B. Edenhofer, Heat Treatment of Metals, **1** (1974) 23-28
- [28] B. Edenhofer, Heat Treatment of Metals, **2** (1974) 59-67
- [29] L. Fengzhao, S.A. Plumb, H.C. Chold, "Micro-structure of ion-nitrided layers". Procedures of Heat Treatment of Materials, Vol. 1, Budapest, 1986.
- [30] <http://www.plasmas.org/rot-plasmas.html>.
- [31] C. Alves Junior, "Nitretação em plasma pulsado: Equipamento, preparação e caracterização das camadas nitretadas". Tesis Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1995.
- [32] Harry E. Chandler, Metal Progress, (1984) 59.
- [33] J. Georges. Heat Treatment of Metals **2** (2001) 33-37.
- [34] M. Hudis. Journal of Applied Physics, 44 (4) (1973) 1489.
- [35] Heat Treatment for New Millennium, Heat Treatment of Metals report 2000.2.
- [36] A. R. Pereira de Ataíde, "Efeitos da nitretação iônica em peças de aço SAE 1020 com alta razão aresta/superfície". Pós-graduação em engenharia mecânica, Campina Grande-PB, Janeiro, 2002.
- [37] M.Y. Lakthin, M.Y. Krymskii: 'Physical processes in ionic nitriding'. Protective Coatings on Metals, **2** (1970) 179-181.
- [38] C.K. Jones et al., "Glow discharge nitriding in production". ASM, Source book on nitriding, (1986) 186-187.
- [39] G.G. Tibbets, Protective Coatings on metals, **2** (1970) 179-181
- [40] A. Brokman, F.R. Tuler. Journal of Applied Physics, 52 **1** (1981) 468-71.
- [41] "Gas Nitriding". ASM Committee on Gas Carburizing, Carbonitriding and Nitriding.
- [42] W. C. Leslie, "The Physical Metallurgy of Steels". McGraw-Hill, (1981) 104.
- [43] D.H. Jack, K.H. Jack, Invited review, Mater. Sci. Eng. **11** (1973)1-27.
- [44] D. Hong, M. Hillert, Zeit Schrift für Metallkunde, 82 (4) (1991) 310-316.
- [45] M. Zamprônio, "Revestimentos em aços para limitar a contaminação por Hidrogênio". Thèse PhD, U.F. Rio de Janeiro, 1995.
- [46] Y. Sun, "Plasma nitriding and PVD ceramic coating of low alloy steel". Thesis for PhD, University of Birmingham, April, 1989.

- [47] A. Marciniak, Surface Engineering, **1** (4) (1985) 283-288.
- [48] B. Edenhofer, Proc. International Conference organized by the Heat Treatment Committee of Metals Society, in association with the Heat Treating Division of the American Society for Metals, 22-24 May (1979) 52-59.
- [49] S. W. Kurny, M. Mallya, M. Mohan Rao, Mater. Sci. Eng. **78** (1986) 95-100.
- [50] J. F. Shackelford, "Ciencia de los materiales para ingenieros". 3ª edición, Prentice Hall Hispanoamericana (1992) 145.
- [51] S. Mridha, D. H. Jack, Metal Science **16** (1982) 398-404.
- [52] D. H. Jack, Acta Metall., **24** (1976) 137.
- [53] B. J. Lightfoot, D. H. Jack, Heat Treatment'73, The Metals Society, London, **163** (1975) 59-65.
- [54] E. J. Meijering: 'Internal oxidation in alloys'. In Advances in Materials Research, edited by H. Hermann, **15** (Wiley, New York, 1971) 1-81.
- [55] D.H. Jack and I.M. Stoney, Scand. J. Metall. **1** (1972) 217.
- [56] B. Edenhofer, Proc International Conference organized by the Heat Treatment Committee of Metals Society, in association with the Heat Treating Division of the American Society for Metals, **22-24** (1979) 52-59.
- [57] J. A. Lima, "Estudo da nitretação iônica aplicada em viajantes". Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, CT, 1999.
- [58] Horst Czichos, Tribology, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.
- [59] E. Rabinowicz, Friction and Wear of Materials, John Wiley & Sons Inc., 1965.
- [60] T.S. Eyre, Tribl. Intern., **9** (1976) 203.
- [61] M.M. Khrushchov, Wear, **28** (1974) 69.
- [62] V. Voort, Metallographic Principle and Practice, McGraw-Hill Book Company, New York, London, 1984.
- [63] M.A. Moor, Wear, **27** (1974) 1.
- [64] A.W.J. de Gee, Inter. Met. Rev., **24** (1979) 57.
- [65] E. Rabinowicz, Trans. ASLE, **14** (1971) 198.
- [66] E. Rabinowicz, Wear, **63** (1980) 175.
- [67] M. Kerridge, J.K. Lancaster, Proc. Roy. Soc. London, **263A** (1956) 250.
- [68] Heilman et al, Wear, **91** (1983) 171.
- [69] M. Kerridge, Proc. Roy. Soc., **B68** (1955) 400.
- [70] D.A. Rigney et al., Wear, **53** (1979) 345.
- [71] J.F. Archard, J.Appl. Ohys., **24** (1953) 981.

- [72] N.G. Welsh, Phil. Trans. Roy. Soc., **257** (1965) 31.
- [73] T.S. Eyre, D. Maynakd, Wear, **18** (1971) 301.
- [74] J,K, Lancaster, Proc. Roy. Soc., **273A** (1963) 466.
- [75] S. Hogmark, O. Vingsbo, source Book on Wear, Am. Soc. Met., Metal Parks, Ohio, 1977.
- [76] N.C. Welsh, J. Appl. Phys., **28** (1967) 960.
- [77] D.J. Barnes et al., Wear, **45** (1977) 161.
- [78] T.F.J. Quinn, Brit. J. Appl. Phys., **13** (1962) 33.
- [79] N. Tenwich, S.W.E. Earles, Wear, **18** (1971) 381.
- [80] T.F.J. Quinn, Wear, **18** (1971) 413.
- [81] J. Molgaard, Wear, **40** (1976) 277.
- [82] J.F. Archard, Wear, **2** (1958/9) 438.
- [83] N.C. welsh, J. Appl. Phys., **28** (1957) 960.
- [84] J. Molgaard, Srivastava, Wear, **41** (1977) 236.
- [85] N.P. Suh, Wear, **25** (1973) 111.
- [86] N.P. Suh, Wear, **44** (1977) 1.
- [87] J.R. Fleming, N.P. Suh, Wear, **44** (1977) 39
- [88] T. Bell, Heat Treatment Shangai 83, The Metals Society, London, (1984) 11.
- [89] P.K. Williamson, Tribl. Inter., **12** (1980) 51.
- [90] L.V. Ramanathan, Corrosao e seu controle. Sao Paulo: Hemus Editora, 1978.
- [91] Sedriks, A.J.. Corrosion of stainless steels. In: the Corrosion monographs Series, Second Edition, (1996) 419-423.
- [92] J. R. Galvele, G. Duffó, Procesos de Corrosión, Curso de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, CNEA-UNSAM, Argentina. Edición 2002.
- [93] S.D. Chyou y H.C. Chih, Corrosion, 47 (1) (1991) 31-34.
- [94] F. G. Mittelstädt, C.V. Franco, J. Muzart, A.R. De Souza, L.P. Cardozo, Journal of Materials Science **31** (1995) 431-435.
- [95] M. Samandi, B.A. Shedden, D.I. Smith, G.A. Collins, R. Hutchins, S. Tendys, Surf. Coat. Technol. **59** (1993) 261.
- [96] M.P. Fewell, D.R.G. Mitchell, J.M. Priest, K.T. Short, G.A. Collins. Surf. Coat. Technol. **131** (2000) 300-306.
- [97] X.L. Xu, L. Wang, Z.W. Yu, Z.K. Hei. Surf. Coat. Technol. **132** (2000) 270-274.
- [98] C. Blawert, B.L. Mordike, G.A. Collins, K.T.Short, Y.Jiásková, O. Schneeweiss, V. Perina. Surf. Coat. Technol. **128-129** (2000) 219-225.

- [99] C. Blawert, A. Weisheit, B.L. Mordike, F.M. Knoop, *Surf. Coat. Technol* **85** (1996) 15-27.
- [100] A.M. Kliauga, M. Pohl, *Surf. Coat. Technol.* **98** (1998) 1205-1210.
- [101] N. Alonso-Falleiros, M. Magri, I.G.S. Falleiros, *Corrosion* **55** (8) (1999) 769.
- [102] NACE Standard MR0175-2001, item No. 21304, "Standard Material Requirements: Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment", NACE International, 2001.
- [103] J. Yoon, M. Son, G. Lee, *Journal of the Korean Institute of Metals & Materials*. **35** **4** (1997) 501.
- [104] Pouchou J.L., Pichoir F., *La Res. Aéropatiale* **3** (1984) 13
- [105] Norma IRAM-IAS U500-105
- [106] E.J. Stefanides, *Design News*, **45** (7) (1989) 92-93.
- [107] T. Bell, Y. Sun, *Surf. Eng.*, **6** (2) (1990) 133-139.
- [108] Celik, S. Karadeniz, *Surface and Coatings Technology* **80** (1996) 283-286.
- [109] S. W. Kurny, M. Mallya and M. Mohan Rao, *J. Materials Science and Engineering*, **78** (1986) 95-100.
- [110] O. Bartier, Ph. D. Thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 1996.
- [111] M.A. Zampronio, O. Bartier, J. Lesage and P. E. V. Miranda, *Materials and Manufacturing Processes* **10** (2) (1995) 315-319.
- [112] D. Chicot, O. Bartier, M. Zampronio, P.E.V. de Miranda, J. Lesage, *Materiaux & Techniques* N° 1-2 (1995).
- [113] M.B. Karamiş, E. Gerçekcioglu, *Wear* **243** (2000) 76-84.
- [114] S. Karaoglu, *Materials Characterization* **49** (2003) 349-357.
- [115] M.H. Staia, A. Fragieli, S.P. Bruhl, J.N. Feugeas, B.J. Gomez, *Thin Solid Films* **377-378** (2000) 650-656.
- [116] M.B. Karamiş, *Thin Solid Films* **217** (2) (1992) 38-47.
- [117] M.B. Karamiş, *Mater. Sci. Eng. A* **168** (2) (1993) 38-47.
- [118] M.B. Karamiş, *Thin Solid Films* **203** (2) (1991) 49-60.
- [119] T. Spalvins, *Thin Solid Films*, **108**(1983) 157-163.
- [120] B. Podgornik, J. Vižintin, *Mater. Sci. Eng. A* **315** (2001) 28-34.
- [121] M.N. Webster, R.S. sayles, *J. Tribology (Trans. ASME)*, **108** (1984) 314.
- [122] K. Komvopoulos, N. Saka, N. P. Suh, *Tribology* (1986) 301.
- [123] Y. Sun, N. Luo, and Bell, *Surf. Eng.* **10** **4** (1994) 279-286.

- [124] E. Rollinski, G. Sharp. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 10, **4** (2001) 444-448.
- [125] M. Berg, C.V. Budtz-Jorgensen, H. Reitz, K.O. Schweitz, J. Chevallier, R. Kringhoj, J. Bottiger. *Surface and Coatings Technology* **124** (2000) 25-31.
- [126] C. Alves Jr., E.F. da Silva, A.E.Martinelli, *Surf. Coat. Technol.* **139** (2001) 1-5.
- [127] K. Schwerdtfeger, P. Grieveson, and E. T. Turkodogan. *Trans. Aime* **245** (1969) 2461-2466.
- [128] Y.Sun, T. Bell, *Mater. Sci. and Eng.*, **A224** (1997) 33-47.
- [129] E. Metin, O.T. Inal, *J. Mater. Sci.*, **22** (1987) 2783-2788.
- [130] L. Frenzhao, S.A. Plumb, H.C. Chold, *Proc. of Heat Treatment of Materials*, Vol.1, Budapest (1986).
- [131] T. Lampe, S. Eisenberg, and G. Laudien, *Surf. Eng.* **9** (1993) 69.
- [132] L. Pranevicius, C. Templier, J-P. Riviere, P. Meheust, L.L. Pranevicius, G. Abrasonis, *Surf. and Coat. Technol.* **135** (2001) 250-257.
- [133] A. Wells, I. le R. Strydom. *Surf. Eng.* 1988.
- [134] F.B. Pickering, *International Metals Reviews*, December 1976, Review 211.
- [135] K. J. Irvine; *The Physical Metallurgy of 12% Stainless Steels*, *Journal of The Iron and Steel Institute*, **195** (1960) 386-405.
- [136] P. Lovejoy, *Handbook of Stainless Steel*, Chapter 6. Mc.Graw-Hill Book Company.
- [137] H. Schneider, *Foundry Trade J.* **108** (1960) 562.
- [138] Rickett, White, Walton and Butler, *Isothermal Transformation, Hardening and Tempering of 12% Chromium Steel*. TASM 44 (1952) 138/168; disc 168/175.
- [139] Jarmo Lammi, www.sci.fi/~benefon/femitedoc.html, (2000).
- [140] Anderko, P. McKenzie and R.D. Young, *Corrosion* **57** (3) (2001) 202.
- [141] C. Alves Jr., J.A. Rodrigues, A.E. Martinelli, *Materials Science and Engineering A* **279** (2000) 10-15.
- [142] D.Jackson, *Clasical Electrodynamics*, second ed., Wiley. New York (1975) 76-78.
- [143] R.P.Ataíde, C. Alves Jr., V. Hajek, J.P. Leite, *Surf. Coat. Technol* **167** (2003) 52-58.
- [144] Boeuf, J. P.; *A Two dimensional model of glow discharges*. *Journals Appl Physics*, Francia, 1987.
- [145] J.L. Marchand, *Plasma nitriding: na anahysis of plisico-chemical mechanisms at the plasma/soliol interface*. In: *Internacional Conference on Ion Nitriding/Carburing*, 2, Cincinati. *Proceedings. Materials Park, ASM Internacional*, (1989) 67-74.

- [146] P. Psyllaki, G. Kefalonikas, G. Pantazopoulos, S. Antoniou, J. Sideris, Surf. Coat. Technol. **162** (2002) 67-68.
- [147] G.J. Wood Thesis, School of Metallurgy and Materials, Faculty of Engineering, University of Birmingham, 1991.
- [148] O. Kubaschewski, B.E. Hopkins, Oxidation of Metals and Alloys, 2nd. Ed., London, Butterworths, 1962.
- [149] F.H. Scout, G.C. Wood, Tribol. Intern., **11** (1978) 211.
- [150] N.P. Suh, Wear **44** (1977) 1.
- [151] Fundamentos de la técnica SEM. Unidad de microscopía electrónica, Centro de Investigación y Control de la Calidad, Instituto Nacional del Consumo, Madrid: <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/1987/fundam1.html>.
- [152] "What are electron microscopes?", University of Nebraska-Lincoln, Lincoln, USA: <http://www.unl.edu/CMRAcferm/em.htm>.
- [153] M. Ipohorsky, "Microscopía electrónica de barrido", Bibliografía del Curso de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales, CNEA-CAC, 1996.
- [154] M. Laing: "Introducción a la Cobertura, potencial y aplicaciones del análisis por rayos X". Unión Internacional de Cristalografía, Edt. University College Cardiff Press, Cardiff, Wales, UK (1981).
- [155] M. Alonso, E.J. Finn: "Física. Volumen II: Campos y Ondas". Edt. Addison-Wesley Iberoamericana (1987).
- [156] R. Reed-Hill, "Principios de Metalurgia Física", 4ta. Ed., 1967.
- [157] CAMECA: http://www.cameca.fr/html/epma_technique.html.
- [158] Servicio Científicotècnics, Universitat de Barcelona: http://www.sct.ub.es/serveis/02030100/udes_000.htm.
- [159] J. R. Smith, S.A. Campbell, G.A. Mills: "Probing atoms". Educ. Chem., 34(4) (1997) 107-111.
- [160] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, Phys. Rev. Lett., 56(9) (1986) 930-933.
- [161] D.K. Bowen, C.R. Hill, Microscopy of materials. MacMillian Press Ltd., London, 1975.
- [162] A.W. Agar, R.H. Alderson, D. Chescoe: "Principles and practice of electron microscope operation". North-Holland Publishing Co. Ltd., Oxford, 1974.
- [163] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Heibel, Tunnelling through a controllable vacuum gap. Appl. Phys. Lett., 40 (2) (1982) 178-180.
- [164] Calidad superficial. Apuntes de Tecnología mecánica II. E.U.T.I.I.Z. Curso 2002-03.

- [165] Metrología Electromecánica: www.ithua.edu.mx/Tutoriales/Metrologia/METRO33.html
- [166] M. Hinojosa Rivera, M.E. Reyes Melo: "La rugosidad de las superficies: Topometría". Ingenierías, Vol. IV, N° 11, Abril-Junio (2001) 27-33.
- [167] Norma UNE 82-315 / 86.

Anexo

En este capítulo, se presentan características
de algunas técnicas experimentales
empleadas en el trabajo de tesis

a. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) [151-153]

i. Introducción

Los microscopios electrónicos fueron desarrollados por las limitaciones de los ópticos, impuestas por la física de la luz, llegando a aumentos de 500X ó 1000X y resolución de 0.2 μm .

A principios de la década del 30, Max Knoll y Ernst Ruska desarrollaron en Alemania el microscopio electrónico de transmisión (TEM), que fue el primer tipo de microscopio electrónico. Su patrón era exactamente igual al del microscopio óptico de transmisión, salvo el uso de un haz de electrones focalizado, en vez de un haz de luz para visualizar a través de la muestra.

El primer microscopio electrónico de barrido (Scanning Electronic Microscope, SEM) data de 1942, y se usó comercialmente por primera vez alrededor del 1965. Su tardío desarrollo se debió a la electrónica que implicaba el barrido del haz de electrones a través de la muestra.

ii. Microscopio

Un microscopio electrónico de barrido acoplado a un analizador de rayos X por dispersión de energía, es un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de muestras y características microscópicas (Fig.1/A).

Por otra parte, tiene como ventaja la utilización de tecnología no contaminante, ya que se basa en principios físicos, aprovechando la interacción entre un haz de electrones incidente y los niveles energéticos de cada uno de los átomos que integran los minerales y/o materiales en general. La muestra analizada no sufre alteración alguna y es recuperada intacta para ensayos posteriores.

El elemento principal de un microscopio electrónico de barrido, es la denominada columna de electrones, que lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico. El haz de electrones se dispersa a su entrada en la columna y las lentes electromagnéticas o lentes condensadoras (Fig.2/A) son las encargadas de reducir su diámetro.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra, y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

En la Fig.1/A se observa un esquema del microscopio, y en la Fig.2/A un esquema de las lentes.

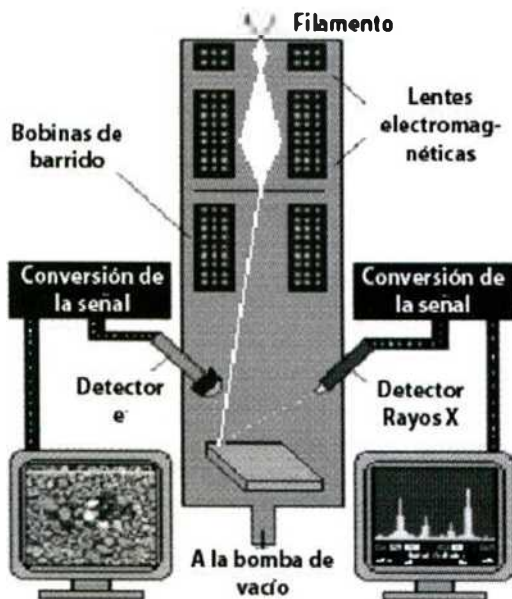


Fig.1/A. Microscopio electrónico de barrido

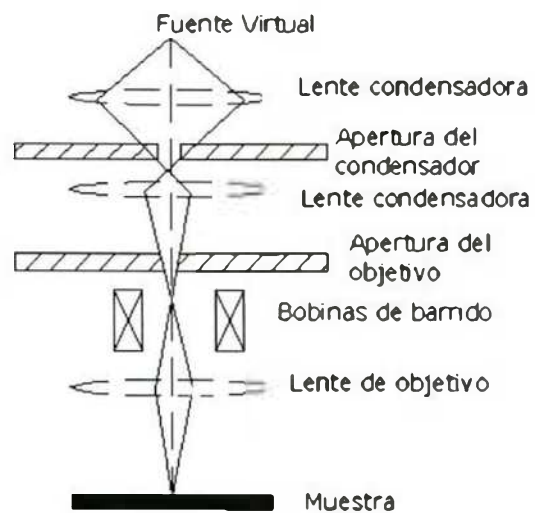


Fig.2/A. Lentes

Asimismo, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes, en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc.

El sistema de barrido, alojado en la lente objetivo, hace mover el haz un número determinado de líneas a lo largo de la superficie barrida, repitiendo el proceso. En la Fig.1/A se observan dos detectores, uno de rayos X y otro de electrones secundarios, que son los arrancados a la propia muestra por la acción del haz incidente.

iii. Principio de Funcionamiento

La técnica consiste esencialmente en hacer incidir en la muestra un haz de electrones, con suficiente energía para producir diferentes señales, que son recogidas mediante detectores. Dichos detectores proporcionan información acerca de la zona de interacción de dicho haz con los átomos.

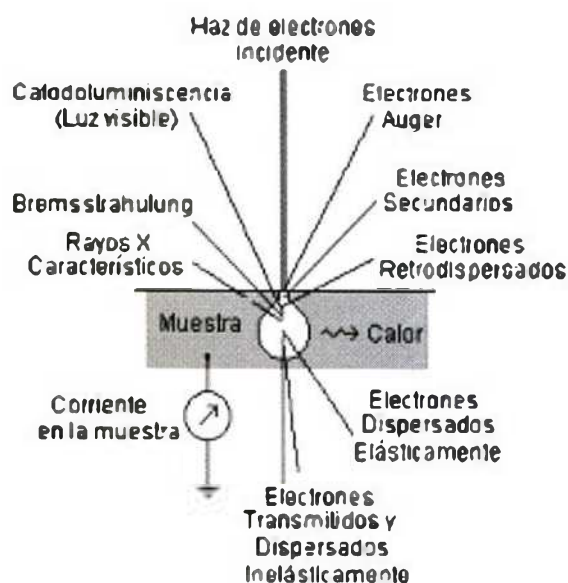


Fig.3/A. Señales

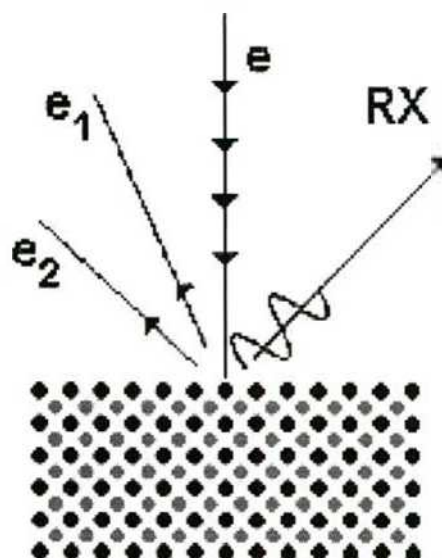


Fig.4/A. Bombardeo de haz de electrones

En la Fig.3/A, se observan algunas de las señales que se utilizan en diferentes técnicas, aunque no es habitual que un mismo microscopio esté equipado con los detectores necesarios para usar todas las señales. En la Fig.4/A, se puede observar el bombardeo de

un haz de electrones (e), con una energía superior a 40 keV, sobre una muestra representada por una red de átomos, y tres de las posibles señales, que se definen a continuación y que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra:

- **Electrones retrodispersados (e_1):** son los electrones del haz primario que rebotan en la muestra. Proporcionan información acerca del número atómico medio de la zona bombardeada. La señal de retrodispersados proporciona una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio.
- **Electrones secundarios (e_2):** son los arrancados a los átomos de la muestra por la acción del bombardeo de electrones del haz primario, su energía es de varias decenas de eV. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. Se obtiene en un monitor una imagen de la muestra muy parecida a la visión del ojo humano, debido a la gran profundidad de foco de esta señal.
- **Rayos X (RX):** son característicos del átomo que los ha producido. La señal de rayos X proporciona espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra, es decir un análisis químico cualitativo y cuantitativo de la composición de la muestra.

La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados y de los secundarios es altamente sensible al ángulo de impacto del haz contra la superficie de la muestra. La corriente de electrones emitidos es captada y amplificada. Las variaciones en la tensión de la señal resultante, cuando la sonda está barriendo sobre la superficie de la muestra, son usadas para cambiar el brillo de la luz producida en el tubo catódico. El movimiento de la luz en el tubo es igual al movimiento del haz de electrones, es decir, ambos están sincronizados para ver la imagen en tiempo real.

iv. Preparación de las muestras

La preparación de muestras es la primer tarea a realizar y es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos, (la muestra debe estar seca) y debe también ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se

cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se la recubre de una capa de algún material conductor, como por ejemplo, carbono u oro. Este recubrimiento debe ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

v. Aplicaciones

Un examen mediante microscopía electrónica de barrido puede arrojar información acerca de:

- Topografía: La textura y detalles de la superficie de un objeto, así como la relación directa de dichos detalles con las propiedades del material (dureza, reflectividad, etc.).
- Morfología: La forma y tamaño de las partículas que constituyen el material, así como la relación directa de dichas estructuras con las propiedades del mismo (ductilidad, tensiones, reactividad, dureza, rugosidad, porosidad, microfisuras, etc.).
- Composición: Los elementos y compuestos de los que el objeto está constituido, así como las cantidades de ellos, y la relación directa de esta composición con las propiedades del material (punto de fusión, reactividad, dureza, etc.).
- Información Cristalográfica: Cómo están los átomos ordenados en el objeto, así como la relación directa de ese ordenamiento con las propiedades del material (conductividad, propiedades eléctricas, tensiones, etc.).

b. Difracción de Rayos X (XRD) [154-156]

i. Introducción

La técnica de difracción de rayos X es muy utilizada en la caracterización de materiales cristalinos, como metales, intermetálicos, cerámicos, minerales, etc. Constituye una herramienta para el estudio del ordenamiento espacial de los átomos, en los sólidos en general. Ello se debe al hecho de que en los sólidos los átomos se ordenan en planos cristalinos, separados por distancias muy próximas a la longitud de la onda de rayos X, posibilitando así el fenómeno de difracción.

Los rayos X son una radiación electromagnética cuyo rango de energía se encuentra aproximadamente entre 1 keV y 1 MeV, es decir los rayos ultra violeta y los rayos γ . Como todas las radiaciones electromagnéticas, tienen una naturaleza dual, pueden ser interpretados como ondas o fotones.

La difracción se manifiesta en su naturaleza ondulatoria, mientras que la producción del espectro característico sólo puede ser interpretada en función de fotones.

Los rayos X fueron descubiertos por Roentgen en 1895 de forma accidental, al hacer incidir sobre una placa metálica electrones acelerados por un potencial de varios kV, dentro de un recipiente de vidrio al cuál se le había hecho vacío. Por el filamento (cátodo) circula corriente y los electrones son acelerados por un potencial V (kV) hacia el ánodo. El potencial y la corriente tienen controles independientes, pero lo que se mide no es la corriente que circula por el filamento, sino la corriente electrónica de emisión i (mA). Sólo puede conocerse la potencia que se está disipando en el tubo.

ii. Principio de Funcionamiento

Cuando los rayos X de una frecuencia dada golpean a un átomo, interactúan con sus electrones haciendo que vibren con la frecuencia del haz de los rayos X. Como los electrones se vuelven cargas eléctricas vibratorias, ellos retransmiten los rayos X sin cambio en la frecuencia. Estos rayos reflejados se alejan de los átomos en cualquier dirección. En otras palabras, los electrones de un átomo "dispersan" los haces de rayos X en todas direcciones. Cuando los átomos espaciados son golpeados por un haz de rayos X, la radiación dispersada sufre interferencia. En ciertas direcciones se producen interferencias constructivas y en otras

se producen interferencias destructivas. Por ejemplo, si un plano atómico simple es golpeado por un haz de rayos X paralelo, el haz sufre interferencia constructiva cuando el ángulo de incidencia iguala al ángulo de reflexión. Así en la Fig.5/A, los rayos marcados como a_1 al a_3 , representan un haz de rayos X paralelo. La línea AA muestra una onda de este haz, donde todos los rayos están en fase. La línea BB se traza perpendicular a los rayos reflejados por los átomos en una dirección tal, que el ángulo de incidencia iguala al ángulo de reflexión. Cuando BB queda a la misma distancia desde la onda frontal AA , cuando se mide a lo largo de cualquier rayo, todos los puntos sobre BB están en fase, y la dirección de los rayos reflejados es una dirección de interferencia constructiva.

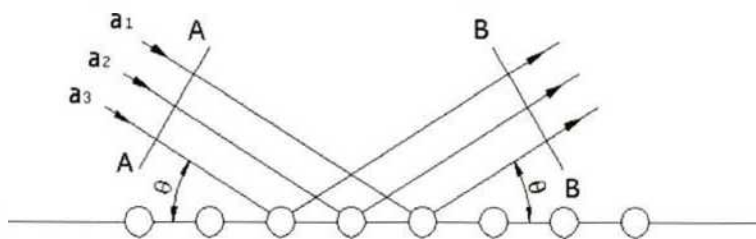


Fig.5/A. Un haz de rayos X es reflejado con interferencia constructiva cuando el ángulo de incidencia iguala al ángulo de reflexión

Ley de Bragg

La discusión anterior no depende de la frecuencia de radiación. Sin embargo, cuando los rayos X son reflejados, no desde una formación de átomos dispuestos en un plano solitario, sino desde átomos sobre ciertos números de planos paralelos espaciados igualmente, tal como existen en los cristales, en ese caso la interferencia constructiva sólo puede ocurrir bajo condiciones de restricción elevadas. La ley que gobierna este último caso se conoce como ley de Bragg.

Cuando los rayos X golpean un cristal, el haz es reflejado no sólo por los átomos de la capa superficial, sino también por los átomos bajo la superficie, hasta una profundidad considerable. La Fig.6/A muestra un haz de rayos X que está siendo reflectado simultáneamente desde dos planos reticulares paralelos. En un caso real, el haz sería reflectado no justamente desde dos planos reticulares, sino desde un gran número de planos paralelos. La distancia entre planos está representada por d en la Figura. Para cumplir la condición de Bragg la distancia mpn debe ser igual a λ o 2λ o 3λ o $n\lambda$ donde λ es la longitud

de onda de los rayos X y n un número arbitrario. Un examen de la Fig.4/A muestra que ambas distancias mp y pn son iguales a $d \sin \theta$.

La distancia mpn es, por consiguiente, $2d \sin \theta$, quedando la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{ec. (1/A)}$$

donde θ es el ángulo de incidencia o reflexión del haz de rayos X.

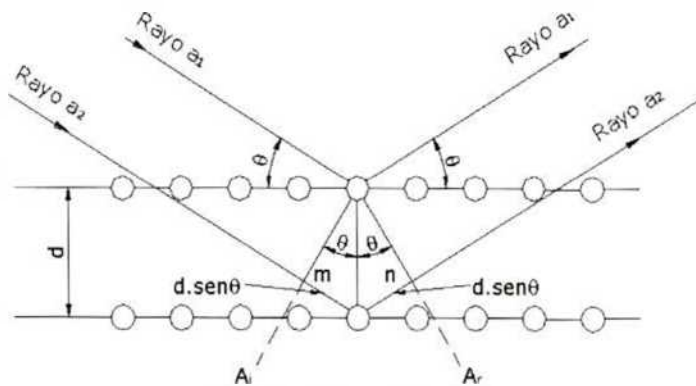


Fig.6/A. Ley de Bragg

Cuando se satisface esta relación, estarán en fase los rayos reflejados a_1 y a_2 y resultará una interferencia constructiva. Asimismo, los ángulos a los cuales ocurre interferencia constructiva cuando un delgado haz de rayos X golpea un cristal no distorsionado son definidos en forma muy aguda, porque las reflexiones se originan sobre muchos miles de planos reticulares paralelos. Bajo esta condición, aún una pequeña desviación del ángulo θ satisfaciendo la relación anterior, ocasiona interferencia destructiva de los rayos reflejados. Como consecuencia, el haz reflejado deja el cristal como un estrecho haz luminoso capaz de producir imágenes agudas de la fuente sobre una placa fotográfica.

iii. Diagrama de difracción

El diagrama de difracción es la representación gráfica de los datos que se obtienen mediante difracción de rayos X (Fig.7/A).

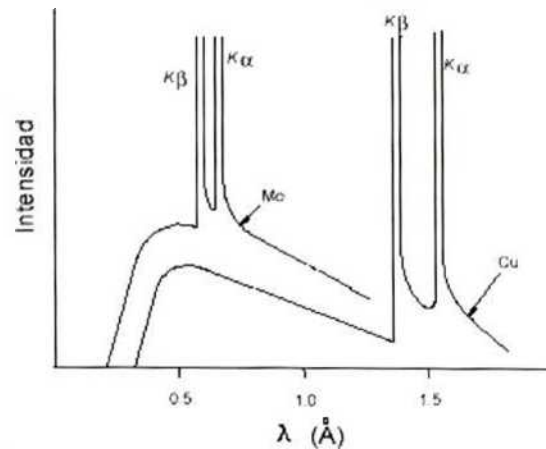


Fig.7/A. Diagrama de difracción para blancos de Molibdeno y Cobre

En la ordenada de la gráfica se representa la intensidad y, en la abscisa, el ángulo de difracción (2θ) o la longitud de onda.

Los picos que se observan son muy agudos y se llaman líneas características, y la radiación X es designada radiación característica. Estas líneas agudas son producidas por electrones expulsados de la capa K de un átomo, luego los electrones de la capa L caen en cascada a las vacancias en esta capa K. La energía emitida en este proceso corresponde a las llamadas líneas K α y K β . Si en el blanco se encuentran presentes varios metales, cada uno emitirá una radiación en forma independiente. Esta propiedad se puede utilizar para determinar cualitativamente qué elementos están presentes en una aleación haciéndola el blanco en un tubo de rayos X, y luego explorando todas las longitudes de onda emitidas por este blanco. Los blancos típicos son: Cr, Fe, Cu y Mo.

Toda información posible de obtener de un diagrama de difracción proviene de tres características de los picos que se observan: Posición, Ancho e Intensidad.

iv. Difractómetro

Los componentes principales del difractómetro son los siguientes:

1. Generador de rayos X

Los nuevos generadores de rayos X trabajan a alta frecuencia con transformadores de núcleo cerámico, disminuyendo notoriamente su tamaño. El kilovoltaje tiene un rango de 10-60 keV y el miliamperaje de 10-60 mA.

2. Goniómetro

Su diseño está basado en una característica geométrica que permite usar un área irradiada apreciable, combinada con una pequeña zona de detección.

En él existen dos ranuras cambiables. Una es la de la divergencia (habitualmente 1°), (define la divergencia del haz incidente) y la otra es la de recepción (0.1 o 0.2 mm) (define con mayor precisión el área de medición). El radio del goniómetro es, por lo general, 170 mm.

3. Electrónica de detección

Está compuesta por un detector proporcional, un amplificador y un discriminador. El difractómetro fue creado a partir del invento del contador *geiger*. De esta forma, las intensidades pudieron ser medidas sin necesidad de una película fotográfica.

Hoy en día se trabaja con detectores proporcionales, en los que la altura es proporcional a la energía del fotón incidente. Así se inicia la cadena de detección. Luego el pulso es amplificado, pasa por un discriminador, que define el rango de alturas de pulso que serán admitidos en función de la energía de la radiación, y finalmente es grabado en la computadora.

Este proceso se produce numerosas veces por segundo, en función del número de fotones difractados que lleguen al detector en ese lapso. Por tanto, la intensidad se mide en pulsos o cuentas por segundo.

4. Controlador

Controla tanto al goniómetro como a la electrónica de detección, y es a su vez controlado por la computadora. Las intensidades son recogidas por el controlador que las deriva luego a la computadora, junto con las posiciones angulares, para que sean procesadas.

5. Computadora y software

La característica esencial del equipo radica en que combina una parte mecánica, el goniómetro, con tres partes electrónicas, permitiendo la detección y grabado de las intensidades en función del ángulo, con mayor rapidez y eficiencia que las técnicas fotográficas.

v. Aplicaciones

La aplicación fundamental de la difracción de Rayos X, es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina.

Clasificando según la característica de los picos del diagrama de difracción, las posibles aplicaciones de esta técnica, y con objeto de resaltar de donde proviene la información en la difracción de rayos X, se obtendría:

Posición: identificación de compuestos cristalinos, medición de macro tensiones residuales, medición de parámetros de red.

Ancho: caracterización del estado de la estructura cristalina

Intensidad: determinación cuantitativa de compuestos cristalinos, medición de textura cristalográfica

En el caso de los materiales nitrurados, la difracción de rayos X ha sido empleada como una herramienta de gran utilidad en la determinación de las estructuras cristalinas, identificación de nitruros y su cuantificación. El conocimiento de las estructuras cristalinas es un requisito para el entendimiento de los fenómenos, como dureza, resistencia a la corrosión, desgaste y otras. Cuando un material es sometido a un análisis de difracción de rayos X, el difractograma resultante, representado por las líneas de difracción, es función de la estructura cristalina del material. La forma y/o tamaño de la celda unitaria del material determinan las posiciones (ángulos 2θ) en que aparecen las líneas de difracción. El arreglo de los átomos en esa celda unitaria indica la intensidad relativa de esas líneas.

Si la estructura cristalina define el patrón de difracción del material, es posible deducir la estructura cristalina a partir del mismo. Este es un concepto fundamental en la determinación de estructuras cristalinas, a partir de la difracción de rayos X. Si bien es posible calcular directamente, dentro de un margen de error razonable, el patrón de difracción de un material a partir de los datos de su estructura cristalina, el camino inverso no verifica tan fácilmente. Todavía no hay metodologías lo suficientemente desarrolladas como para el cálculo directo de la estructura cristalina del material, a partir de su patrón de difracción.

La metodología empleada para llegar a la estructura cristalina del material está compuesta por tres etapas: a) deducción de la forma y tamaño de la celda unitaria a partir de los ángulos 2θ de los picos o líneas de difracción (esta etapa es llamada indexación del patrón), b) cálculo del número de átomos por celda unitaria a partir del tamaño, forma de la celda unitaria, de la composición química y de la densidad del material; c) posicionamiento de los átomos en la celda unitaria a partir de las intensidades relativas de los picos o líneas de difracción.

Asimismo, la determinación cuantitativa de fases por XRD, es uno de los métodos principales de análisis utilizado.

c. Microanálisis (EPMA) [157,158]

i. Introducción

Esta técnica fue desarrollada por R. Castaing en su tesis de doctorado (Paris, 1950). Su uso comercial comenzó en los años 60, y ha llegado a ser una herramienta analítica estándar.

El microanálisis de rayos X con sonda de electrones (Electron Probe Microanalysis, EPMA), es un método analítico instrumental esencialmente no destructivo, que permite determinar la composición química de una sustancia sólida, en áreas muy pequeñas de la superficie (del orden de unos pocos micrones), sin necesidad de alterar el estado original del material a analizar (molerlo y/o disolverlo). Tiene una sensibilidad del nivel de ppm y es el método de microanálisis disponible más preciso.

Mediante esta técnica puede ser analizado todo material natural o artificial que se encuentre en estado sólido, que sea factible de ser pulido y que no se descomponga bajo condiciones de vacío (10^{-3} Pa): minerales, metales, aceros, aleaciones, vidrios, cerámicas, polvos de fundición, etc. Todos los elementos desde el Berilio ($Z=4$) hasta el Uranio ($Z=92$) pueden analizarse cuantitativamente.

También es posible determinar el espesor y la composición elemental de capas con espesores variables entre los nm y los mm en materiales estratificados.

Una de las ventajas más importantes de esta técnica es que la interpretación de sus resultados es fácil y directa.

ii. Equipo

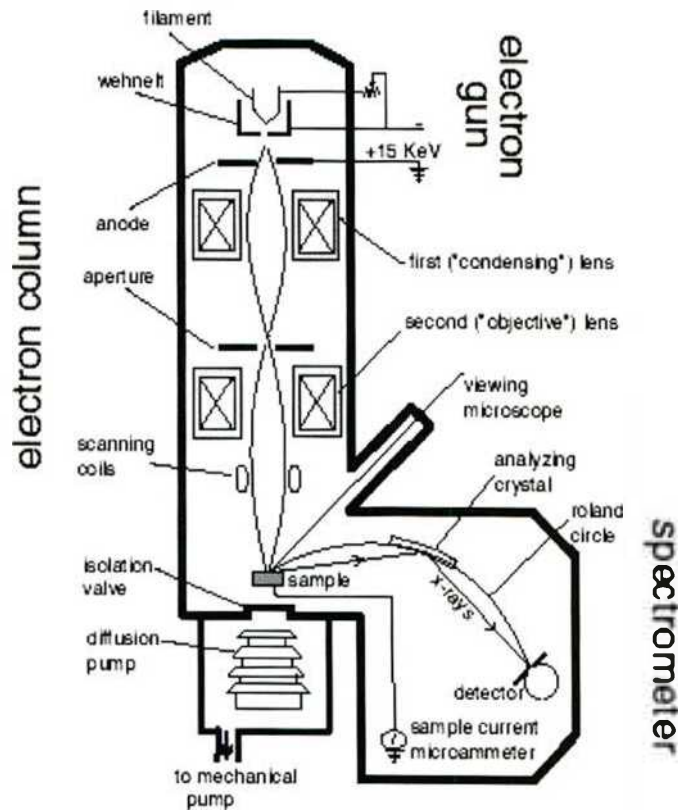


Fig.8/A. Esquema de un equipo de EPMA con WDS

El equipo EPMA (Fig.8/A) posee un conjunto de elementos de microscopía que permite el estudio simultáneo de rayos X (WDS y EDS), SEM y BSE además de una sofisticada óptica de luz visible. Permite una inspección muy flexible de la muestra, con ampliificaciones de la imagen que varían entre 40X y 400000X.

iii. Principio de funcionamiento

El EPMA emplea un haz de electrones focalizado, altamente energético (1-50 KeV), para generar rayos X característicos de cada componente de la muestra, sobre volúmenes de 3 μm en adelante. Los electrones termo-iónicos de baja energía son producidos por un filamento de tungsteno y acelerados por una placa ánodo polarizada positivamente hasta 10-30 keV. El ánodo tiene un orificio en el centro por el que pasan los electrones, que son colimados y focalizados mediante una serie de lentes magnéticas y aperturas. Los rayos X resultantes de la interacción del haz con la muestra son difractados por cristales (*analyzing*

crystals) (TAP, PET, LIF) y contados utilizando el flujo de gas y detectores proporcionales sellados.

Como las longitudes de onda de los rayos X son características del componente elemental que los emite, la composición de la muestra puede ser fácilmente identificada, realizando un estudio del espectro mediante WDS o mediante un detector de estado sólido o EDS. La intensidad de los rayos X de los materiales desconocidos se comparan con las de estándares (composición conocida), corrigiendo los efectos de absorción y fluorescencia en la muestra. Este microanálisis está diseñado específicamente para detectar y medir rayos X característicos. La corriente de haz de electrones empleada está comprendida en un rango de 10 a 200 nA, aproximadamente mil veces mayor que en el SEM. Estas altas corrientes de haz producen más rayos X y mejoran los límites de detección y la precisión del análisis resultante. La posición de la muestra en la que se va a realizar el microanálisis es seleccionada mediante un microscopio óptico, que permite posicionar con una precisión de 1 μm , lo que no es posible de realizar con un SEM. Los datos resultantes indican información química cuantitativa. Las variaciones en la composición química dentro del material pueden ser fácilmente determinadas.

iv. Tipos de análisis que se pueden efectuar

Cualitativos puntuales, lineales y superficiales: Permiten determinar los elementos presentes en una fase, analizar sus variaciones en una y dos direcciones, establecer relaciones de elementos entre sí, afinidad de un elemento por una o más fases, variaciones en el contenido de un elemento dentro de una misma fase, etc.

Cuantitativos puntuales: Permiten establecer la concentración de los distintos elementos presentes en una fase y analizar sus variaciones en una y dos direcciones.

Algunas de las aplicaciones de esta técnica son:

- Determinación de la química mineral y de los vidrios naturales, siendo las aplicaciones más significativas: clasificación de rocas, identificación de procesos de alteración y nacimiento de yacimientos minerales, establecer las condiciones de formación de rocas, etc.
- Identificación y estudio de variaciones en la composición de los minerales.

- Identificación de fases minerales raras y/o nuevas.
- Identificación de fases cristalinas sintéticas (aplicaciones en metalurgia, ciencia de materiales, estudios del patrimonio histórico-artístico y su degradación, etc.).
- Caracterización de fases microestructurales presentes en aleaciones, metales, aceros, cerámicas, etc.
- Caracterización de la estequiometría y espesor de las capas más superficiales, obtenidas mediante diversas técnicas de fabricación (deposición electrolítica, CVD, etc.).
- Estudio de difusión de elementos.
- Caracterización de fases metálicas y carburos presentes en recubrimientos obtenidos por proyección térmica.
- Medida de parámetros físicos relacionados con la interacción de los electrones con sólidos.

Esta técnica es aplicable en diversas ramas de la ciencia: mineralogía, petrología, geoquímica, metalurgia física y nuclear, ciencias de materiales (cristales, superconductores, cementos, etc.), microelectrónica, bioquímica, odontología, etc..

d. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) [159-163]

i. Introducción

Desde la invención del microscopio óptico en el año 1660 por R. Hooke, este instrumento ha ido cambiando a lo largo de los años, sin embargo, el principio básico de luz focalizada mediante lentes es el mismo. Este método presenta problemas para observar objetos muy pequeños, ya que su máxima resolución es limitada por la apertura angular del objetivo de la lente y la amplitud de onda de la luz.

En la década de 1930, los microscopios electrónicos fueron desarrollados utilizando en vez de luz, un haz de electrones, focalizados por medio de espiras eléctricas. El poder de magnificación es altamente mayor, ya que las longitudes de onda de estas partículas son mucho menores a las de la luz. Una resolución teórica límite de 4nm podría obtenerse. Sin embargo, estos microscopios no pudieron alcanzar la escala atómica.

Con los grandes avances en otras técnicas analíticas producidas desde 1930, fue posible desarrollar un microscopio capaz de alcanzar niveles atómicos. El mayor avance científico al respecto ocurrió en 1982 cuando G.Binnig y H. Rohrer crearon el Scanning Tunnelling Microscope (STM). En esta técnica, se mueve una punta fina y aguda sobre la superficie de la muestra. Se aplica una diferencia de potencial entre la punta y la muestra, y se mide la pequeña corriente (tunnelling current) que fluye a través del espacio. Con la variación de esta corriente durante su paso a través de la superficie observada, y si el proceso se repite a lo largo del ancho de la muestra, se obtiene un mapa tridimensional de la superficie.

Los materiales que pueden ser observados en el STM están limitados por su capacidad conductora, ya que debe circular una corriente y ser medida. Con el fin de observar materiales aislantes, como polímeros, cerámicos, vidrios, especies biológicas, etc., fue creado en 1986 por G. Binnig el microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy, AFM).

ii. Microscopio

En la Fig.9/A se muestra el esquema de un microscopio de fuerza atómica (AFM).

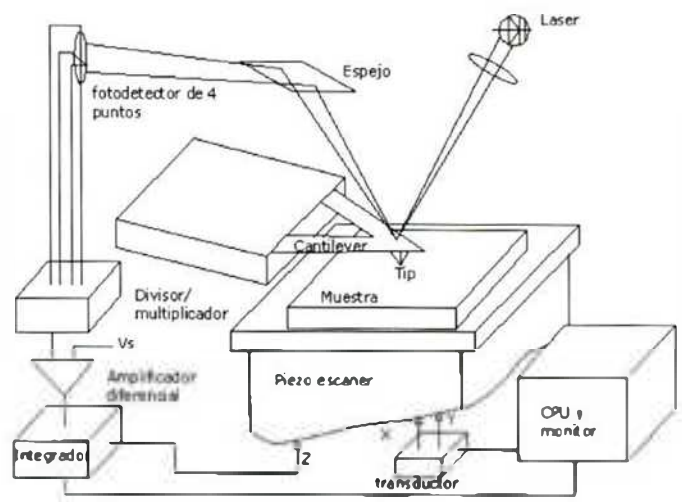


Fig.9/A. Microscopio de fuerza atómica

iii. Principio de funcionamiento

El AFM sondea la superficie de una muestra con una punta aguda y piramidal, generalmente de Si o Si_3N_4 , que está ubicada en un soporte flexible con un extremo libre (*cantilever*). Al aproximar esta punta a la superficie de la muestra, las fuerzas interatómicas actuantes producen deflexiones en el soporte, que dependen de la separación entre los átomos de la superficie y los de la punta, y las fuerzas de Van der Waals actuantes entre ellos.

En la parte posterior del *cantilever* se refleja un rayo láser, que luego incide en un fotodetector sensible de posición (Fig.10/A). Al moverse la punta y el soporte flexible por acción del movimiento sobre la superficie de la muestra, se modifica el ángulo de incidencia del rayo láser y por lo tanto también varía la intensidad medida en el detector. Esta señal es usada como entrada en el circuito de realimentación que compara el movimiento detectado con los valores preestablecidos y es traducida en valores de altura relativa de la superficie.

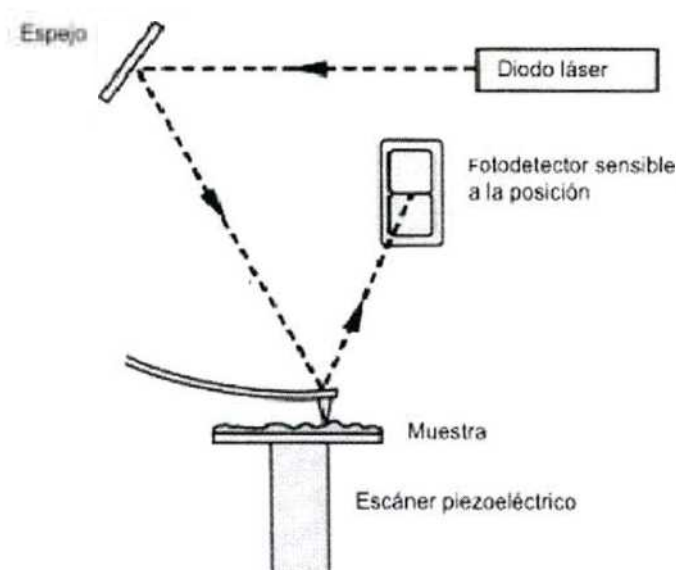


Fig.10/A. Sistema de detección

Una imagen topográfica de la muestra se obtiene moviendo la punta aguda en la proximidad de la superficie y, al mismo tiempo, midiendo la fuerza de interacción entre la punta y la superficie. Este movimiento se obtiene por una unidad de traslación piezoeléctrica, comandada por el circuito electrónico de realimentación. Por medio de este circuito, el sistema de posicionamiento puede mantener el sensor a una distancia fija de la superficie, o

mantener constante la deflexión del soporte mientras se barre la superficie de la muestra. Las imágenes se generan y se presentan por medio de una computadora.

iv. Modos de operación

Según las fuerzas que actúan entre la punta y la muestra, se pueden distinguir varios modos de operación (Fig.11/A).

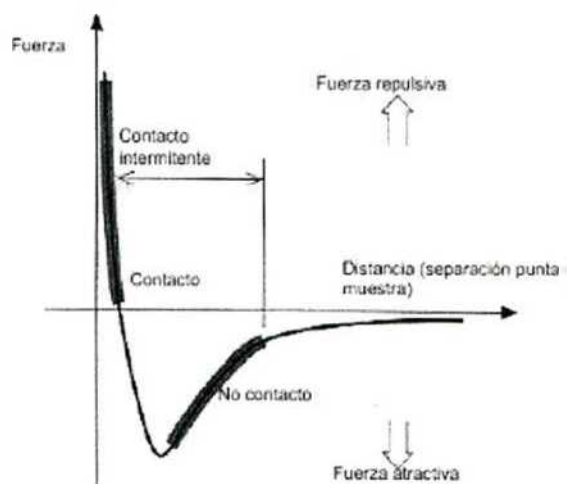


Fig.11/A. Curva que representa la fuerza interatómica según la distancia

Modo contacto: en este caso, también llamado modo repulsivo, la superficie de la muestra y la punta sobre el soporte flexible están en contacto entre sí. Mientras la punta recorre la superficie, la deflexión del *cantilever* se mantiene constante. Para esto, al cambiar la topografía de la muestra, la altura (eje z) del escáner debe también variar, ya que la deflexión depende de las fuerzas actuantes. Usando el sistema de realimentación, y asumiendo que el movimiento en el eje z del escáner corresponde a la topografía de la muestra, se obtiene una imagen de la misma.

Modo no contacto: en este modo de operación, se hace oscilar el *cantilever* a una frecuencia constante, cercana a la de resonancia, con una amplitud de unos pocos nanómetros. La frecuencia de resonancia del *cantilever* disminuye por la acción de las fuerzas de Van der Waal, que son mayores cuanto menor es la distancia punta-muestra. A medida que disminuye la frecuencia, también lo hace la amplitud. A través del sistema de realimentación se mantiene constante la amplitud de oscilación, para lo cual debe mantener constante la

frecuencia y por lo tanto debe modificarse la altura del escáner. Este movimiento del escáner es el que se traduce como una imagen topográfica de la muestra.

Modo contacto intermitente: se hace oscilar el *cantilever* cerca de su modo de resonancia (en el caso de un medio líquido es menor a ésta), con una amplitud mucho mayor al modo de no-contacto. Debido a la deflexión del *cantilever* existe contacto entre la punta y la muestra durante breves periodos en cada ciclo de oscilación. Cuando la punta se aproxima a la muestra, la interacción modifica la amplitud de la frecuencia de resonancia y el ángulo de fase de la oscilación del *cantilever*. Durante el barrido de la superficie, la amplitud de la oscilación debe mantenerse constante, ajustando la posición relativa entre la punta y la muestra. Para esto, el escáner debe variar su altura, y esto es interpretado como una imagen topográfica de la superficie.

Modo *lift*: en este caso, la distancia punta-muestra no es afectada por la topografía, ya que la imagen se construye a partir de los cambios en fuerzas de largo alcance, como fuerzas magnéticas o electrostáticas.

v. Aplicaciones

La técnica de Microscopía de Fuerza Atómica permite obtener imágenes de las superficies con resoluciones menores a 30 Å. Permite determinar parámetros de rugosidad, tamaño de grano, observar microhuecos, defectos y agrupamientos de átomos. Además se pueden graficar perfiles de las superficies e imágenes tridimensionales. Se utiliza para observar un amplio rango de materiales, incluyendo semiconductores, muestras biológicas, materiales de alta resistividad, aislantes, sin necesidad de recubrirlos.

d. Perfilometría [164-167]

i. Introducción

Tanto en aplicaciones industriales como en la vida cotidiana, el grado de rugosidad de las superficies es importante, en ocasiones es deseable tener rugosidad “alta” y en otras esto se torna indeseable. En algunos casos, se busca que la superficie del producto terminado

presente un mínimo de rugosidad, ya que esto le da brillo, mejor apariencia y disminuye la fricción de la superficie al estar en contacto con otra, reduciendo el fenómeno del desgaste y la corrosión o erosión de dichos materiales. La rugosidad tiene influencia también sobre la lubricación y la resistencia a la fatiga.

Por otra parte, la fricción entre dos superficies es lo que permite sujetar un objeto sin que este se resbale (neumático-suelo). En ocasiones se busca maximizar el área superficial, lo que se consigue aumentando la rugosidad, como es el caso de los catalizadores, cuya eficiencia es mejor mientras mayor sea la superficie de contacto con los reactivos.

Una superficie perfecta es una abstracción matemática ya que cualquier superficie real por perfecta que parezca presenta irregularidades que se originan durante el proceso de fabricación. Las irregularidades mayores (macrogeométricas) son errores de forma asociados con la variación de tamaño de una pieza, paralelismo entre superficies y planitud de una superficie o conicidad, redondez y cilindridad, y que puede medirse con instrumentos convencionales. Las irregularidades menores (microgeométricas) son la ondulación y la rugosidad. Por tanto, la rugosidad es una medida de las variaciones micrométricas en la superficie.

En el pasado, el método práctico para medir la rugosidad consistía en comparar el objeto en estudio visualmente y mediante el tacto, contra muestras con diferentes acabados superficiales. La desventaja de la comparación visual y táctil es que la decisión es subjetiva, difícilmente dos personas estarán de acuerdo en qué superficies son aceptables y cuáles no, sobre todo si uno es comprador y el otro proveedor. Afortunadamente, el avance de la industria electrónica durante los últimos años ha hecho posible contar con rugosímetros electrónicos y digitales fáciles de operar, portátiles, económicos, inmunes a las condiciones ambientales adversas de un taller y que proporcionan con rapidez datos, incluso de registro, e impresión de estos.

ii. Terminología

La rugosidad superficial es el conjunto de irregularidades de la superficie real, definidas convencionalmente en una sección donde los errores de forma y las ondulaciones han sido eliminados. Según la Norma UNE 82-315 / 86:

Superficie real: superficie que limita el cuerpo y lo separa del medio que lo rodea (Fig.12/A).

Superficie geométrica: superficie ideal cuya forma está especificada por el dibujo y/o todo documento técnico (Fig.12/A).

Superficie de referencia: superficie a partir de la cual se determinan los parámetros de rugosidad. Tiene la forma de la superficie geométrica. Se puede calcular por el método de mínimos cuadrados.

Perfil real: es la intersección de la superficie real con un plano normal (Fig.12/A).

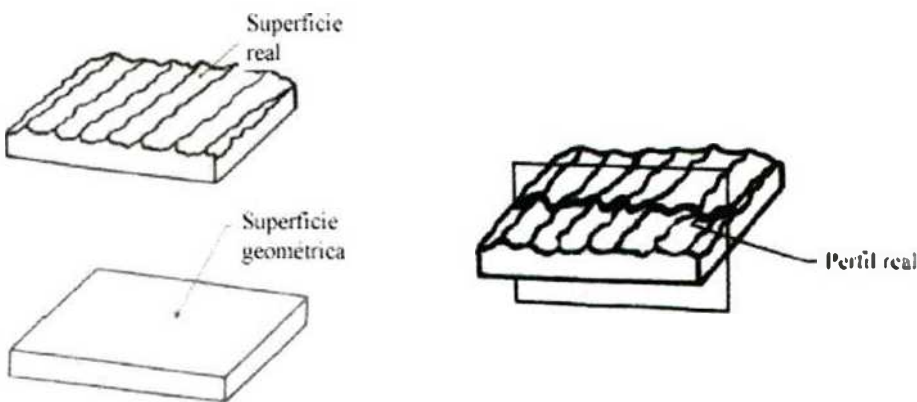


Fig. 12/A. Superficie real, superficie geométrica y perfil real.

Longitud básica (l): Longitud de la línea de referencia utilizada para separar las irregularidades que forman la rugosidad superficial (Fig.13/A)

Longitud de evaluación (ln): Longitud utilizada para determinar los valores de los parámetros de rugosidad superficial (Fig.13/A)

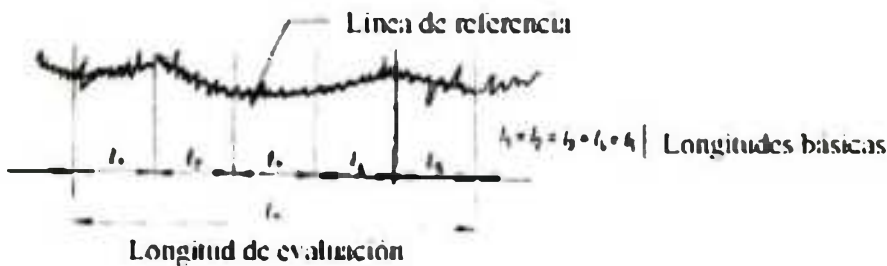


Fig.13/A. Longitud básica y de evaluación

Línea media de los mínimos cuadrados. Línea de referencia cuya forma es la del perfil geométrico. Divide el perfil de modo que, en el interior de la longitud básica, la suma de los cuadrados de las desviaciones a partir de esta línea es mínima (Fig.14/8).

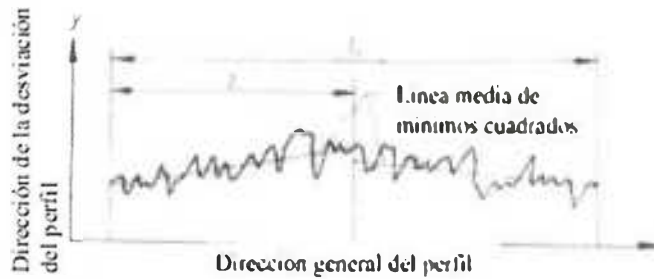


Fig.14/A. Línea media de los mínimos cuadrados

Línea media aritmética (o línea central). Línea de referencia con la forma del perfil geométrico, paralela a la dirección general del perfil en el interior de la longitud básica. Divide el perfil de modo que la suma de áreas comprendidas entre ella y el perfil es igual en la parte superior e inferior (Fig.15/A).

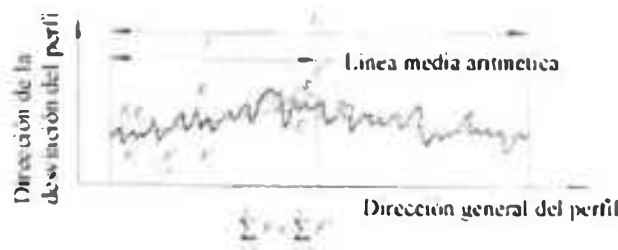


Fig.15/A. Línea central

Cresta local del perfil: es la parte del perfil comprendida entre dos mínimos adyacentes del perfil (Fig.16/A).

Valle local del perfil. Parte del perfil comprendida entre dos máximos adyacentes del perfil (Fig.17/A).



Fig.16/A. Cresta local del perfil



Fig.17/A. Valle local del perfil

Cresta del perfil. Parte del perfil dirigida hacia el exterior del cuerpo uniendo dos intersecciones consecutivas del perfil con la línea media (Fig.18/A).

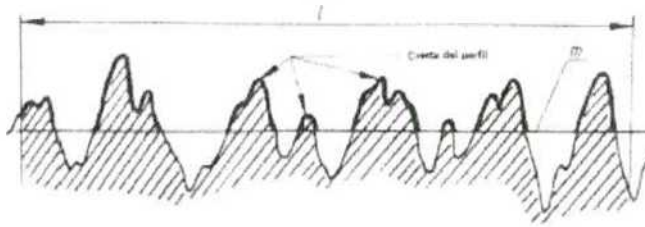


Fig.18/A. Cresta del perfil

Valle del perfil. Parte del perfil dirigida hacia el interior del cuerpo uniendo dos intersecciones consecutivas del perfil con la línea media (Fig.19/A).

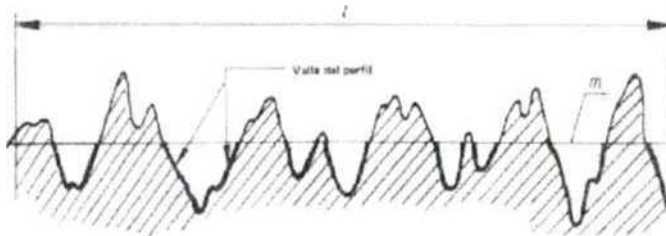


Fig.19/A. Valle del perfil

iii. Parámetros de rugosidad

Existen una gran cantidad de parámetros, los cuales hacen referencia a la rugosidad respecto a la dirección de las alturas, a la dirección transversal o a la forma de las irregularidades, de los cuales señalamos algunos a continuación:

1. Respecto a la dirección de las alturas

Altura de una cresta del perfil (y_p): Distancia entre la línea media y el punto más alto de una cresta (Fig.20/A).

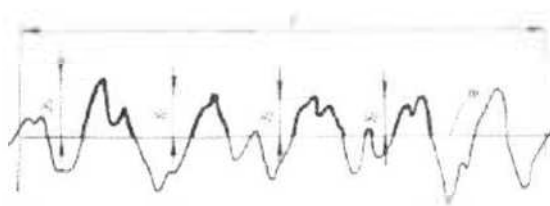


Fig.20/A. Altura de una cresta del perfil

Profundidad de un valle del perfil (yy): Distancia entre la línea media y el punto más bajo de un valle (Fig.21/A).

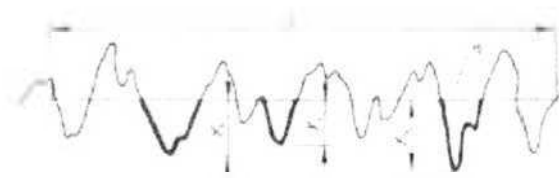


Fig.21/A. Profundidad de un valle del perfil

Altura de una irregularidad del perfil: Suma de la altura de una cresta y de la profundidad de un valle adyacente (Fig.22/A).

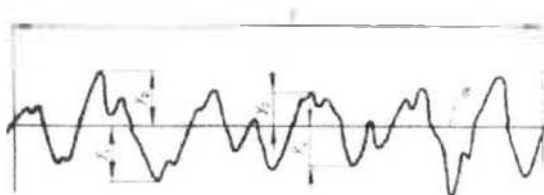


Fig.22/A. Altura de una irregularidad del perfil

Altura máxima de una cresta (R_p): Distancia del punto más alto del perfil a la línea media, dentro de l (Fig.23/A).

Profundidad máxima de un valle (R_m): Distancia del punto más bajo del perfil a la línea media, dentro de l (Fig.23/A).

Altura máxima del perfil (R_{max}): Máxima distancia entre la cresta más alta (R_p) y el valle más bajo (R_m). La norma DIN 4768 lo denomina R_{mD} (Fig.23/A). Definida en este trabajo como H_{p-v} (máxima altura entre pico – valle)

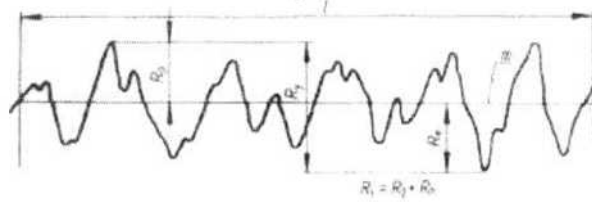


Fig.23/A. Rp, Rm y Rmax

Altura media de las irregularidades del perfil (Rc): es la suma de los valores medios de las alturas de las crestas y de las profundidades de los valles, dentro de la longitud básica [ec. (2/A)].

$$R_c = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_{pi}| + \sum_{i=1}^n |Y_{vi}|}{n} \quad \text{ec. (2/A)}$$

donde: Y_{pi} es la altura de la i ésima cresta más alta, Y_{vi} es la profundidad del i ésimo valle más bajo y n es el número de cresta y de valles del perfil.

Altura de diez puntos (RzD), según la norma DIN 4768: Para la obtención de este parámetro se divide la longitud de muestreo en cinco partes, se calcula el promedio de las cinco mayores distancias entre los picos más altos y los valles más bajos [ec. (3/A), Fig.24/A].

$$RzD = \frac{|Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3} + Y_{p4} + Y_{p5}| + |Y_{v1} + Y_{v2} + Y_{v3} + Y_{v4} + Y_{v5}|}{5} \quad \text{ec.(3/A)}$$

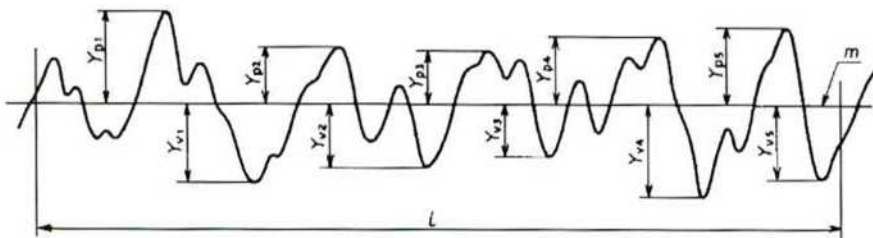


Fig.24/A. RzD

Desviación media aritmética del perfil (Ra): es la media aritmética de los valores absolutos de las desviaciones del perfil, en los límites de la longitud básica (l) (Fig.25/A).

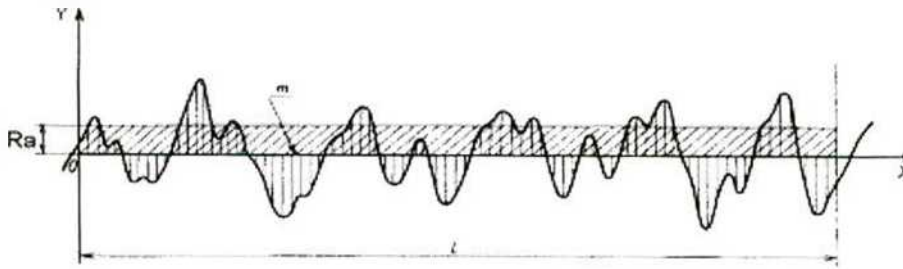


Fig.25/A. Desviación media aritmética del perfil

Es decir, su valor es el de la integral del valor absoluto del perfil de rugosidad en altura sobre toda la longitud básica (l):

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| \cdot dx \quad \text{ec. (4/A)}$$

Es el parámetro más usado en medidas finales de superficies. El inconveniente que tiene es que no proporciona información sobre la historia de la superficie, y puede llegar a dar el mismo valor para materiales que se comportan de forma muy distinta.

2. Respecto a la dirección transversal

Paso de las irregularidades del perfil. Longitud de la línea media que contiene una cresta y un valle consecutivo (Fig.26/A).

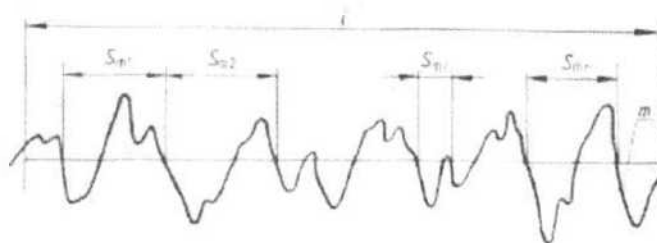


Fig.26/A. Paso de las irregularidades del perfil

Paso medio de las irregularidades del perfil.

$$S_m = \frac{1}{n} \sum S_{mi} \quad \text{ec. (5/A)}$$

Paso de las crestas locales del perfil. Longitud de una sección de la línea media delimitada por la proyección sobre esta línea de los dos puntos más altos de las crestas locales adyacentes del perfil (Fig.27/A).

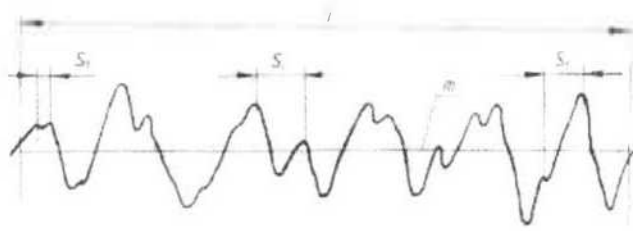


Fig.27/A. Paso de las crestas locales del perfil

Paso medio de las crestas del perfil.

$$S = \frac{l}{n} \sum S_i \quad \text{ec. (6/A)}$$

Longitud desarrollada del perfil (L_0). Longitud que se obtendría al desarrollar el perfil en línea recta (Fig.28/A).

Relación de longitud del perfil (l_r). relación entre la longitud desarrollada y la longitud básica (Fig.29/A).

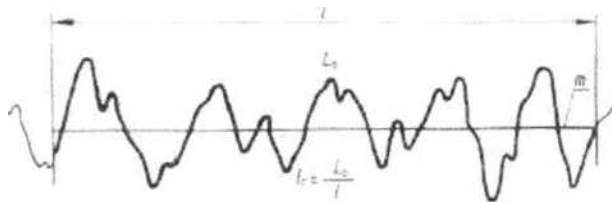


Fig.28/A. L_0 y l_r

Densidad de las crestas del perfil, D . N° de crestas por unidad de longitud.

$$D = \frac{l}{S_m} \quad \text{ec. (7/A)}$$

3. Respecto a la forma de las irregularidades

Longitud portante del perfil (μ_p): Suma de las longitudes de segmentos obtenidos cortando las crestas por una línea paralela a la línea media, dentro de la longitud básica, por un nivel de corte dado (Fig.29/A).

$$\mu_p = b_1 + b_2 + b_3 + \dots + b_n \quad \text{ec. (8/A)}$$

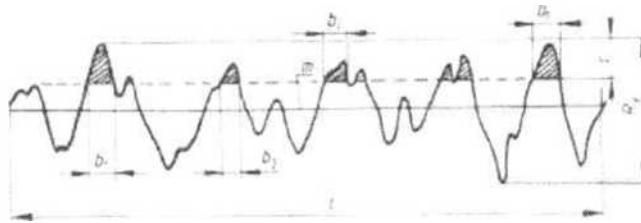


Fig.29/A. Longitud portante del perfil

Tasa de longitud portante (t_p): Relación de la longitud portante a la longitud básica

$$t_p = \frac{\mu_p}{L} \quad \text{ec. (9/A)}$$

Curva de la tasa de longitud portante del perfil: es el gráfico que representa la relación entre los valores de la tasa de longitud portante del perfil y el nivel de corte del perfil (Fig.30/A).

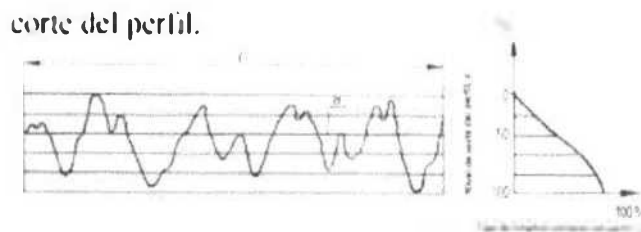


Fig.30/A. Curva de la tasa de longitud portante del perfil

Promedio de las desviaciones cuadráticas medias respecto a la altura media (R_q): es la desviación estándar de la distribución estadística de alturas. También se define como RMS.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |f(x)|^2 \cdot dx} \quad \text{ec. (10/A)}$$

iv. Rugosímetro o perfilómetro

En la Fig.31/A se muestra el perfilómetro empleado en la determinación de los parámetros de rugosidad en este trabajo.



Fig.31/A. Perfilómetro Hommelwerke Tester T1000

Existen varias clases de medidores de rugosidad, entre ellos:

Medidores visotáctiles: Elementos para evaluar la rugosidad por comparación visual y táctil con superficies de diferentes acabados, obtenidas por el mismo proceso de fabricación.

Rugosímetro de palpador mecánico: Instrumento para la medida de la rugosidad basado en la amplificación eléctrica de la señal generada por un palpador, que traduce las irregularidades del perfil de la sección de la pieza. Sus elementos principales son el palpador (inductivo, capacitivo o piezoeléctrico), el mecanismo de soporte y arrastre de éste, el amplificador electrónico, un calculador y un registrador (Fig.32/A).

Un parámetro muy importante en estos equipos es la forma y el radio de la punta, ya que ésta influye de forma importante en la resolución lateral de las mediciones. En cuanto a la resolución vertical, aunque ésta es generalmente menor que el radio de las puntas, no pueden detectarse con alta precisión valores de rugosidad menores a ese radio.

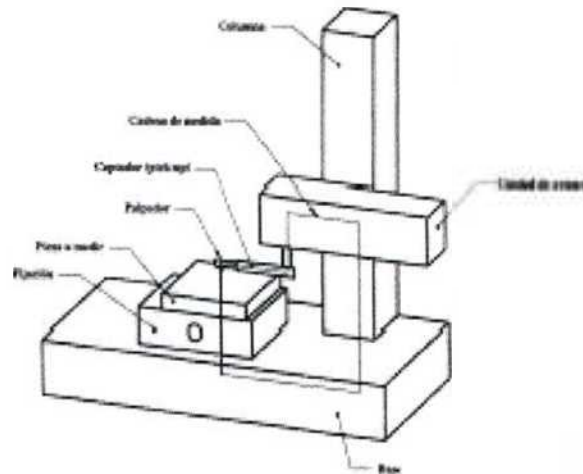


Fig.32/A. Configuración mecánica clásica

En el palpador inductivo, el desplazamiento de la aguja al describir las irregularidades del perfil modifica la longitud del entrehierro del circuito magnético, y con ello el flujo de campo magnético que lo atraviesa, generando una señal eléctrica.

En el palpador capacitivo, el desplazamiento vertical del palpador aproxima las dos láminas de un condensador, modificando su capacidad y con ella la señal eléctrica.

El patín mecánico describirá las ondulaciones de la superficie mientras la aguja recorra los picos y valles del perfil. Así, se separan mecánicamente ondulación y rugosidad que son simplemente desviaciones respecto de la superficie geométrica con distinta longitud de onda. Finalmente se realiza un filtrado eléctrico, es decir, la señal eléctrica procedente del palpador puede pasar a un filtro para eliminar las ondulaciones, esto es, disminuir la amplitud de sus componentes a partir de una longitud de onda λ (longitud de onda de corte).

Actualmente, los rugosímetros permiten calcular y tratar numerosos parámetros de rugosidad, compensar la forma de la pieza o programar la medida.

v. Método de medición

El método de medición de la rugosidad más popular en la actualidad, es el que se basa en un palpador de diamante con un radio de punta de 2,5 a 10 μm que recorre una pequeña longitud, denominada longitud de muestreo (l_e), sobre la superficie analizada. Los valores normalizados para esta longitud de muestreo son 0.08, 0.25, 0.8 y 2.5 mm. Aunque la intención es medir la rugosidad de toda la superficie, basta con revisar una pequeña longitud, ya que afortunadamente no hay una variación excesiva en una superficie del

mismo material y maquinada en su totalidad por las mismas herramientas, de modo que cualquier otra medición paralela realizada a alguna distancia de la primera dará un valor muy cercano al inicial; además, si se obtuviera en ambos casos un registro amplificado del perfil se observarían variaciones únicamente de detalle.

En los rugosímetros, la longitud de muestreo se varía por medio de filtros que modifican la frecuencia de respuesta del amplificador y, por lo tanto, la forma de onda del perfil para dar lo que se denomina valor de *cut-off* (longitud de muestreo equivalente).

En la práctica se utiliza la longitud de evaluación, la cual puede ser una, tres o cinco veces la longitud de muestreo; este último valor es el más común. La longitud de recorrido será un poco mayor que la de evaluación, ya que si el palpador está en reposo se requiere recorrer una pequeña longitud antes de alcanzar la velocidad normal de recorrido, y después realizar un recorrido adicional para que el palpador alcance nuevamente el reposo. Una vez realizada la evaluación, el palpador regresa con una velocidad mayor al punto de origen, preparándose así para una nueva línea de barrido y medición.

Las medidas de la rugosidad por el método de perfil están basadas en una línea central que es paralela a la línea medida del perfil, de tal modo que la suma de las áreas limitadas por dicha línea central y el perfil es igual en ambos lados a través de la longitud.

Si no se menciona ningún parámetro en especial, se entenderá que la medición será la del parámetro *Ra*. El valor numérico mostrado indicará el valor máximo admisible y cualquier valor menor será aceptable. La longitud de muestreo (o valor de *cut-off*) que deberá utilizarse, si no se especifica ninguna, será 0.8 mm o 0.030 pulgadas (de acuerdo con el sistema de unidades que esté empleando). La longitud de evaluación deberá fijarse igual a 5 veces la longitud de muestreo. La medición se hará perpendicular a las marcas del maquinado o, si no hay una dirección preferencial, será necesario realizar tres mediciones en posiciones angulares diferentes y reportar el mayor valor. Los parámetros más utilizados son *Ra*, *Rz* y *Rmax*, por lo que pueden encontrarse en cualquier rugosímetro; sin embargo, los dos últimos están definidos de forma diferente en las normas DIN y en las normas JIS e ISO, por lo tanto, habrán de seleccionarse de acuerdo con los valores que se requieran. Cuando esté indicado un parámetro de rugosidad diferente a los anteriores, debe contarse con un rugosímetro capaz de medirlo. No existen factores para realizar conversiones de un parámetro a otro.

Lista de publicaciones, presentaciones en congresos y premios

Publicaciones

P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo, and E. Broitman, "*Tribological behavior of DC-Pulsed Plasma Nitrided AISI 410 martensitic stainless steel*". A ser presentado.

P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo, and E. Broitman, "*Microstructural and Corrosion Behavior of DC-Pulsed Plasma Nitrided AISI 410 Martensitic Stainless Steel*". Aceptado para ser publicado en Journal of Surface and Coatings Technology (2004).

P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo, and E. Broitman, "*A Microstructural and Topographical Study of DC-Pulsed Plasma Nitrided AISI 4140 Low-Alloy Steel*". Enviado a Journal of Materials Science and Engineering A (2003).

P.A. Corengia, D.A. Egidi, M.O. Quinteiro, G.O. Ybarra, C.A. Moina, A. Cabo, "*Microestructura y comportamiento frente a la corrosión de un acero inoxidable martensítico nitrurado por plasma*". Matéria, Vol. 8 No. 2 (2003) 98-108.

P.A. Corengia, L. Bermudez, M.O. Quinteiro, A. Cabo. "*Caracterización de un acero de baja aleación AISI 4140 nitrurado por plasma*". Proc. SAM'98 - Iberomet V, Santa Fe, Argentina (1998).

Congresos

P.A. Corengia, L. Bermudez, M.O. Quinteiro, A. Cabo. "*Caracterización de un acero de baja aleación AISI 4140 nitrurado por plasma*". Proc. SAM'98 - Iberomet V, Santa Fe, Argentina (1998).

P. Corengia, D. Egidi, M. Quinteiro, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo. "*Microestructura y comportamiento frente a la corrosión de un acero inoxidable martensítico AISI 410 nitrurado por plasma*". CONAMET/SAM-SIMPOSIO MATERIA 2002. Santiago de Chile, Chile Noviembre 2002.

F. Walther, M.B. Parodi, D. A. Egidi , P. Corengia , M.O. Quinteiro, A. Cabo.
"Comportamiento tribológico de un acero inoxidable martensítico AISI 410 nitrurado por plasma dc-pulsado". CONAMET/SAM-SIMPOSIO MATERIA 2003, Bariloche, Argentina, noviembre 2003.

Premio en Investigación

Primer Premio en las 4° Jornadas de Innovación y Desarrollo del Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Buenos Aires, Argentina, Octubre 2002. *"Nitruración iónica de aceros inoxidables martensíticos"*, P.A. Corengia, G.O. Ybarra, D.A. Egidi, M.O. Quinteiro, C.A. Moina, A. Cabo.

F. Walther, M.B. Parodi, D. A. Egidi , P. Corengia , M.O. Quinteiro, A. Cabo.
"Comportamiento tribológico de un acero inoxidable martensítico AISI 410 nitrurado por plasma dc-pulsado". CONAMET/SAM-SIMPOSIO MATERIA 2003, Bariloche, Argentina, noviembre 2003.

Premio en Investigación

Primer Premio en las 4° Jornadas de Innovación y Desarrollo del Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Buenos Aires, Argentina, Octubre 2002. *"Nitruración iónica de aceros inoxidables martensíticos"*; P.A. Corengia, G.O. Ybarra, D.A. Egidi, M.O. Quinteiro, C.A. Moina, A. Cabo.