

00368
4
2ei



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO.

FACULTAD DE CIENCIAS

NITRURACION IONICA EN ACEROS.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
MAESTRA EN FISICA DE MATERIALES

P R E S E N T A :

Fis. REBECA TREJO - LUNA

MEXICO D. F.

1966.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INTRODUCCION

Al estudiar las propiedades de los materiales es importante tambien estudiar aquellos procesos que puedan mejorar esas propiedades. La nitruración es un tratamiento termoquímico, que mejora las propiedades de resistencia al desgaste y de corrosión en los aceros. En este trabajo se usa un proceso no-conventional para endurecer superficialmente a los aceros. (aceros grado de herramienta, de fabricación mexicana); éste se denomina nitruración iónica, el cual consiste en colocar la pieza como cátodo de una descarga gaseosa de nitrógeno. Con este proceso se mejoran las propiedades de microdureza superficial de los aceros estudiados, una vez que se han endurecido por métodos convencionales (templado y revenido). Se logran valores de microdureza superficial de un 200 % a 600 % mayor que su valor de templado y revenido. También se estudia el mecanismo físico que conduce a tal endurecimiento superficial.

La nitruración iónica de los aceros se realizó en una cámara de vacío, en la cual se introducen las muestras a nitrurar y una mezcla de gases 78 % H_2 - 22 % N_2 , y se aplica un alto voltaje de 3500 volts, durante 24 horas. La presencia del nitrógeno en las muestras se detectó por medio de espectroscopia Auger; las medidas de microdureza superficial se realizaron en un microscopio óptico Reichert MeF2.

Se establece una correlación entre los valores de microdureza y el nitrógeno difundido a lo largo de las fronteras de grano. También se estudia el efecto de algunos de los aleantes.

NITRURACION IONICA EN ACEROS.

CAPITULO I.- Aspectos Generales de los Aceros.

- a) Diagrama de Fase Hierro-Carbono.
- b) Estados Alotrópicos del Hierro.
- c) Aceros Aleados y sus Efectos.

CAPITULO II.- Tratamientos Térmicos del Acero.

- a) Templado, Recocido y Revenido.
- b) Metalografía del Tratamiento Térmico.

CAPITULO III.- Nitruración.

- a) Proceso de Nitruración Iónica.
- b) Parámetros en la descarga-gaseosa.
- c) Interacción Plasma-Acero.
- d) Formación de Compuestos.

CAPITULO IV.- Analisis Auger en Aceros Nitrurados.

- a) Espectros Auger de los Aceros Nitrurados.
- b) Determinación de la Profundidad de Penetración del Nitrógeno.
- c) Curvas de N vs Profundidad.
- d) Efecto de Algunos Aleantes en la Concentración del Nitrógeno.

CAPITULO V.- Microdureza de los Aceros Estudiados.

- a) Curvas de Meyer para los Aceros.
- b) Perfiles de Microdureza en Aceros Nitrurados.
- c) Valores de Microdureza al Temple y Nitrurados.

**CAPITULO VI.- Correlación entre Nitrógeno y Valores de
Microdureza**

CONCLUSIONES.

REFERENCIAS.

CAPITULO I

Aspectos Generales de los Aceros.

a) Diagrama de Fase Fierro-Carbono.

En este trabajo se estudian algunas propiedades de un material que es muy conocido por su importancia: el acero. Los aceros son aleaciones de fierro-carbono con otros elementos e impurezas: de sus numerosos componentes el fierro es el elemento que entra en mayor proporción y el carbono es el que ejerce influencia decisiva en sus propiedades características y tratamientos. El contenido de carbono en los aceros varía desde 0.035 % hasta 1.7 %, llegando en algunos casos excepcionales a 2.2 %. En aceros ordinarios los elementos de aleación suelen ser el manganeso, el silicio, y como impurezas el fósforo y el azufre. En aceros especiales ciertos elementos que se añaden intencionalmente como cromo, vanadio, tungsteno, níquel, etc. llegan a modificar notablemente la constitución y comportamiento de los aceros, y son de gran importancia ya que los aceros al carbono constituyen el mayor tonelaje de metal utilizado por el hombre, además de ser un sistema de aleación muy estudiado.

Las reacciones de transformación de fase que ocurren en el sistema fierro-carbono son muy similares a las que ocurren en otros sistemas de aleación.

Los diagramas de equilibrio o diagramas de fase en el estudio de las aleaciones son una herramienta de gran utilidad: tienen la forma de un mapa, definiéndose las regiones de estabilidad de las diversas fases que pueden ocurrir en un

sistema de aleación bajo condiciones de presión constante. Las coordenadas de estos diagramas son la temperatura y la composición; una fase se considera como un sistema de una estructura dada. En dichos diagramas se muestran la interacciones entre las fases, la temperatura y la composición únicamente bajo condiciones de equilibrio y no se aplica de modo directo a metales fuera de equilibrio.

Por otra parte existen muchas fases intermedias que se manifiestan como campos de una sola fase y que se representan como líneas verticales en estos diagramas; tales fases se clasifican generalmente como compuestos. Puede considerarse que la línea vertical que representa a este compuesto divide al diagrama de equilibrio en dos partes independientes, siendo cada una de estas partes un diagrama en sí. Este diagrama parcial puede ser considerado como el diagrama de equilibrio del sistema, en el que un componente es un elemento y el otro un compuesto (1). El diagrama de la Figura 1.1 para el sistema fierro-Carbono no es un diagrama de fase completo, ya que solamente está trazado para concentraciones menores de 6.67 % (en peso) de C, que es la composición del Fe_3C o cementita. Este es un compuesto intermetálico o fase intermedia en límite de solubilidad. La parte del diagrama que contiene concentraciones de carbono mayores de 6.67 % C, tiene poca importancia comercial y generalmente se ignora. (Fig. 1.1).

Las aleaciones del intervalo 0 - 6.67 % de C son clasificadas como aceros. La mayor parte de los aceros al

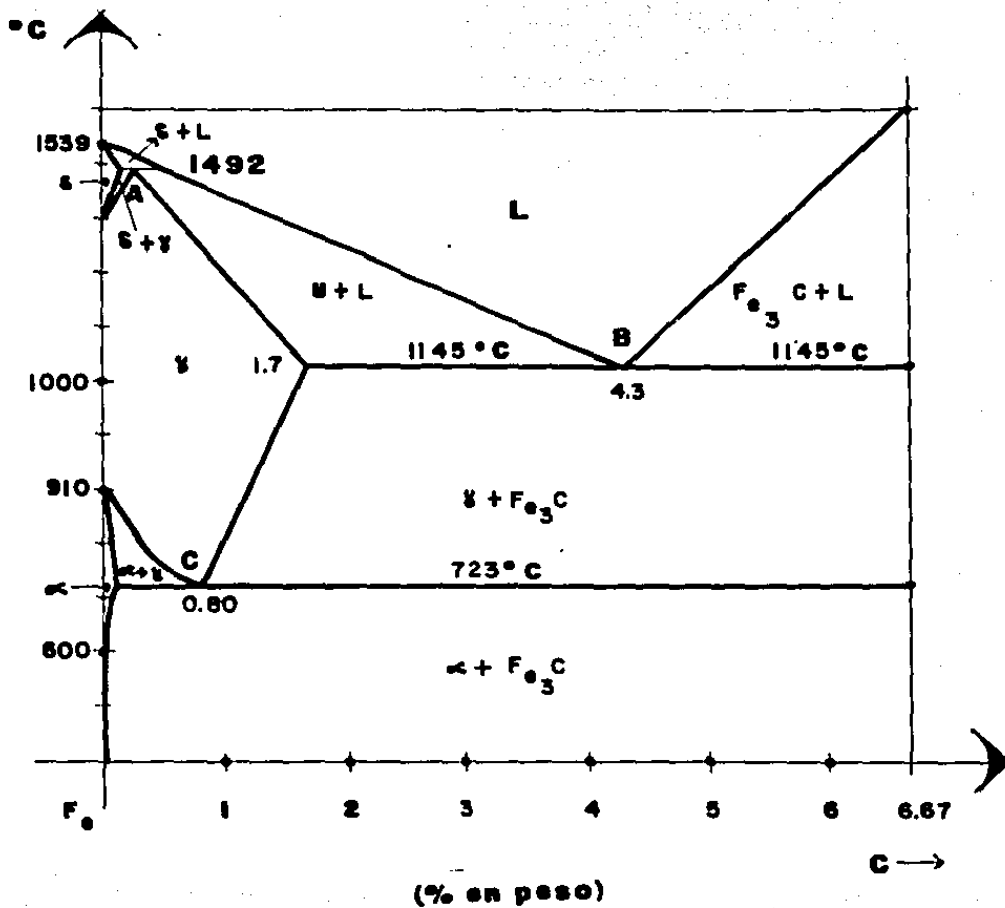


Figura 1.1 Diagrama de fase Fe - C, temperatura en °C vs % en peso.

carbono contienen menos de 1 % de C. Así tenemos que:

1) Aceros al

bajo carbono	de	0.00	---	0.25 % de C
mediano carbono	de	0.25	---	0.55 % de C
alto carbono	de	0.55	---	2.00 % de C

2) Hierros Colados

de 2.00 --- 6.67 % de C

Los hierros colados a su vez se clasifican con relación a la forma en que aparece el grafito.

El diagrama fierro-carbono se caracteriza por tres puntos invariantes; un punto peritético (A en la Fig. 1.1) en 0.16 % de C y a 1492 °C, un punto eutéctico (B en la Fig. 1.1) en 4.3% de C y a 1145 °C, y un punto eutectoide (C en la Fig. 1.1) en 0.8 % de C y a 721 °C. En los aceros el carbono se encuentra generalmente combinado con el fierro formando carburo de fierro (cementita Fe_3C). Así tenemos que las componentes fundamentales del acero, cualquiera que sea su estado de tratamiento, son el fierro y el carburo de fierro. La aleación eutéctica con 35.5 % de carbono, 64.5 % de carburo de fierro y 4.3 % de carbono, se llama ledeburita; es la que tiene el punto de solidificación más bajo.

En procesos de calentamiento o enfriamiento de los aceros ocurren ciertas transformaciones, que dan lugar a nuevos constituyentes. Esto depende de la temperatura y del tiempo en que se realice la transformación; la velocidad de transformación se determina de manera empírica para cada aleación. Para esto, las muestras se someten a transformaciones isotérmicas y se

anotan los tiempos en que comienza y finaliza la formación de una fase: los datos se grafican como función de la temperatura. Esta información está contenida en los diagramas de transformación isotérmica T-T-T (tiempo -temperatura -transformación), particulares para cada acero. Un aspecto general de estas curvas se presenta en la Figura 1.2 (2). En general se observa que: al iniciarse la solidificación se precipitan los cristales de hierro con carburo de hierro en solución; la composición de estos cristales de hierro es variable, oscilando el contenido de carburo Fe_3C desde cero hasta un máximo de 25.5 % (1.7 % de carbono). Los cristales de hierro con pequeñas cantidades de carbono que se van precipitando a altas temperaturas, se denominan cristales de austenita. Considerando el intervalo de composición de 0 a 1.7 % de C, se puede observar que en el proceso de enfriamiento, cuando la temperatura es menor que $1145^{\circ}C$, todo el metal es sólido formando una masa homogénea de cristales de austenita (Fig. 1.1). Al continuar descendiendo la temperatura ocurren otras transformaciones. Al atravesar el metal sólido la zona de temperaturas entre $1145^{\circ}C$ y $721^{\circ}C$ hay un desdoblamiento de sus cristales, y aparecen nuevos constituyentes que también son sólidos, que al enfriarse se transforman en cristales de hierro (ferrita), cristales de carburo de hierro (cementita) y cristales de composición eutectoide (perlita). La perlita está compuesta por láminas paralelas de ferrita y cementita (86.5 % de ferrita y 13.5 % de cementita). Al observar las microestructuras de los aceros al carbono enfriados lentamente, según su composición, éstos contienen cantidades variables de

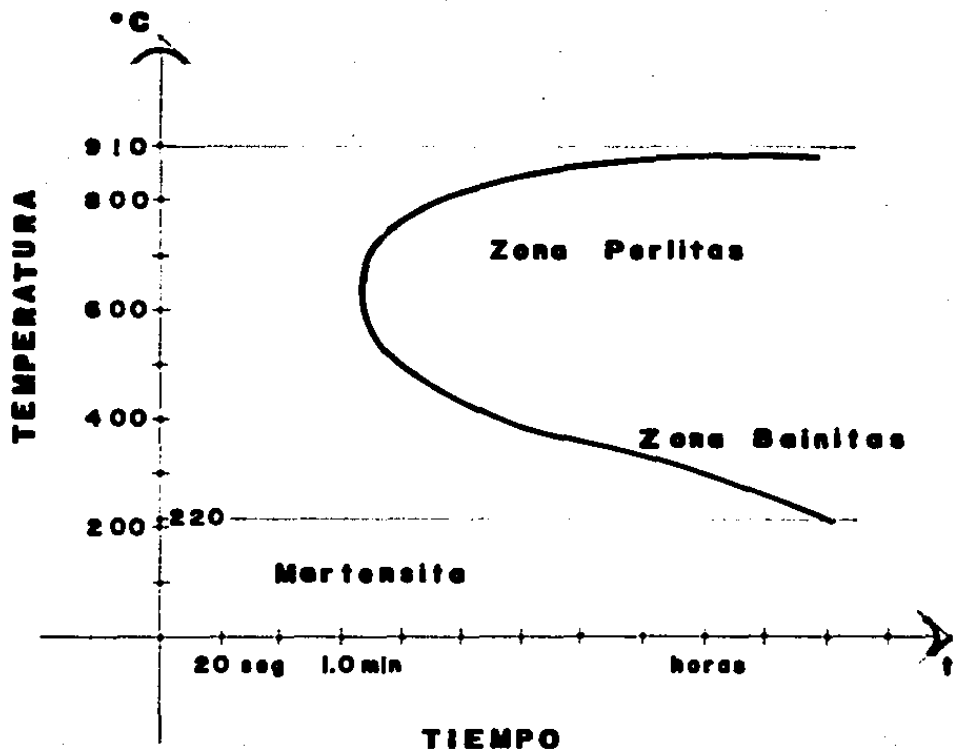


Figura 1.2 Aspecto general de las curvas T-T-T.

ferrita, perlita y cementita. Una transformación particular que se produce en el intervalo de temperaturas entre 400 °C y 220 °C (Fig. 1.2), se denomina bainita, la cual se produce a una temperatura abajo de la cual cesa el crecimiento de la perlita, y arriba de la temperatura a la cual se forma la fase denominada martensita; la bainita tiene la misma composición que la perlita, (esta formada por ferrita y cementita), pero las láminas paralelas aparecen como agujas paralelas. Todo esto va de acuerdo con la composición del acero. La transformación martensítica ocurre cuando el acero es templado rápidamente, desde una temperatura en la cual el acero se encuentra en fase austenítica, y se enfría a temperatura ambiente; la martensita en los aceros es una fase metaestable tcc (tetragonal centrada en el interior). Se inicia esta transformación a los 220 °C (Fig. 1.2); es considerada una solución sólida sobresaturada de carbono cci sobre fierro α (ferrita), la cual tiene la característica de ser la fase más dura del acero, y se presenta en forma de plaquetas o lentejuelas desorientadas formadas por ferrita y cementita.

b) Estados Alotrópicos del Fierro.

Los cuatro estados alotrópicos del fierro, en el proceso de enfriamiento, se hallan comprendidos en los siguientes intervalos de temperatura:

Fierro delta	(δ)	1535 °C	a	1400 °C
Fierro gamma	(γ)	1500 °C	a	700 °C
Fierro alfa	(α) (no magnético)	900 °C	a	768 °C
Fierro alfa	(α) (magnético)	768 °C	a	20 °C

Al fierro γ se le llama austenita. cuya estructura cristalográfica es cct; su parámetro de red varía entre 3.65 Å y 3.70 Å. Al fierro α se le llama ferrita. su estructura cristalográfica es cci y su parámetro de red varía entre 2.85 Å y 2.90 Å. En aceros de bajo contenido de carbono. se lleva a cabo el paso de fierro líquido a fierro γ y la transformación de fierro δ en fierro γ ; es aquí donde se presenta la transformación peritética. Al solidificarse el fierro puro a 1535 °C aparece el fierro δ que tiene la misma estructura cristalográfica que la ferrita cci. pero el parámetro de red es de 2.70 Å. Al disminuir la temperatura se transforma en fierro γ a 1400 °C. con un contenido en carbono entre 0.03 % y 0.08 %.

El fierro α magnético y el fierro α' no magnético cristalizan en la misma forma; su capacidad de disolución del carbono es casi idéntica, pero el fierro α' no magnético aparece en el intervalo de 910 °C a 768 °C. y el fierro α magnético a temperaturas inferiores a 768 °C.

Como el objetivo de este trabajo es la nitruración iónica, una información adicional útil la constituye el diagrama de equilibrio Fe - N. éste se presenta en la Figura 1.3. según lo realizó Lerer (3). En él se pueden apreciar las siguientes fases:

1) La fase α , comprendida en la región ABC. tiene la estructura cúbica cci de la ferrita; el nitrógeno puede mantenerse en solución a 590 °C con aproximadamente un 0.45 % atómico. La fase γ que está comprendida en la región EDG tiene estructura ccf. Los átomos de nitrógeno se encuentran entre los

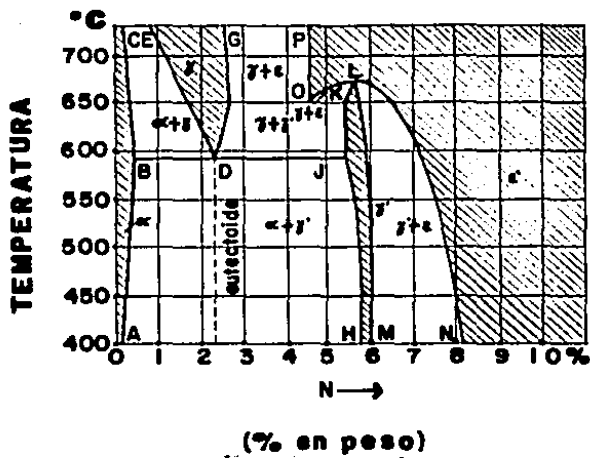


Figura 1.3 Diagrama de fase Fe - N; según Lerer. (3).

de fierro; la red es semejante a la solución sólida γ del sistema Fe - C, pero en el sistema Fe - N es una solución sólida de N en Fe. Aparece a temperaturas mayores de 595°C y con una concentración máxima de nitrógeno de 2.75 %. Se observa un punto eutectoide (D) con un 2.35 % de N a una temperatura de 590°C ; al enfriarse se transforma en braunita, un constituyente oscuro. Cuando el enfriamiento es lento, la fase se descompone en una estructura laminar que se parece a la perlita, y que está constituida por las fases α y γ .

2) La fase γ' está comprendida en la región HLN, tiene estructura ccf con átomos de N entre los de Fe, pero es un compuesto químico de composición variable; oscila entre 5.50 % y 5.95 % de N, que corresponde aproximadamente a la fórmula Fe_4N .

3) La fase ϵ' tiene estructura hexagonal hcp, los átomos de nitrógeno ocupan los espacios que quedan entre los iones metálicos; es un compuesto químico de composición variable entre 8.1 % y 11.2 % de N. A la fórmula Fe_2N le corresponde la composición 11.2 % de N.

c) Aceros aleados y sus efectos

Los aceros al carbono si son usados para cortar herramienta necesitan ciertas características especiales. En la producción de aceros rápidos, por ejemplo, es necesario que se tengan características como dureza, tenacidad o flexibilidad. Para esto se agregan ciertos elementos a propósito; con esto se logra mejorar sus propiedades haciendo que estos aceros (grado de herramienta), tengan mayor ventaja sobre los aceros al carbono.

El efecto de algunos aleantes en los aceros grado de herramienta es el siguiente (4):

Cromo .- Incrementa la habilidad para endurecer, aumenta la resistencia al desgaste, a la fricción, y a la corrosión; también la tenacidad del acero. La adición del cromo tiene el efecto de elevar la temperatura crítica y causa al acero una distorsión si es templado en agua de la misma manera que un acero al carbono. Una excepción son los aceros H, que tienen relativamente bajo coeficiente de expansión térmica, aunque ellos contengan al cromo como aleante.

Manganeso.- Incrementa la profundidad de dureza; minimiza la temperatura crítica del acero cuando el contenido de manganeso es del 1.5 % con aproximadamente 1 % de carbono, lo cual hace que el acero endurezca en aceite. Su habilidad para formar carburos es más grande que la de la ferrita pero menor que la del cromo.

Molibdeno.- Cuando es usado con cromo, silicio y manganeso incrementa la tenacidad, flexibilidad y dureza del acero. Aumenta grandemente el endurecimiento de los aceros aleados. Su efecto es más grande que el del cromo; eleva la tenacidad en caliente y la dureza al rojo. Cuando se alea con cromo y vanadio eleva la temperatura de los granos toscos en la fase austenita. Su tendencia para formar carburos es fuerte y por lo tanto se opone al ablandamiento durante el revenido por promover un endurecimiento secundario en el acero.

Silicio.- En porcentajes de 0.25 % tiene poco efecto como aleante; porcentajes arriba del 2 % intensifica fuertemente el endurecimiento del acero. Su efecto en la formación de carburos es menor que el de la ferrita; incrementa la resistencia del

acero a la oxidación.

Níquel. - Tiende a retener la fase austenítica en aceros aleados al alto carbono y entonces tiene algo de efecto en el endurecimiento. Esto es especialmente cierto si el níquel es aleado en aceros que tengan alto contenido en cromo y fierro. Es un débil formador de carburos y no tiene prácticamente efecto sobre la operación de moldeado (revenido).

Fósforo. - Incrementa el endurecimiento del acero de la misma manera que el manganeso, así como la maquinabilidad con aceros de bajo contenido de carbono, y no tiene efecto en la operación de moldeado (revenido).

Cobalto. - Es uno de los pocos elementos que disminuye el endurecimiento, cuando es aleado con otros elementos que no sean el vanadio, cromo o tungsteno, en cuyo caso incrementa grandemente la dureza al rojo del material. Tiende a formar carburos.

Tungsteno. - Cuando es usado en pequeñas cantidades en aceros al bajo carbono o mediano carbono, incrementa ligeramente el endurecimiento. En aceros de alto contenido de carbono, cantidades alrededor del 4 % les imparte dureza y resistencia al desgaste. Si se usa en cantidades aproximadamente de un 18 %, imparte dureza al rojo y tenacidad en caliente. También forma partículas resistentes a la fricción en aceros grado de herramienta. Es un fuerte formador de carburos y se opone al ablandamiento durante el revenido, debido a un endurecimiento secundario.

Titanio. - Como disolvente incrementa el endurecimiento austenítico y reduce la dureza en aceros al mediano carbono.

Vanadio.- Incrementa el endurecimiento considerablemente y es un fuerte formador de carburos. También eleva la temperatura de los granos toscos dando lugar a un acero de grano fino. Es resistente al revenido debido a la presencia de un endurecimiento secundario.

Aluminio.- Es un desoxidador, cuando se usa en aceros aleados restringe el crecimiento de grano. En aceros nitrurados cuando está aleado con el cromo ayuda a la formación de nitruros complejos.

CAPITULO II

Tratamientos Térmicos en Aceros

a) Templado, Recocido y Revenido

Los tratamientos térmicos tienen por objeto mejorar las características y propiedades de los aceros. Estos consisten en calentar y mantener las piezas o herramientas de acero a temperaturas adecuadas, durante un cierto tiempo, y luego enfriarlas en condiciones convenientes (5). De esta forma se modifica la estructura microscópica de los aceros. Se verifican transformaciones físicas y también a veces hay cambios en la composición del metal. El tiempo y la temperatura son los factores principales; éstos hay que fijarlos siempre de antemano de acuerdo con la composición del acero, la forma y el tamaño de las piezas, y las características que se desean obtener.

Los tratamientos térmicos más usados son: el recocido, el temple normalizado, el temple, el revenido, la cementación, la nitruración, temple en baño de sales, temple en baño de plomo, etc.

Recocido.- Con este nombre se conocen varios tratamientos, cuyo objeto principal es ablandar el acero. Otras veces se desea además, regenerar su estructura o eliminar tensiones internas. Consiste en calentamientos a temperaturas adecuadas seguidos generalmente de enfriamientos lentos. Las diferentes clases de recocidos que se emplean en la industria se pueden clasificar en tres grupos: recocidos con austenización completa, recocidos subcríticos y recocidos con austenización incompleta (5).

Normalizado. - Este tratamiento consiste en un calentamiento a temperaturas ligeramente más elevadas a la crítica superior 910°C (denominada convencionalmente como AC_3), seguido de un enfriamiento en aire estático. De esta forma se deja al acero con una estructura y propiedades que arbitrariamente se consideran normales, de acuerdo a las características de su composición. Se recomienda el tratamiento para piezas que han sufrido trabajos en caliente, trabajos en frío, enfriamientos irregulares, o sobre calentamientos, y también sirve para destruir los efectos de un tratamiento defectuoso anterior. Por medio del normalizado se eliminan las tensiones internas y se uniformiza el tamaño de grano del acero; se emplea exclusivamente para aceros de construcción al carbono o de baja aleación (5).

Temple. - El temple tiene por objeto endurecer y aumentar la resistencia de los aceros. Para esto en general se calienta a una temperatura ligeramente más elevada que la crítica superior, y luego se enfría más o menos rápidamente (según la composición y el tamaño de las piezas), en un medio conveniente como agua, aceite, etc. En aceros de herramienta el temple sólo llega a la austenización incompleta. Cuando el término temple se emplea sin calificativo, designa generalmente al temple martensítico, es decir endurecimiento debido a la formación de constituyentes martensíticos. El tratamiento de temple es normalmente la primera parte de un tratamiento más complejo, y puede estar seguido de uno o varios revenidos. El conjunto de estos tratamientos tiene generalmente por objeto mejorar las características del metal tratado. Se conoce como acero

bonificado el acero de construcción que ha sido sometido a un temple seguido de un revenido, generalmente a temperaturas elevadas para conseguir una mejor combinación de tenacidad y resistencia. El temple martensítico implica martensita metaestable que es un proceso adifusional, que se lleva a cabo por cizallamiento. La dureza de la martensita depende de la tetragonalidad de la misma, que está en función del contenido de carbono. El carbono ocupa ciertas posiciones en la fase γ ; éstas posiciones son mantenidas al pasar a la fase α' , así que el carbono ocupa espacios adyacentes entre los átomos de Fe en direcciones paralelas al parámetro c , mayor de la estructura. (5).

Revenido.- Es un tratamiento que se le da a las muestras que han sido primeramente templadas. Con este tratamiento, que consiste en un calentamiento a temperaturas menores a la crítica inferior A_{C1} , = 721°C , se disminuye la dureza y resistencia de los aceros templados, se eliminan las tensiones creadas en el temple y se mejora la tenacidad, quedando el acero con la dureza o resistencia deseada (5).

Hay tratamientos térmicos en los cuales se tiene un cambio en la composición. En éstos además de considerar el tiempo y la temperatura como factores fundamentales, hay que tener en cuenta el medio o atmósfera que envuelve al metal durante el calentamiento y el enfriamiento. Estos tratamientos se utilizan para obtener piezas que deben tener gran dureza superficial para resistir el desgaste, y buena tenacidad en el núcleo. Los tratamientos pertenecientes a este grupo son:

Cementación.- Por medio de este tratamiento se modifica la composición de las piezas, aumentando el contenido en carbono de

la zona periférica. obteniéndose después, por medio de temple y revenidos, una gran dureza superficial (5).

Cianuración.- Es un tratamiento parecido a la cementación, en el que el acero absorbe carbono y nitrógeno en la superficie, quedando una zona periférica muy dura después de un temple final.

Nitruración.- Es un tratamiento de endurecimiento superficial a baja temperatura; en el cual las piezas de acero templadas y revenidas son introducidas en una cámara, y son calentadas a 550°C , en contacto con una corriente de amoníaco. Las muestras absorben nitrógeno formándose nitruros de gran dureza en la periferia de la muestra, quedando las muestras muy duras sin necesidad de ningún tratamiento posterior.

Otro método de nitrurar, lográndose mejores resultados que en el proceso anterior, es el denominado nitruración iónica proceso que se describirá más adelante (en el capítulo III).

Algunas clases de aceros de los empleados en la construcción de maquinaria y herramienta, tienen que someterse a un tratamiento conocido como temple y revenido. Este proceso dá al acero dureza y tenacidad, y le proporciona mayor resistencia al desgaste. En el temple y revenido del acero hay que tener en cuenta la temperatura adecuada del horno, el sistema de enfriamiento y las temperaturas del temple y del revenido. Todo esto determina la calidad del temple. Las temperaturas más adecuadas para temprar y revenir las indica el fabricante del acero y se recomienda que el usuario se atenga exactamente a ellas (5). En este trabajo el tratamiento térmico que se les dió a las muestras es el de temple y revenido; las condiciones en que se realizó este tratamiento se presentan en la

Tabla 2.1.

**TABLA 2.1. CONDICIONES DE TEMPLADO
Y
REVENIDO DE LOS ACEROS**

ACERO	TEMPERATURA DE AUSTERIZACION °C	DURACION MIN	MEDIO DE ENFRIAMIENTO	TEMPERATURA DE REVENIDO °C	DURACION MIN.	MEDIO DE ENFRIAMIENTO
D2	1000	15	AIRE	270	15	AIRE
M	1000	15	ACEITE	570	15	AIRE
H-11	1000	15	ACEITE	580	15	AIRE
4140	850	15	AGUA	300	15	AIRE

b) Metalografía de los Tratamientos Térmicos

Los aceros estudiados en este trabajo son aceros grado de herramienta de fabricación mexicana. Dado que el objetivo de esta tesis es la nitruración iónica de los aceros, los elegidos para este tipo de tratamiento térmico son: D2, M2, H-11, y 4140. Debido a que los tres primeros forman nitruros y el 4140 es un acero de construcción no estudiado. La composición química de estos aceros según su fabricante Aceros Solar S.A., se presenta en la Tabla 2.2.

Primeramente se hizo una metalografía, con el objeto de ver qué estructura presentan al ser recibidos. Para esto se cortaron muestras y se pulieron con abrasivos de carburo de silicio de los números 240, 400 y 600; posteriormente con paños y alúmina de 1 μm , 0.3 μm y 0.05 μm , hasta obtener una calidad de pulido a espejo. Después fueron pulidos químicamente para revelar su estructura con nital (una solución de alcohol etílico y ácido nítrico: nital 2% = 98 ml de alcohol etílico por cada 2 ml de ácido nítrico), del 2, 4 y 5%. En algunos casos el pulido químico se hizo con una mezcla de ácidos dependiendo del tipo de acero. Se observaron en un microscopio de reflexión Riechter MeF2.

Posteriormente se realizaron las metalografías correspondientes a los tratamientos térmicos de templado y revenido, y de nitruración iónica; para esto las muestras se prepararon de la misma manera que en el caso anterior.

Las Figuras 2.1(a), 2.1(b) y 2.1(c) presentan las

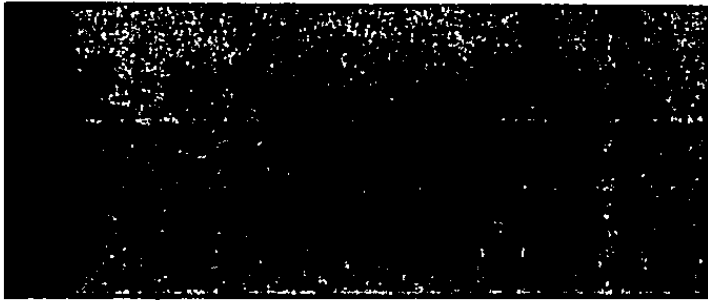
Tabla 3.2 Composición Nominal de los Aceros
(fabricante)

Acero	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% W	% V
M2	0.83	0.60	0.30	4.10	5.00	6.25	1.90
D2	1.70	0.25	0.25	12.00	0.80		0.80
H-11	0.40	1.00	0.30	5.25	1.35		0.40
4140	0.42	0.25	0.65	1.00	0.20		

fotografías de las metalografías efectuadas en el acero D2. En la Figura 2.1(a) se tiene la metalografía de este acero tal y como se recibió. Para revelar su estructura fue atacado con nital al 2%. Se observa una matriz de perlita y cementita mezcladas, partículas de carburo grandes y partículas globulares de carburo más pequeñas. (6). En la Figura 2.1(b) se presenta la metalografía de este acero, después de haberlo sometido a un tratamiento térmico de templado y revenido. Este fue atacado con nital al 2%. Su estructura es una matriz de martensita revenida, con partículas grandes de carburo de cromo (7). En la Figura 2.1(c) se presenta la metalografía de este mismo acero, después de efectuar un tratamiento de nitruración iónica; se trata de un corte perpendicular a la superficie nitrurada. Este fue atacado con nital al 3%. La estructura que se observa consiste en una matriz (en tono gris) de martensita revenida, con partículas grandes de compuestos de los elementos de aleación (en la foto se ven más claros). La zona oscura cerca de la superficie nitrurada presenta una mayor concentración de nitrógeno; esta zona desaparece rápidamente con la profundidad (8). Comparando las fotografías 2.1(a) y 2.1(b), se puede observar que la diferencia entre ellas es debida al tratamiento térmico realizado. Los carburos de los elementos de aleación se aprecian más grandes después del tratamiento; entre 2.1(b) y 2.1(c) se observa que la presencia del nitrógeno hace que los compuestos de los elementos de aleación se noten más, aunque en ambos casos la matriz es de martensita revenida.

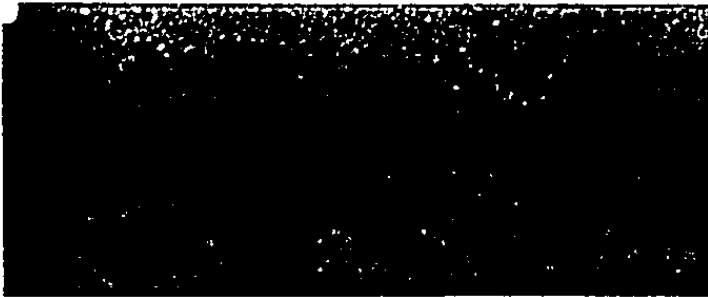
En las Figuras 2.2(a), 2.2(b) y 2.2(c) se presentan las metalografías correspondientes al acero M2. En la Figura 2.2(a)

(a)



—|—
20 μ

(b)



—|—
20 μ

CU →
N →
(c)
Fe-C →



↖ SUPERFICIE

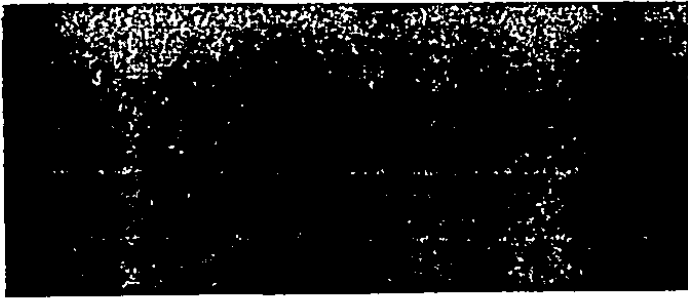
—|—
20 μ

Figura 2.1(a) metalografía del acero D2 como se recibió; 2.1(b) después de templarlo y revenirlo; 2.1(c) después de nitrurarlo iónicamente.

se tiene la metalografía de este acero tal y como se recibió. Para revelar su estructura fue atacado con una mezcla de ácido nítrico, ácido acético, glicerol y ácido clorhídrico. La estructura que presenta es una matriz ferrítica (tono gris oscuro), con partículas pequeñas de carburo de los elementos de aleación y otras partículas más grandes en forma masiva (6). En la Figura 2.2(b) se presenta la metalografía de este mismo acero después de templarlo y revenirlo. Para revelar su estructura fue atacado con la misma mezcla que en la metalografía anterior, pero con un tiempo diferente: la estructura que se observa es una matriz de martensita revenida, con partículas globulares de carburo de los elementos de aleación, (en la foto aparecen en tono de gris más claro). (7). En la Figura 2.2(c) se presenta la metalografía de un corte perpendicular a la superficie de este mismo acero después de haberlo nitrurado iónicamente; para revelar su estructura fue atacado químicamente con nital 3 %. Se observa una dispersión fina de carburos globulares de los elementos de aleación (en la foto aparecen blancos); en una matriz de martensita revenida. El cambio de tonalidad que se observa en la fotografía indica la presencia del nitrógeno (8). Comparando las fotografías 2.2(a) y 2.2(b) después del tratamiento de templado y revenido tienen forma globular. Entre la figura 2.2(b) y 2.2(c) se observa que la presencia del nitrógeno hace que los carburos o bien los nitruros de los elementos de aleación se aprecien mejor. La matriz en ambos casos es martensita revenida.

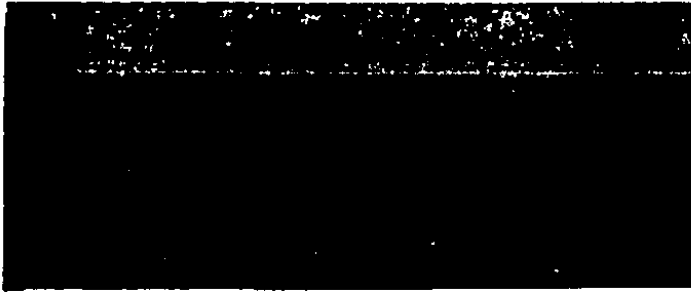
En las Figuras 2.3(a), 2.3(b) y 2.3(c) podemos ver las metalografías correspondientes al acero H-11. En la Figura

(a)



20 μ

(b)



20 μ

CU →
N →
(c)
Fe-C →



↖ SUPERFICIE

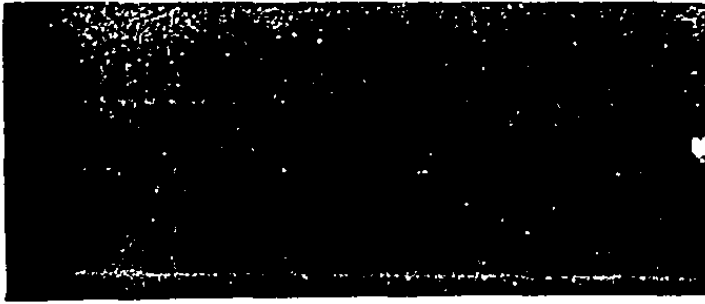
20 μ

Figura 2.2(a) Metalografía del acero M2 como se recibió; 2.2(b) después de templarlo y revenirlo, 2.2(c) después de nitrurarlo iónicamente.

2.3(a) se tiene la metalografía de este acero tal y como se recibió. Para revelar su estructura fue atacado con nital 3 %, la estructura que se observa es una matriz de ferrita donde se aprecian los límites de grano y partículas de carburo globulares dispersas (6). En la Figura 2.3(b) se presenta la metalografía de este mismo acero después de templarlo y revenirlo. éste fue atacado con nital al 3 %, la matriz es martensita revenida, se aprecia un agrupamiento de carbono en un punto, por lo que se deben de formar carburos de tipo masivo (7). En la Figura 2.3(c) se observa la metalografía de este mismo acero, pero en este caso es un corte perpendicular a la superficie después de haberlo nitrurado iónicamente; éste fue atacado con nital 3 %, la zona oscura cerca de la superficie indica la presencia del nitrógeno, hacia el centro de la muestra (o sea al fondo de la fotografía) la matriz es de martensita revenida (8). Comparando las Figuras 2.3(a) y 2.3(b) se puede observar que después del tratamiento de templado y revenido desaparecen las fronteras de grano; entre 2.3(b) y 2.3(c) se observa que la presencia del nitrógeno hace que se aprecien más los agrupamientos de carbono, es probable que éstos sean carbonitruros de los elementos de aleación, en ambos casos la matriz es de martensita revenida.

En las Figuras 2.4(a), 2.4(b) y 2.4(c) se presentan las metalografías correspondientes al acero 4140; en la Figura 2.4(a) la metalografía de este acero tal y como se recibió, éste fue atacado con nital al 2% para revelar su estructura, la cual consiste de partículas pequeñas de carburos globulares dispersos, sobre una matriz de perlita y ferrita (los tonos de

(a)



20 μ

(b)



20 μ

CU \rightarrow

N \rightarrow

(c)

Fe-C \rightarrow



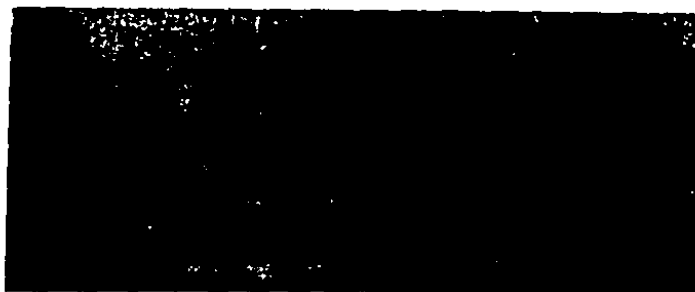
SUPERFICIE

20 μ

Figura 2.3 (a) Metalografía del acero H-11 como se recibió, 2.3(b) después de templarlo y revenirlo, 2.3(c) después de nitrurarlo iónicamente.

gris claro corresponden a la ferrita). (6). En la Figura 2.4(b) se observa la metalografía de este mismo acero después de templearlo y revenirlo, atacado con nital 2%. Su estructura es una matriz de martensita revenida, no se aprecian partículas de carburo globulares (7). En la Figura 2.4(c) se presenta la metalografía de un corte perpendicular a la superficie de este mismo acero, después de haberlo nitrurado iónicamente, en este caso se atacó con nital al 3%. se observa una matriz de martensita revenida; no se ven cambios apreciables de tonalidad para determinar la presencia de nitrógeno (8). Comparando las Figuras 2.4(a) y 2.4(b) se aprecia que el tratamiento de templado y revenido hace que desaparezcan las partículas de carburo globulares; entre las Figuras 2.4(b) y 2.4(c) no se aprecian cambios notables; la matriz en ambos casos es de martensita revenida y la presencia del nitrógeno aparentemente no se observa, por lo menos a nivel metalográfico en la Figura 2.4(c).

(a)



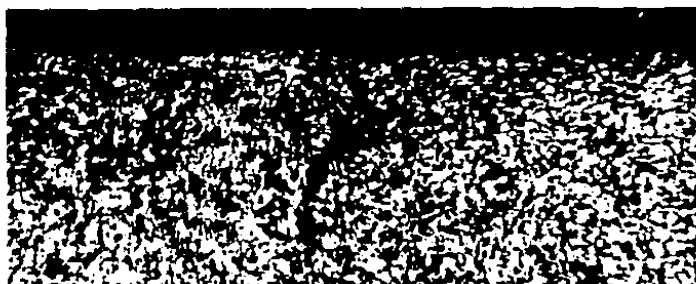
20 μ

(b)



20 μ

CU \rightarrow
N \rightarrow
(c)
Fe-C \rightarrow



← SUPERFICIE

20 μ

Figura 2.4(a) Metalografía del acero 4140 como se recibió, 2.4(b) después de templarlo y revenirlo, 2.4(c) después de nitrurarlo iónicamente.

CAPITULO III

Nitruración

a) Proceso de Nitruración Iónica

La nitruración es un tratamiento térmico que entra en la clase de los denominados termoquímicos, debido a que hay un cambio en la composición química del material. Las hay de tres tipos: gaseosa, líquida y iónica; en la industria se usa generalmente la gaseosa y la líquida, las cuales tienen la desventaja de ser contaminantes del ambiente. La que interesa en este trabajo es la iónica.

El proceso de nitruración iónica consiste en producir una descarga - gaseosa o plasma; si la presión del gas es adecuada se puede establecer una descarga eléctrica sostenida en el gas (9). Entenderemos por plasma un gas enrarecido al que se le aplica un alto voltaje (10); en la descarga los electrones son acelerados hacia el ánodo, y los iones positivos producidos por los electrones en movimiento son atraídos por el cátodo. Estos iones bombardean el material que se encuentra en el cátodo con energías que dependen del voltaje aplicado (10).

Para que este proceso se realice es necesario un recipiente o cámara donde se introduce el gas. La cámara actúa como ánodo y está a potencial de tierra, mientras que el portamuestras que contiene las muestras a nitrurar actúa como cátodo al aplicarsele un voltaje negativo.

Como todo tratamiento térmico, la nitruración trata de

mejorar las propiedades del acero. En particular se trata de mejorar la resistencia al desgaste, endureciendo únicamente la superficie del material y logrando al mismo tiempo que se evite la oxidación del material y disminuir la corrosión. Para lograr esto es necesario un conjunto de condiciones experimentales y un equipo relativamente simple.

Antes de introducir el gas a la cámara, es necesario que ésta se encuentre limpia y en ausencia de cualquier otro tipo de gas ajeno al nitrógeno; el gas usado en este proceso es una mezcla de 78 % de H_2 y 22 % de N_2 , la cual se determinó después de haber experimentado otros gases. Si no hay hidrógeno presente, se observa la formación de películas delgadas de óxido superficial. Revelándose como anillos de Newton.

Después de limpiar cuidadosamente el sistema, se introduce el portamuestras y se empieza a bombear para hacer vacío, primero de tipo mecánico, logrando una presión de 1×10^{-3} Torr, mediante una bomba de paletas en aceite. El sistema también dispone de una bomba de difusión la cual alcanza a hacer vacío hasta 1×10^{-5} Torr en una hora. Una vez logrado este vacío, se introduce la mezcla de gases usando una válvula de control fino hasta alcanzar una presión de 90 - 110 mTorr. Se deja semiabierto el sistema de bombeo de vacío, hasta lograr establecer una relación de flujo estable entre el gas que entra y el bombeo. Con el objeto de que no exista peligro de operación para el sistema y sus operarios, la descarga de la bomba mecánica debe ser hacia el exterior del edificio.

Una vez establecida esta condición, se enciende el plasma aplicando paulatinamente la diferencia de potencial. A partir de

los 300 - 500 volts se observa la luminiscencia del plasma, haciéndose cada vez más intenso, conforme aumenta el voltaje aplicado. A los 2000 volts es muy intenso, produciéndose una densidad de corriente de 0.25 mA/cm^2 y arcos de corriente eléctrica alrededor del portamuestras. Se continúa así hasta los 3500 volts, condición para este experimento, esperando aproximadamente entre 15 y 20 minutos para que se estabilice. A partir de este momento se cuenta el tiempo que se desea que dure el proceso, que en este caso fue de 24 horas. Se miden y controlan las variables como temperatura y densidad de corriente en el portamuestras, así como la presión. Al terminar el proceso se retira el voltaje, después de una hora se apaga la bomba de difusión y la bomba mecánica, y se deja enfriar el sistema lentamente, para que posteriormente se puedan sacar las muestras nitruradas y estudiar los efectos de este proceso.

El equipo utilizado se muestra en las Figuras 3.1 y 3.2. Consta de una cámara de acero de 1.7 m^3 de capacidad, equipada con un sistema para hacer vacío mecánico y de difusión. Este equipo se usa en la práctica para hacer aluminizado.

Para hacer vacío mecánico se usa una bomba mecánica de paletas marca Sargent-Welch, modelo 1377 con capacidad de 500 l/min, que alcanza una presión de vacío de 1×10^{-5} Torr en una hora (11). Se utiliza para sacar los volúmenes grandes de gas. La bomba de difusión de aceite marca Leybold tiene una capacidad de 4000 l/seg, y utiliza aceite de baja tensión superficial tipo D.G. 704 (12); está provista de una trampa que se enfria con nitrógeno líquido, que al condensar los vapores sirve para evitar su regreso a la cámara, haciendo que éstos se

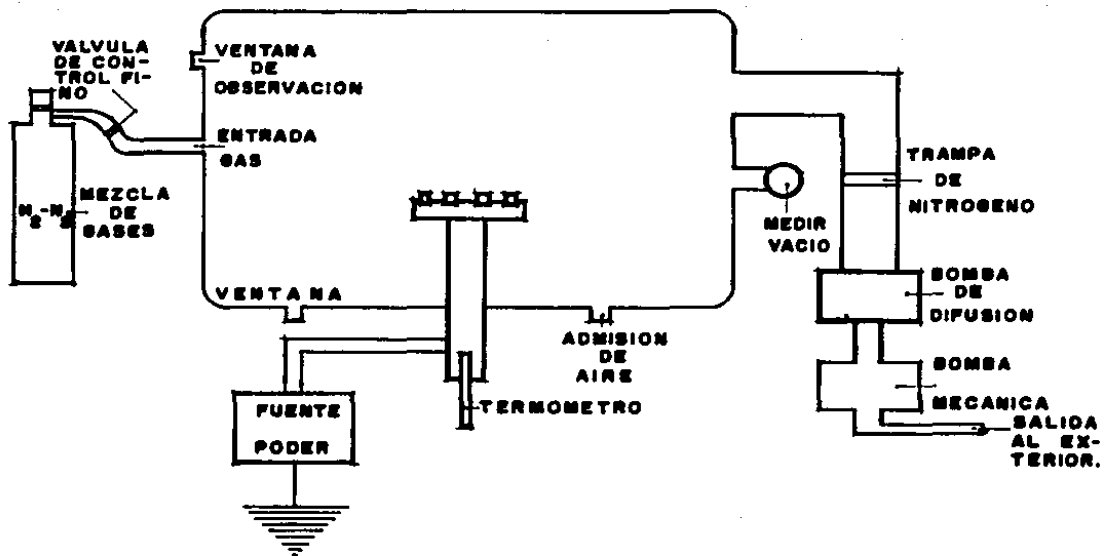


Figura 3.1 Esquema del dispositivo experimental para Nitruración Iónica.

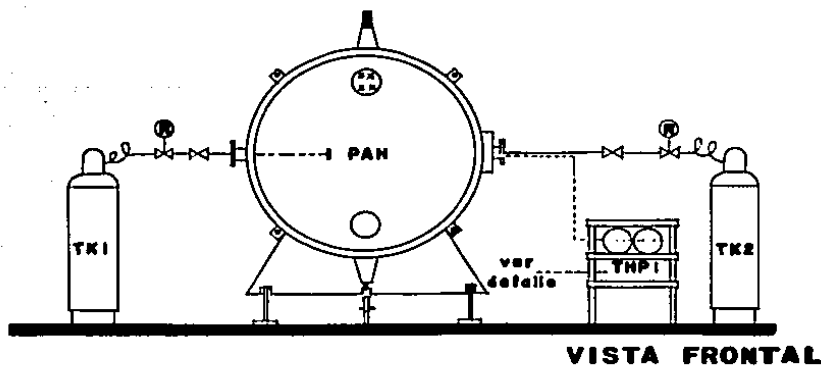
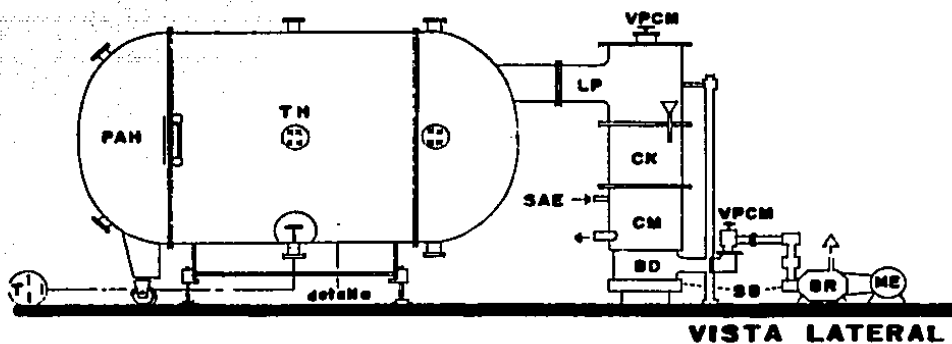
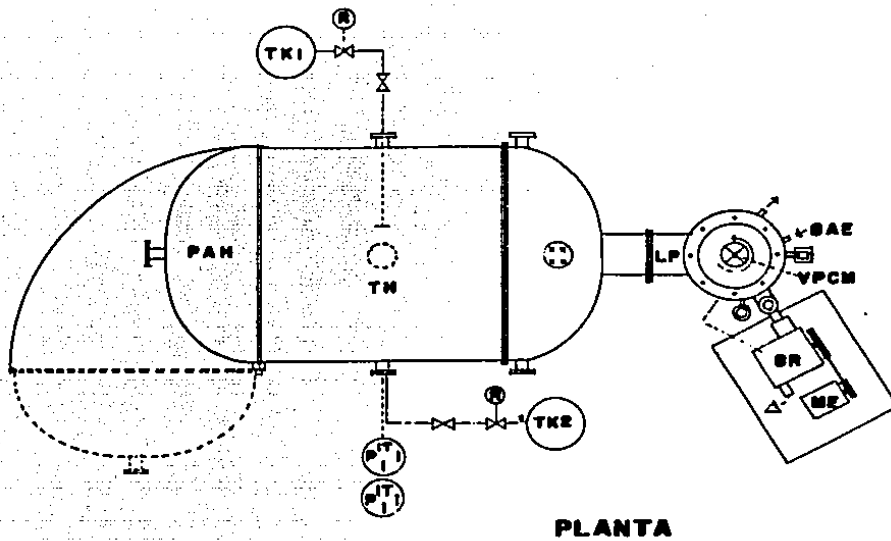


Figura 3.2 El uipo para Nitruación Iónica.

condensan. Esta bomba se prende cuando se tiene una presión de vacío de 1×10^{-3} Torr. y en una hora llega a 1×10^{-5} Torr.

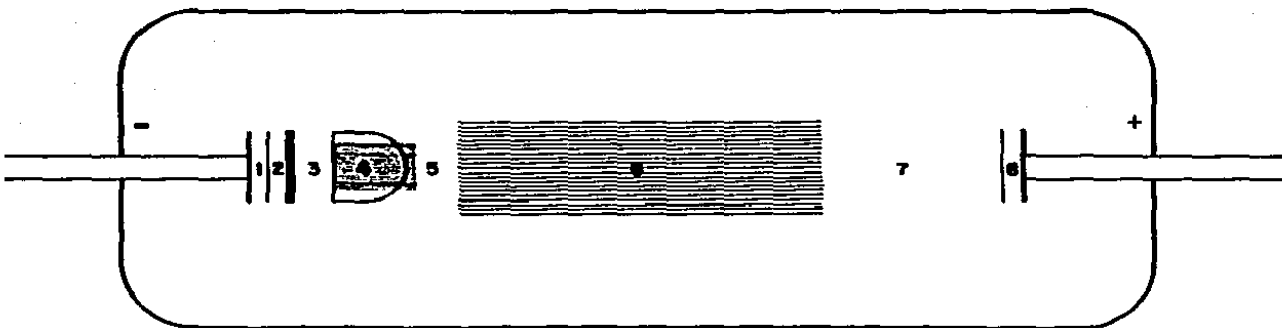
Para aplicar la diferencia de potencial se dispone de una fuente de poder de corriente directa que proporciona de 0 a 5 KV y de 0 - 1 A de corriente. Las conexiones se hacen de la siguiente manera: la terminal catódica se conecta al portamuestras mediante un atravesador de alto voltaje y la terminal anódica a la cámara que a su vez se encuentra a potencial de tierra. La cámara cuenta con tres ventanas por las cuales se puede observar el desarrollo del experimento. También se tienen entradas para el gas y el medidor de vacío, así como para admitir aire a la cámara.

Se colocó un termómetro bimetálico con un intervalo de operación de 0 a 500 C dentro de la cámara a una distancia de 8mm del portamuestras, el cual resultó poco sensible, así que las medidas de la temperatura de las muestras a nitrurar son aproximadas a la temperatura real en el portamuestras. Las lecturas de la presión de vacío se hacen mediante dos medidores, uno que tiene un intervalo de 1×10^{-3} - 750 Torr, que es un medidor de termopar marca Stokes Penn - Walt, y para presiones más pequeñas se usa un medidor de ionización (termiónico) marca Granville Phillips, series 250. La mezcla de gases que se usó es de tipo comercial 78 % H_2 - 22 % N_2 de Infra del Centro S.A. Para regular el flujo de gas se usó una válvula de control de compuerta de Zafiro que sirve para regular flujos pequeños. (Varian 951 - 5106).

b) Parámetros en la descarga - gaseosa.

Las palabras plasma y descarga -gaseosa se pueden considerar como sinónimas. aunque en realidad las descargas-gaseosas son plasmas no-ideales (9). Se puede obtener una descarga-gaseosa al aplicar un voltaje entre dos electrodos en un gas, dando lugar a una densidad de corriente J , que fluye debido al voltaje aplicado produciendo una luminosidad brillante conocida como luminosidad negativa. Junto al cátodo se forma una región oscura conocida como espacio oscuro que también se puede observar en el ánodo pero es más delgada. La columna positiva, que es la región de la descarga, es la más parecida a un plasma. El espacio oscuro del cátodo y la luminosidad negativa no se ven afectadas por la distancia entre electrodos, pero la columna positiva cambia de longitud. Una serie de luminosidades y espacios oscuros que se observan en las descargas de corriente directa se presentan en la Figura 3.3.

Las descargas luminosas de corriente directa pueden ser de dos tipos, normales y anormales. Las normales se caracterizan porque al aumentar la corriente el voltaje permanece constante y las superficies de los electrodos no se cubren de la luminosidad de la descarga, así que la densidad de corriente es constante. En las descargas anormales al aumentar el voltaje aumenta la corriente, el espacio oscuro catódico se reduce y aumenta la luminosidad negativa envolviendo a los electrodos. Dependiendo de la presión del gas que se esté utilizando, al aumentar la corriente, la luminosidad cercana al cátodo también aumenta, y



- | | | | |
|---|--|---|----------------------------|
| 1 | ESPACIO OSCURO DE ASTON | 5 | ESPACIO OSCURO DE FARADAY. |
| 2 | LUMINOSIDAD CATODICA | 6 | COLUMNA POSITIVA |
| 3 | ESPACIO OSCURO CATODICO DE CROOKE - HITTARF. | 7 | ESPACIO OSCURO ANODICO. |
| 4 | LUMINOSIDAD NEGATIVA | 8 | LUMINOSIDAD ANODICA. |

Figura 3.3 Descarga luminosa normal; las regiones luminosas son las sombreadas y rayadas.

aparecen manchas brillantes que producen una contracción de la luminosidad catódica y mayor calentamiento del cátodo. así como una disminución del voltaje aplicado al formarse un arco. A este proceso se le conoce como transición luminosidad - arco, que depende de la pureza del gas, de la presión, de la geometría y del tipo de cátodo que se use (13).

Para mantener un estado estacionario en la descarga es necesario que la rapidez de generación de los pares ión - electrón sea numéricamente igual al grado de ionización. De una manera simple se puede decir que el campo eléctrico aplicado acelera los electrones, así que los electrones absorben energía del campo. Estos electrones acelerados adquieren suficiente energía para ionizar los átomos del gas (10).

Las descargas de corriente directa tienen tres regiones importantes, la región del cátodo, la luminosidad negativa y la del ánodo. La región del cátodo está considerada desde el espacio obscuro catódico hasta la región de luminosidad negativa, se encuentra cargada negativamente respecto al plasma y está sujeta a un intenso bombardeo de iones y moléculas neutras con energías que van desde cero hasta el voltaje aplicado (10). El cátodo es una fuente de emisión de electrones secundarios, los cuales tienen un papel importante en el mantenimiento de la descarga misma; el bombardeo iónico hace que el cátodo se caliente y también que exista erosión del mismo.

La región del plasma o luminosidad negativa es la que está comprendida entre los dos espacios oscuros, tanto catódico como anódico. De todas las moléculas que contiene el gas solamente una fracción de 10^{-4} están ionizadas, o sea que la mayoría son

partículas neutras (1-), pero esta cantidad es suficiente para mantener la descarga. Los electrones, iones y moléculas neutras en esta región, sufren gran cantidad de colisiones. Los mecanismos esenciales en un plasma de este tipo son: la excitación, la relajación, la ionización y la recombinación. Para mantener un estado estacionario en el plasma, la densidad de electrones, la densidad de iones y el proceso de recombinación deben ser balanceados con el proceso de ionización lo que requiere de una fuente de energía externa.

La descarga gaseosa es eléctricamente neutra, pero el voltaje aplicado produce una caída de potencial brusca alrededor de los electrodos, principalmente en el cátodo. Los iones se aceleran en esta zona alcanzando energías altas que les permite incluso modificar la superficie del cátodo, como se ve en la Figura 3.4 (9,10).

La composición del gas en un plasma se puede analizar mediante espectroscopia óptica y espectrometría de masas.

La región del ánodo está comprendida en el intervalo que va desde la luminosidad negativa hasta el espacio oscuro del ánodo. El plasma es ligeramente más positivo que el ánodo, de manera que acelera electrones secundarios del ánodo hacia el plasma, y también acelera iones del plasma hacia el ánodo, aunque estos procesos son mucho más débiles que en el cátodo. Así tenemos que los parámetros en una descarga-gaseosa se pueden considerar como: el voltaje aplicado, la presión del gas, la temperatura y la densidad de corriente.

Para el proceso de nitruración iónica usado aquí los parámetros fueron: 1) El voltaje aplicado, que se mantuvo entre

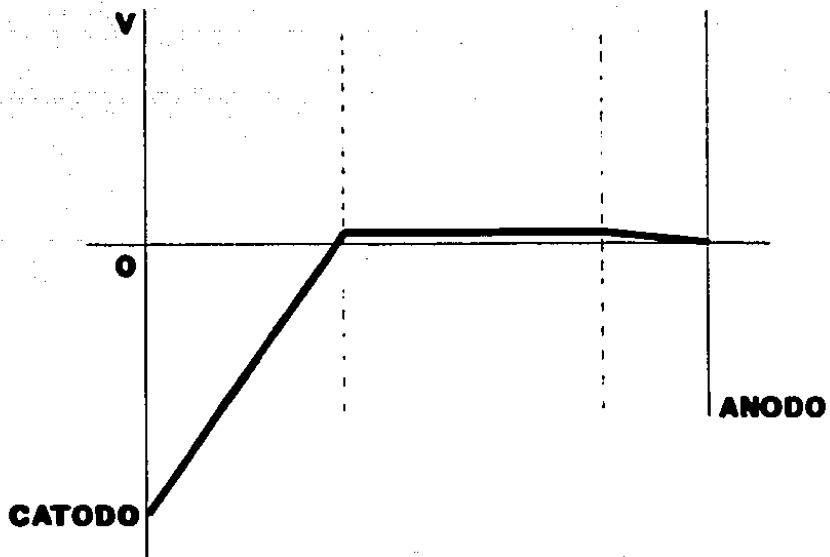


Figura 3.4 Distribución del voltaje en el proceso de descarga gaseosa de c.d. según (10).

3400 y 3500 volts. 2) La presión del gas entre 90 y 110 mTorr. 3) La temperatura de la muestra, que se elevó a 150 °C. 4) La densidad de corriente que fue de 0.25 mA / cm² y 5) El tiempo de duración del proceso, que fue de 24 horas.

Las muestras que se nitruraron fueron los aceros D2, M2, H11 y 4140 los cuales se colocaron en el portamuestras que actúa como cátodo. Figura 3.5.

Una vez introducida la mezcla de gases y aplicado el voltaje se pueden observar las regiones antes mencionadas. Como los aceros a nitrurar son conductores, el portamuestras se ve envuelto por el campo eléctrico y por el plasma en todas direcciones, haciendo que el tratamiento de nitruración sea uniforme sin importar la geometría de las muestras. El espacio obscuro catódico que rodea al portamuestras es bastante visible, aproximadamente de 1cm. No es tan evidente el espacio obscuro anódico. La región de luminosidad negativa está muy bien definida, presentando varios colores debido a la ionización de la mezcla, que va desde el rojo hasta el rosa y desde el azul hasta el violeta. El comportamiento de estos parámetros fue casi constante, excepto por el parámetro temperatura que incluye una incertidumbre de ± 20 °C.

c) Interacción Plasma- Acero

El plasma es un gas que en términos de partículas contiene iones positivos y negativos, electrones y moléculas neutras, todas interaccionan entre si por medio de colisiones. Estas son tanto de tipo elástico como inelástico. Las de tipo elástico implican sólo transferencia de energía cinética; las inelásticas

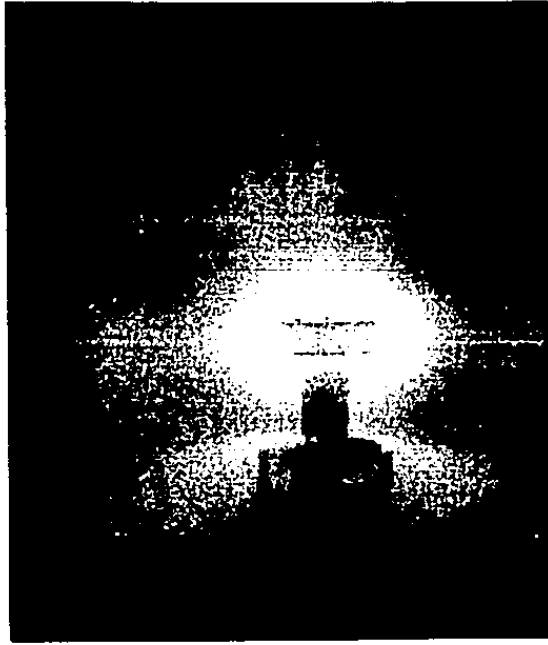


Figura 3.5 Fotografia del plasma.

dan lugar a los mecanismos de ionización, relajación, excitación y recombinación.

La ionización se puede producir: 1) Por impacto de un electrón sobre un átomo $e + A \rightarrow e + A^+$, produciéndose un ión positivo. 2) Por impacto de un electrón dando lugar a un estado excitado $e + A \rightarrow A^* + e$, donde el asterisco indica estado excitado. 3) También por impacto de un electrón emitiéndose un fotón $e + A \rightarrow A^* + h\nu$... ó electrones secundarios (efecto Auger). 4) Por disociación, cuando un electrón incide sobre una molécula $e + A_2 \rightarrow A^+ + A + e$. 5) Por impacto de un ión sobre un átomo neutro $A^+ + B \rightarrow A + B^+ + e$ y 6) En general por bombardeo de fotones, átomos e iones rápidos, que tengan la energía suficiente para superar el potencial de ionización. También se llevan a cabo otras colisiones, que no necesariamente producen ionización, por ejemplo la colisión ión - molécula neutra, que se puede traducir en un intercambio de carga $A_1 + A_2 \rightarrow A_1^+ + A_2$ (simétrica) o bien $B^+ + C \rightarrow B + C^+$ (asimétrica). Además se tiene la colisión ión - átomo dando lugar a un ión químico, la disociación sin ionización $e + A_2 \rightarrow e + A + A$. La recombinación electrón - ión positivo, dando lugar a un átomo neutro, o bien de iones positivos y negativos, dando lugar a átomos neutros.

La luminiscencia del plasma se debe a la relajación o desexcitación de los átomos o moléculas. La relajación es el inverso de la excitación, y la recombinación es el inverso de la ionización. Un resultado normal en la disociación es que hay un aumento o bien un cambio en la actividad química de los productos: son generalmente más reactivos que las moléculas que

los orizonto. Los valores de los parámetros típicos de las partículas que componen un plasma de argón (10) de este tipo son:

- 1) Para átomos neutros. una masa de 6.6×10^{-23} g. una temperatura de 293°K equivalente a una fracción de eV y una velocidad promedio $\bar{c} = 4 \times 10^4$ cm/seg.
- 2) Para iones. una masa de 6.6×10^{-23} g. una temperatura de 500°K igual a 0.04 eV y una velocidad promedio $\bar{c} = 5.2 \times 10^4$ cm/seg.
- 3) Para electrones se tiene una masa de 9×10^{-28} g. una temperatura de 23200°K equivalente a 1.97 eV y una velocidad promedio de $\bar{c} = 9.5 \times 10^7$ cm/seg.

Los aceros empleados en este experimento, son de los denominados especiales, ya que son altamente aleados; presentan además de los elementos comunes, cromo, vanadio, molibdeno, manganeso, fósforo, azufre y otras impurezas en diferentes proporciones.

La interacción plasma - acero se podría pensar en términos de colisiones del plasma con el cátodo: un esquema sería el de la Figura 3.6. Las partículas del plasma inciden sobre la superficie del acero, observándose varios efectos. Debido al bombardeo iónico se implantan iones y átomos neutros a la fuerza, resultando un proceso más eficiente que la difusión térmica convencional, ya que sucede en condiciones fuera del equilibrio termodinámico, observándose efectos como el de exceder los límites de solubilidad de un elemento en otro. Por implantación de iones se alcanza a penetrar hasta una profundidad de aproximadamente 100 \AA a estas energías (15). También existe la posibilidad de formar nuevos compuestos químicos; las

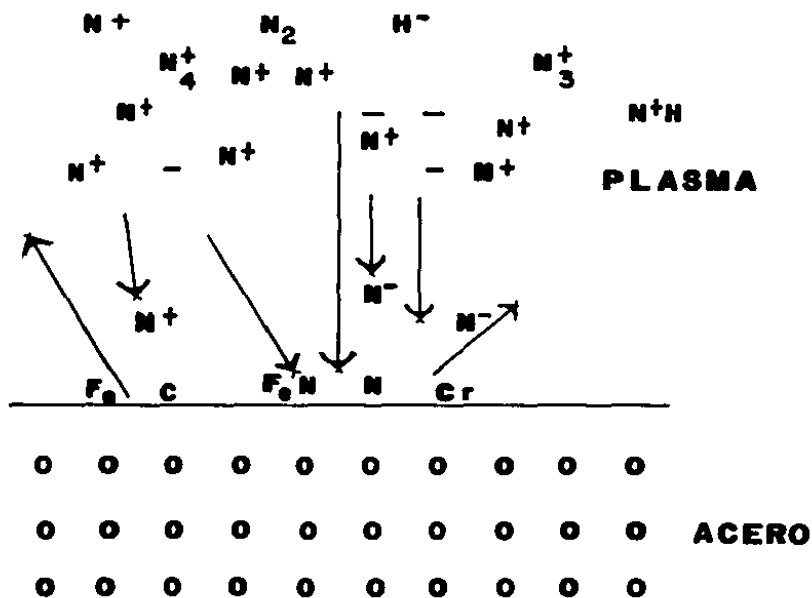


Figura 3.6 Esquema de la interacción Plasma - Acero.

reacciones químicas además de efectuarse en el plasma también se llevan a cabo en la superficie de la muestra.

Otro efecto que se presenta es la erosión de la superficie, debido al bombardeo iónico algunos átomos del material son expulsados hacia el plasma. La posibilidad de que se produzca esta expulsión depende de la energía del ión incidente, del voltaje aplicado, del tipo de ión, de la superficie, y de la estructura cristalina del material. La erosión puede ser considerable, de tal manera que puede haber varios átomos expulsados por cada ión incidente, modificándose la topografía de la superficie. Los átomos expulsados pasan a formar parte del plasma, sufriendo la misma ionización y excitación que las moléculas del gas. Finalmente pueden depositarse nuevamente en la superficie del material, y formar películas delgadas, contribuyendo a formar la capa de compuestos que se observa en la nitruración (16).

Al analizar el plasma por espectroscopia de masas, se ha encontrado que los iones que se presentan en una descarga luminosa, en la región cercana al cátodo son: N^+ , N_2^+ , N_3^+ , N_4^+ , NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ , NH_4^+ , NH_5^+ , N_2H^+ , $N_2H_2^+$; esto depende de la relación nitrógeno - hidrógeno usada para la nitruración (17). En nuestro caso, además de estos iones se presentan otros provenientes del acero.

La muestra al ser nitrurada, recibe una gran cantidad de iones de nitrógeno. El área total del portamuestras es del orden de 100 cm^2 y la corriente medida fue de 25 mA, por lo que la densidad de corriente es de $0.25 \text{ mA} / \text{cm}^2$. Buena parte de esta corriente se debe a bombardeo de protones debido al

hidrógeno presente. Por otro lado, se espera que llegue más nitrógeno en forma de átomos neutros (14) que en forma de iones. Estos dos efectos tienden a cancelarse, y en primera aproximación se considera que la corriente medida representa el nitrógeno que llega a la muestra. Este resulta ser del orden de 10^{15} N/cm²-seg. o sea del orden de una monocapa por segundo. El golpeo iónico hace que se caliente la muestra (13) y entonces estos iones son difundidos hacia el interior de la muestra.

d) Formación de Compuestos

Al interaccionar el plasma con el acero, se forman compuestos como carburos y nitruros; esto depende del tipo de aleante que contenga el acero, y de la concentración con la cual este aleante se presente. Los valores de la energía libre ΔG y el calor de formación ΔH para los compuestos dan una idea del tipo de interacción: si su valor es muy negativo su interacción es más fuerte. En la Tabla 3.1 y 3.2 se muestran los valores de ΔG y ΔH para algunos compuestos: en base a estas Tablas se puede decir que los compuestos que se podrían formar son los carburos Cr_3C_2 , Fe_4C , Mn_3C_2 , Mo_2C y V_2C ; y los nitruros Cr_2N , Fe_4N , Fe_2N , Mn_5N_2 , Mo_2N y VN . (19):

Tabla 3.1 Valores de las Entalpías y Energías Libres
de formación de los carburos en K J / mol.

Compuesto	$\Delta H_f(25^\circ\text{C})$	$\Delta H_f(400^\circ\text{C})$	$\Delta G_f(25^\circ\text{C})$	$\Delta G_f(400^\circ\text{C})$
Al C	- 49.51	- 35.22	- 56.99	- 72.13
Cr ₃ C ₂	- 22.50	- 11.60	- 28.59	- 41.01
Cr ₄ C ₃	- 23.50	- 12.08	- 31.04	- 45.59
Cr ₃ C ₃	- 43.30	- 21.17	- 57.61	- 85.39
Cr _{2,3} C ₆	- 94.70	- 28.67	- 138.17	- 221.99
Fe ₃ C	5.40	15.81	- 1.82	- 15.69
Mn ₃ C	- 3.60	6.14	- 10.69	- 23.01
Mn ₇ C ₃	- 26.50	- 3.77	- 43.52	- 75.03
Mn C ₂	- 115.30	- 108.21	- 123.65	- 137.21
Mo C	- 2.40	1.70	- 4.85	- 9.75
Mo ₂ C	- 11.00	- 4.90	- 15.60	- 24.29
V C	- 24.10	- 20.57	- 26.53	- 30.09
V C _{0.8}	- 24.50	- 21.19	- 26.53	- 30.52
V ₂ C	- 35.20	- 28.09	- 39.46	- 47.54
W ₂ C	- 11.00	- 3.13	- 15.81	- 27.64

Tabla 3.2 Valores de las Entalpías y Energías Libres
de formación de nitruros en K J / mol.

Compuesto	$\Delta H_f(25^\circ\text{C})$	$\Delta H_f(400^\circ\text{C})$	$\Delta G_f(25^\circ\text{C})$	$\Delta G_f(400^\circ\text{C})$
Al N	- 76.50	- 73.02	- 77.90	- 81.38
Cr N	- 29.40	- 25.00	- 35.74	- 36.60
Cr ₂ N	- 30.50	- 23.54	- 35.78	- 45.56
Fe ₂ N	- 0.90	5.80	- 8.12	- 20.22
Fe ₄ N	- 2.60	8.95	- 13.72	- 32.97
Mn ₄ N	- 30.50	- 16.61	- 41.20	- 60.70
Mn ₅ N	- 48.80	- 30.32	- 62.16	- 87.02
Mo ₂ N	- 16.60	- 9.88	- 22.86	- 33.67
V N	- 31.60	- 28.52	- 33.50	- 37.25
V N <i>0.625</i>	- 55.90	- 47.03	- 54.55	- 59.69

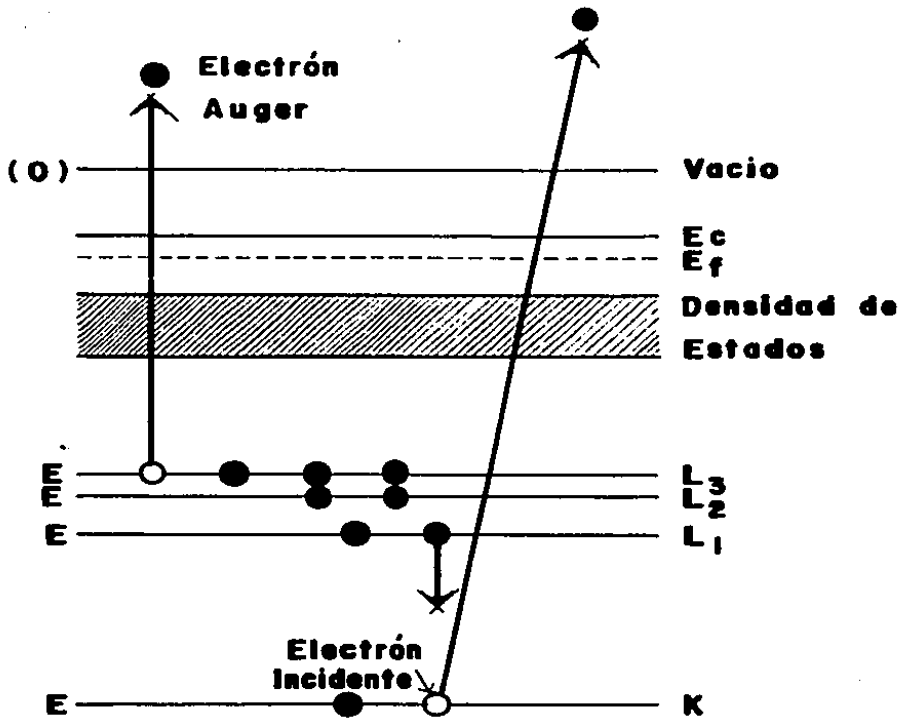
ANALISIS AUGER EN ACEROS NITRURADOS.

a) Espectros Auger de los aceros nitrurados.

En 1925 Pierre Auger descubrió el efecto que lleva su nombre (20); muchos artículos se han publicado describiendo el proceso en detalle (21, 22, 23, 24). Los pasos básicos en la emisión de un electrón se ilustran para el caso específico KL_1L_3 en la Figura 4.1. Si un átomo es ionizado por sacar un electrón de una capa interior (v.gr. la capa K) éste se desexcitará con un electrón de una capa superior (v.gr. la capa L) que cae al agujero inicial. Esto está acompañado por una energía de relajación $E(K) - E(L)$, la cual puede aparecer en forma de fotón como en la fluorescencia de rayos X, o puede ser transferida a otro electrón de una capa más alta, el cual si la energía es suficiente escapará del átomo. A tal electrón se le conoce como electrón Auger y tiene una energía empírica dada por (22):

$$E(Z) = E_K(Z) - E_{L_1}(Z) - E_{L_3}(Z + \Delta) - \Phi \quad (4.1)$$

donde Z es el número atómico del átomo, y Φ es la función de trabajo de la superficie. El término Δ en la ec. 4.1 se incluye para tomar en cuenta que el átomo final queda en un estado cargado. Cuando el electrón final es expulsado, experimentalmente se encuentra que Δ tiene un valor entre $1/2$ y $3/4$ (22). La energía de un electrón Auger está determinada por las transiciones involucradas en su producción. Un electrón Auger ABC es uno que resulta de la ionización de un electrón de la capa A, el descenso de un electrón de la capa B al agujero creado y



E_c = Base banda de valencia
 E_f = Nivel de Fermi

Figura 4.1 Proceso Auger KL_1L_3 .

la expulsión de un electrón de la capa C.

Las energías de las transiciones de electrones Auger están graficadas como función del número atómico en la Figura 4.2. en la cual se puede ver que los picos Auger más intensos son observados para las transiciones ABC donde $B = C = A + 1$. esto es, KLL, LMM, MNN, etc.

Los electrones Auger pueden ser producidos en cualquier átomo que ha sido ionizado por quitar un electrón de una capa interior. Esta ionización puede ser producida por bombardear el átomo con electrones (25), fotones (26) o iones (27) que proporcionen una energía mayor que la energía de amarre de los electrones. (27). No se observan transiciones Auger en el caso de los elementos hidrógeno y helio.

Mediante este efecto se pueden analizar el tipo de átomo, molécula o compuesto que se tiene en la superficie de una muestra, ya que la energía cinética de un electrón Auger es característica para cada átomo. Para esto se hace incidir un haz de electrones sobre la muestra y se coloca un detector que recoge los electrones emitidos y mide sus diferentes energías cinéticas.

Posteriormente se grafica el número de electrones $N(E)$ contra la energía cinética en eV. Una distribución de energía típica de electrones secundarios, como la descubierta por Rudberg (28), $N(E)$ contra E (eV) es la que se muestra en la Figura 4.3. donde se puede apreciar tres regiones con comportamientos distintos.

La región (1) muestra la forma del pico de los electrones que son reflejados elásticamente; en la región (2) se tiene un pico grande de un ancho aproximado de 10 eV cerca de $E = 0$. (29). y en

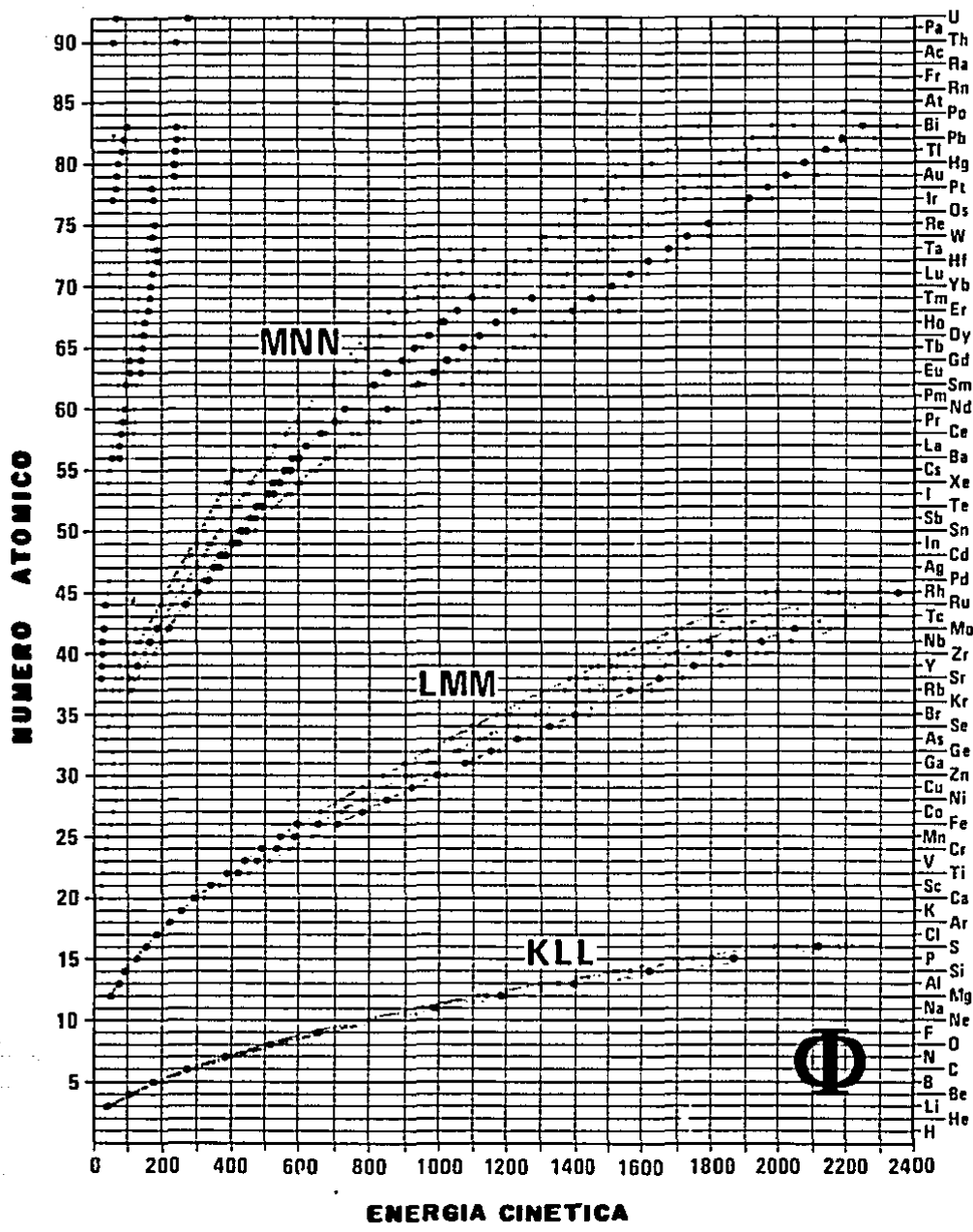


Figura 4.2 Energías de transición vs número átomico.

la región (3) es una región con relativamente pocos electrones. La región cerca de $E = 0$, se puede entender de la siguiente manera: un electrón primario incidente hará varias colisiones dentro del sólido emitiendo los electrones secundarios. Estas son debidos a desexcitaciones colectivas del sólido en forma de electrones secundarios (30), o bien en colisión directa entre electrones (31). Este pico cerca de $E = 0$ puede elevarse mucho (estrictamente válido sólo para metales). Los electrones más internos necesitan de una función de trabajo para escapar de la superficie, así que el tamaño del pico es muy sensible a pequeños cambios en la función de trabajo (32). La región (3) es de gran interés en los estudios de análisis de superficies, ya que es ahí donde se encuentran los picos Auger, y estos picos proporcionan información acerca de la composición química de la superficie.

Para lograr esta distribución de electrones secundarios provenientes de la muestra se emplea un Microscopio Auger de Barrido (Physical Electronics 590). A continuación se describe brevemente este aparato: consta de un sistema de ultra - alto vacío, de un cañón de electrones para excitación de la muestra (electrones primarios), de un analizador de espejo cilíndrico (C.M.A.), para detección de los electrones Auger acoplado a un multiplicador de electrones, además de un sistema de control de datos computarizado. El esquema del aparato se muestra en la Figura 4.4. La forma en que funciona este instrumento es como sigue: la muestra es bombardeada con el cañón de electrones el cual contiene un sistema de lentes electromagnéticas: el haz de electrones primarios incide

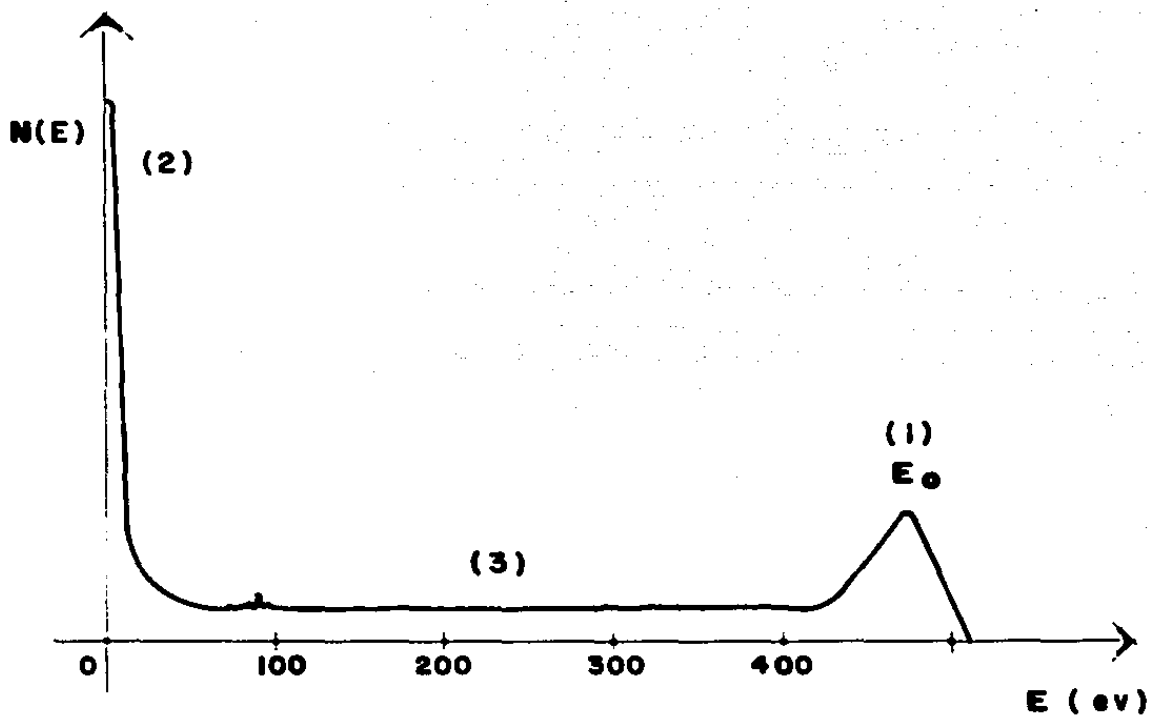


Figura 4.3 Distribución de Energía de electrones secundarios $N(E)$ vs E .

perpendicularmente a la muestra: la energía de este haz está entre 2 - 10 KeV y el haz puede ser enfocado con un tamaño menor que 1 μ m. Los electrones secundarios provenientes de la muestra pasan a través de una rejilla de entrada al centro de dos cilindros coaxiales. Se aplica un potencial negativo V al cilindro exterior y los electrones que tienen la energía correcta son deflectados a través de la rejilla de salida y colectados usando un multiplicador de electrones. Al barrer V sobre el intervalo deseado se puede generar el espectro. Usando este dispositivo se obtiene el espectro $N(E)$ como función de la energía directamente. Como en la función de distribución de energía de electrones secundarios $N(E)$ vs E , es difícil apreciar los picos Auger, se utiliza la primera derivada de esta distribución de energía $dN(E) / dE$. Entonces el espectro se presenta en forma de $dN(E) / dE$ vs E , lo que permite identificar mejor las transiciones Auger que se llevaron a cabo; esto lo hace el aparato automáticamente.

Este tipo de analizador tiene una alta eficiencia de colección porque solamente los electrones que tienen la energía deseada pasan a través del analizador. Es inevitable que aparezca un fondo de electrones en el espectro, el cual se conoce como ruido o fondo del espectro.

Mientras se está obteniendo el espectro es posible usar un osciloscopio y observar la distribución de electrones secundarios que se está tomando en la zona que se está analizando. La resolución de este tipo de analizador, $\Delta E / E$, para el C.M.A. es de aproximadamente 0.005. Es decir que cuando la energía de los electrones es de 100 eV, eso permite distinguir dos picos

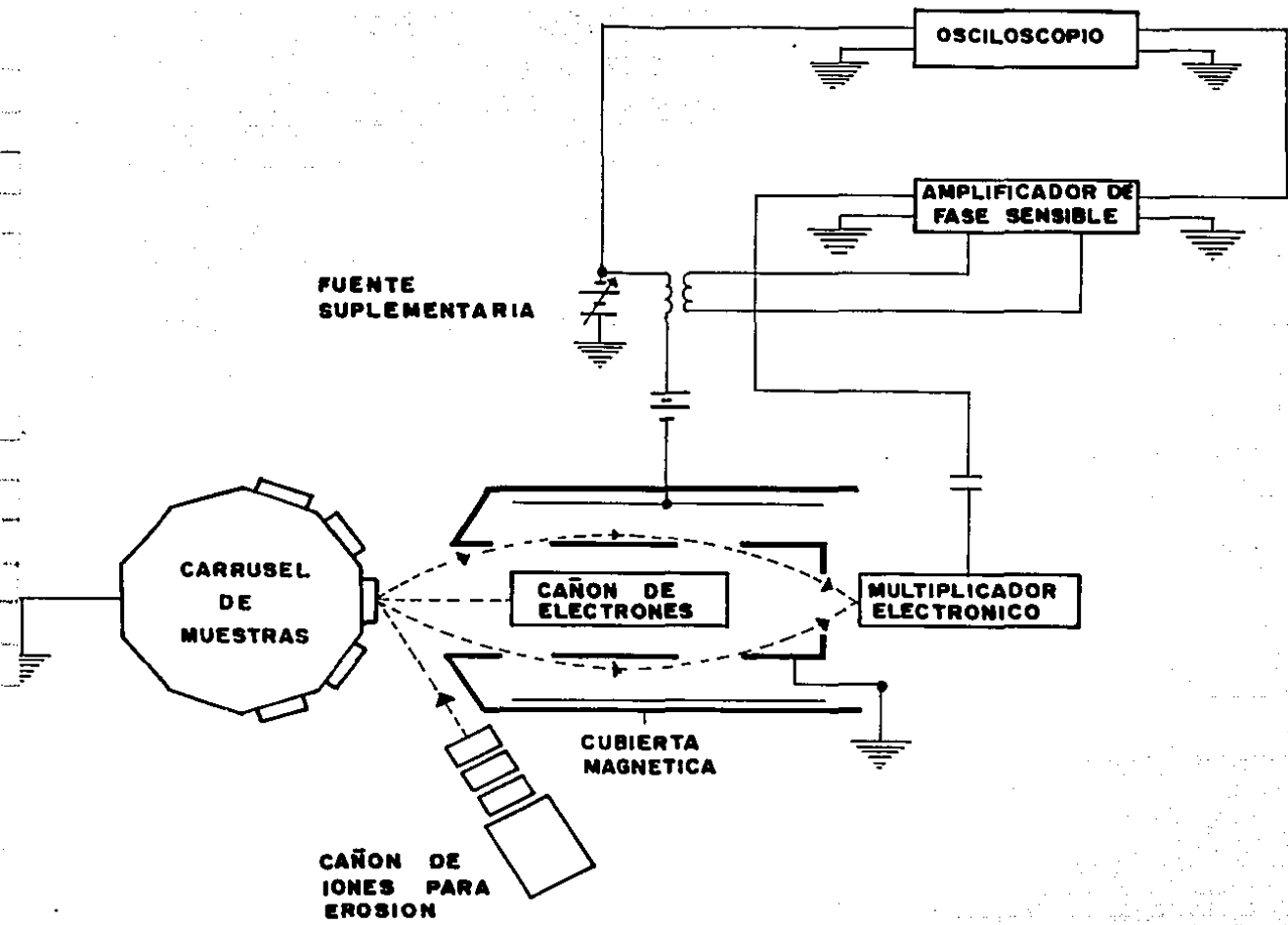


Figura 4.4 Microscopio de barrido (Physical Electronics).

separados por una energía mayor que 0.5 eV. Cuando los espectros son tomados en zonas que incluyan transiciones en regiones de 1000 eV, entonces se distinguen picos separados por energías mayores a 5 eV.

En este caso se tomaron los espectros de cuatro aceros nitrurados D2, M2, H-11 y 4140, cuyos espectros cerca de la superficie nitrurada se presentan en las Figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 respectivamente; éstos fueron sometidos a un tratamiento térmico previo a la nitruración, como el que se mencionó en el capítulo II, y nitrurados todos juntos con las condiciones descritas en el capítulo III.

En cada uno de los espectros se observa que la concentración de nitrógeno es variable. Para el nitrógeno la transición $KL, L_{1,2}$ se encuentra en 379 eV, y para el hierro la transición $L_{1,2}, M_{2,3}, M_{4,5}$ en 602 eV, la $L_{1,2}, M_{2,3}, M_{4,5}$ en 656 eV y $L_{1,2}, M_{2,3}, M_{4,5}$ en 711 eV. Además se observan ciertos contaminantes como son el potasio, fósforo, cloro y calcio (33), probablemente debidos al manejo y preparación de las muestras. Siempre aparecen también el carbono y el oxígeno.

b) Curvas Nitrógeno vs Profundidad.

En los aceros nitrurados se realizó un perfil de microdureza (éste se describirá en el capítulo V). La posición de cada una de las indentaciones es conocida, desde la superficie hasta el interior de la muestra.

El análisis Auger se puede hacer en forma puntual o por zonas o áreas. En el presente caso se efectuó en cada una de las indentaciones en forma puntual. El espaciamiento entre

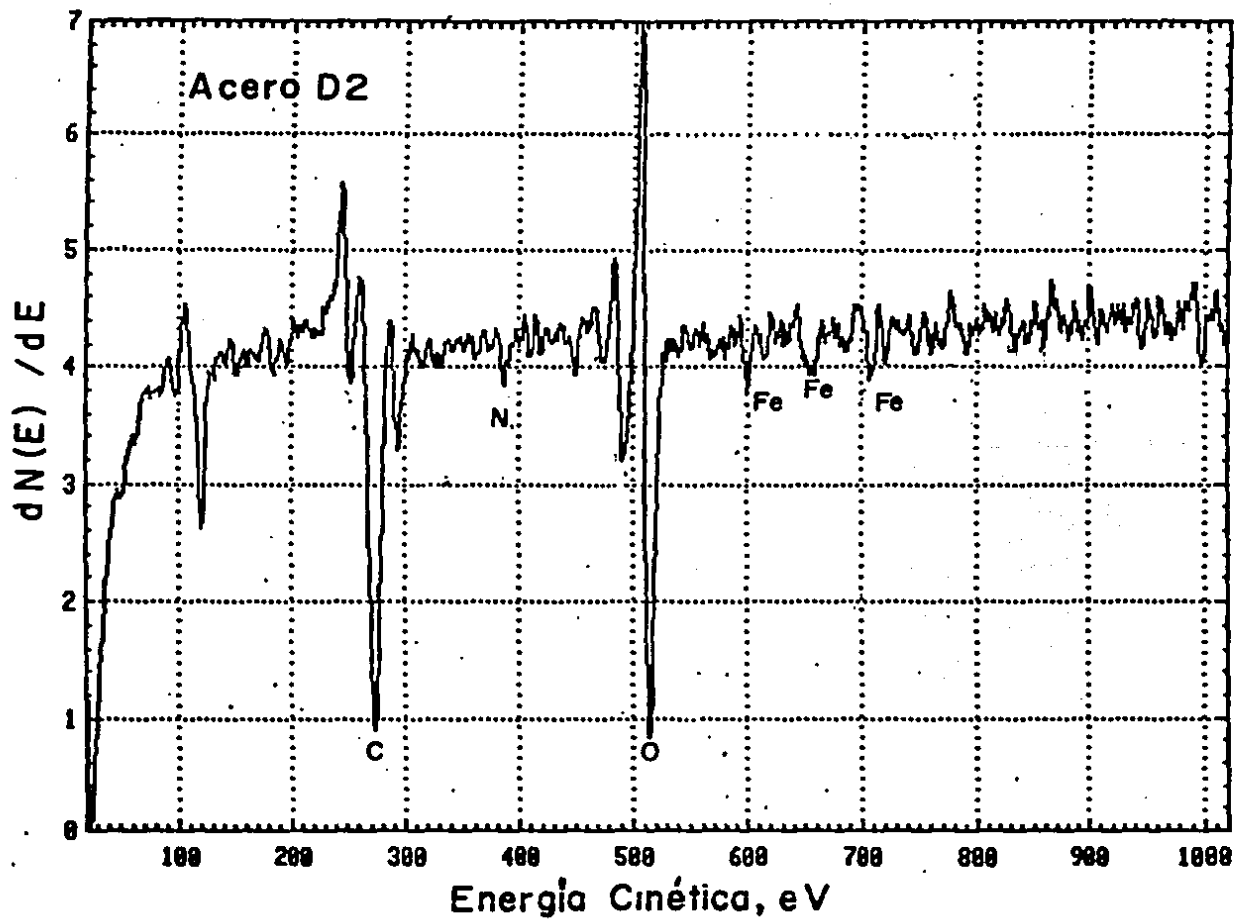


Figura 4.5 Espectro Auger del acero nitrurado D2.

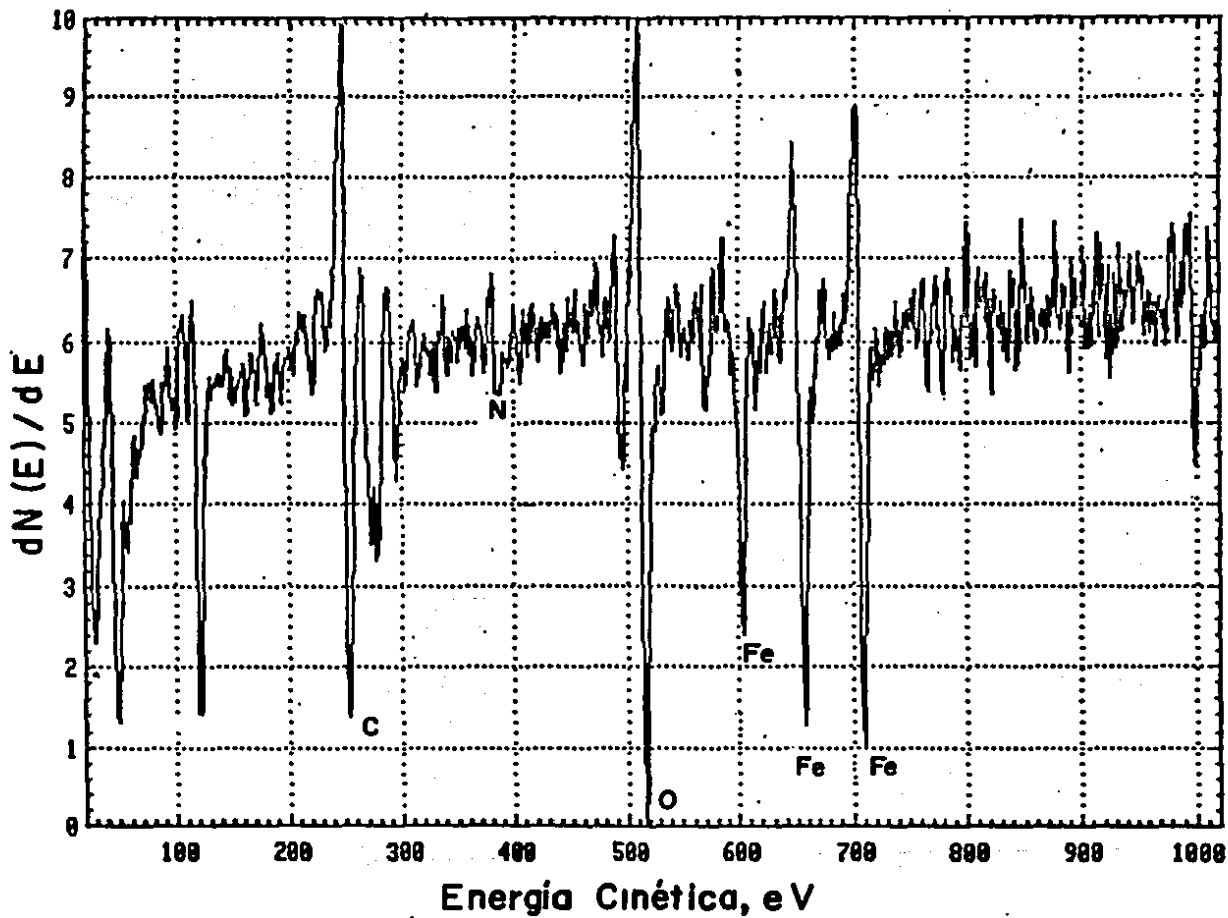


Figura 4.6 Espectro Auger del acero nitrurado M2.

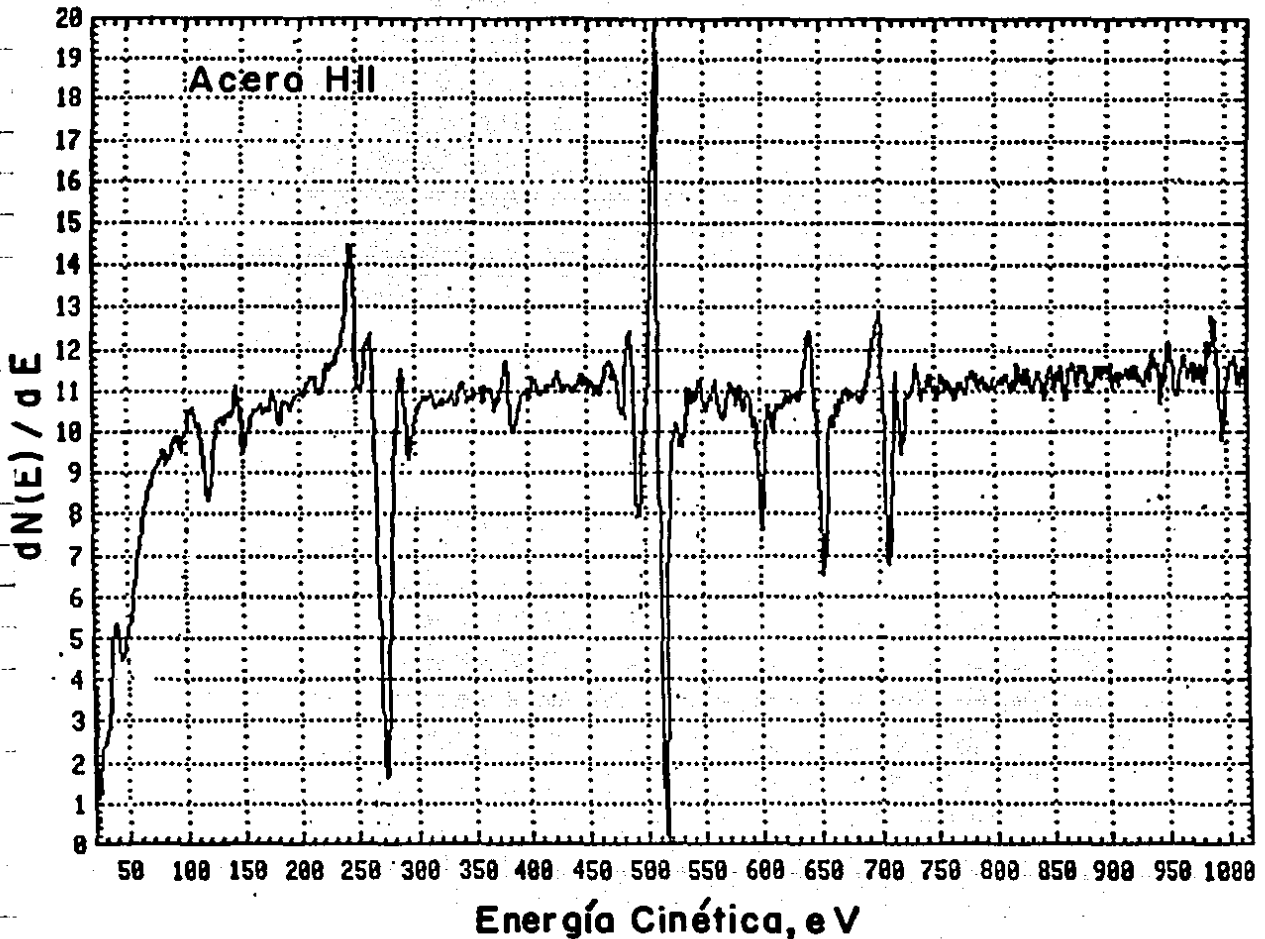


Figura 4.7 Espectro Auger del acero nitrurado H-11.

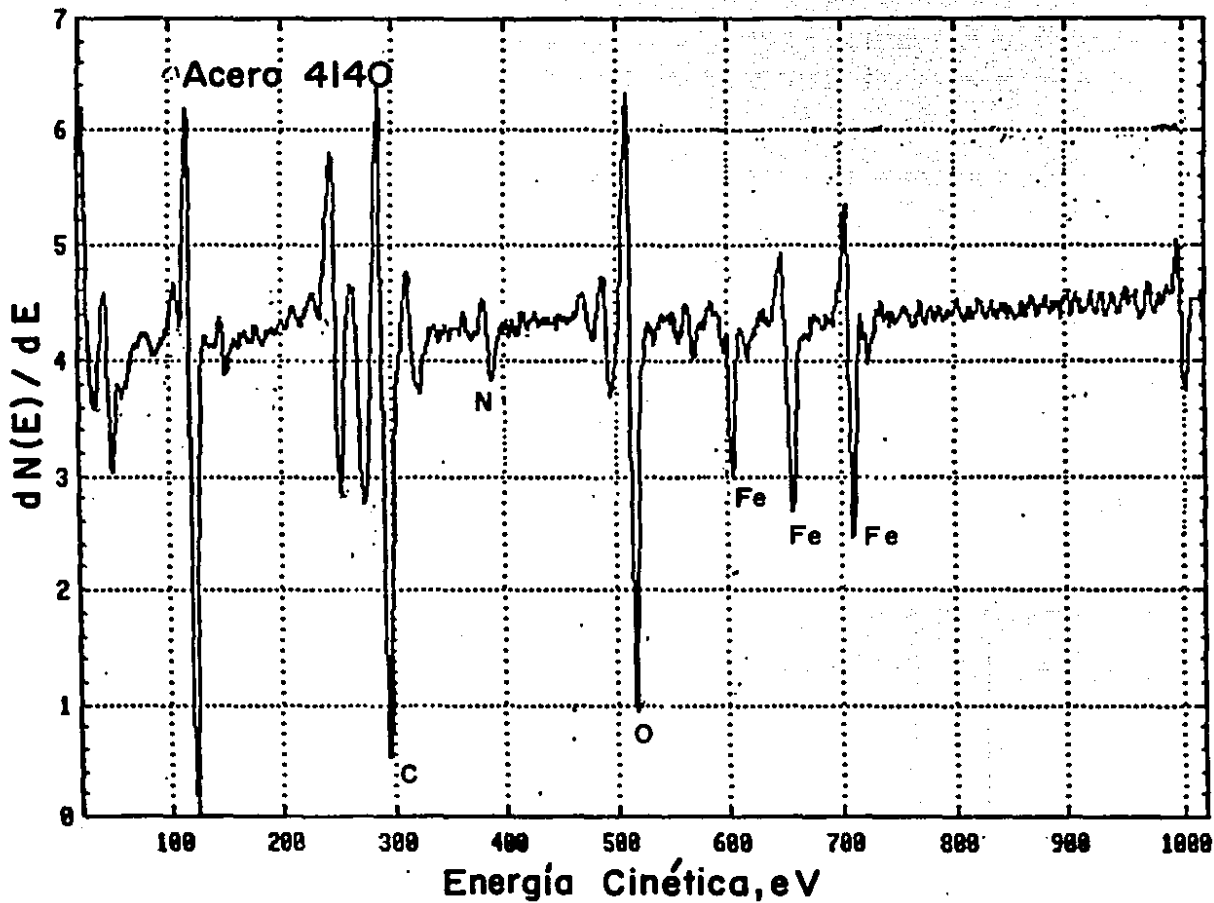


Figura 4.8 Espectro Auger del acero nitrurado 4140.

indentaciones es de aproximadamente 10 μm . y se analiza hasta una profundidad de 200 μm . En cada punto se determinó la razón de contenido de nitrógeno al contenido de fierro. El contenido de cada uno de estos elementos se obtuvo en unidades arbitrarias pero proporcionales a la razón del pico máximo al pico mínimo en el espectro derivado.

Las sensibilidades relativas del instrumento empleado en este análisis son para el nitrógeno 0.35 y para el fierro 0.20. Cuando la energía de excitación es de 3 keV. Entonces en la razón de concentraciones N/Fe es de 0.57 veces la razón de las señales medidas (33). El criterio que se estableció para decidir hasta dónde penetró el nitrógeno en la muestra fue tomar los espectros cada 10 μm . a partir de la superficie y cuando en el espectro obtenido la señal pico a pico del nitrógeno quedaba dentro de los límites de la señal ruido del espectro derivado, se consideró que ahí ya no había nitrógeno y que esa era su distancia de penetración.

Dadas las características del fenómeno que se está estudiando, se puede pensar que el nitrógeno que llega a la superficie de la muestra golpea a la misma y con ello se producen varios fenómenos como son la erosión, la difusión del nitrógeno y la formación de compuestos (como nitruros de fierro, carbonitruros o cromonitruros) entre otros. La penetración máxima de los iones de nitrógeno por impacto directo sobre la superficie de la muestra es de aproximadamente 100 Å (15); por lo que una penetración mayor es debida a difusión térmica de los iones de nitrógeno en la muestra.

Suponiendo que el nitrógeno se difunde, el fenómeno se puede

representar por la segunda ecuación de Fick, que describe la variación de la concentración (C) de la sustancia que difunde en el espacio (X) y en el tiempo (t), es decir, $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$. Su solución para las condiciones de frontera $C_0 = 0$ para $t = 0$ y $C_0 = C_0$ para $t > 0$, está dada por la función de error complementaria del tipo:

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4.2)$$

Mediante esta expresión se puede determinar el coeficiente de difusión D y la concentración en la superficie C_0 .

Como se cuantificaron sólo el nitrógeno y el hierro, sus concentraciones están relacionadas por $N + Fe = 1 - (\%A)$, donde (%A) es el porcentaje de elementos aleantes. Por lo tanto la fracción de nitrógeno presente en términos de la relación N / Fe está dada por:

$$N = \frac{1 - (\%A)}{1 + Fe/N}$$

Posteriormente se graficó la fracción de nitrógeno (en porcentaje en peso) contra la profundidad, para cada acero estudiado. Las Figuras 4.9, 4.10, 4.11, y 4.12, nos muestran las gráficas correspondientes para cada uno de estos aceros. La curva sólida que aparece en estas Figuras representa un ajuste numérico de la función de error a los datos, de acuerdo con la expresión 4.2. En la figura 4.13 (34) se puede observar que la fracción de nitrógeno en la superficie C_0 es diferente para cada acero, siendo ésta mayor para el acero D2 y teniendo el menor valor en el caso del acero 4140. La difusión del nitrógeno en el caso del acero D2 se ve que tiene una alta concentración en la superficie pero decae rápidamente, y a las 180 μm ya no se observa. Para los aceros H-11 y M2 se observa que la

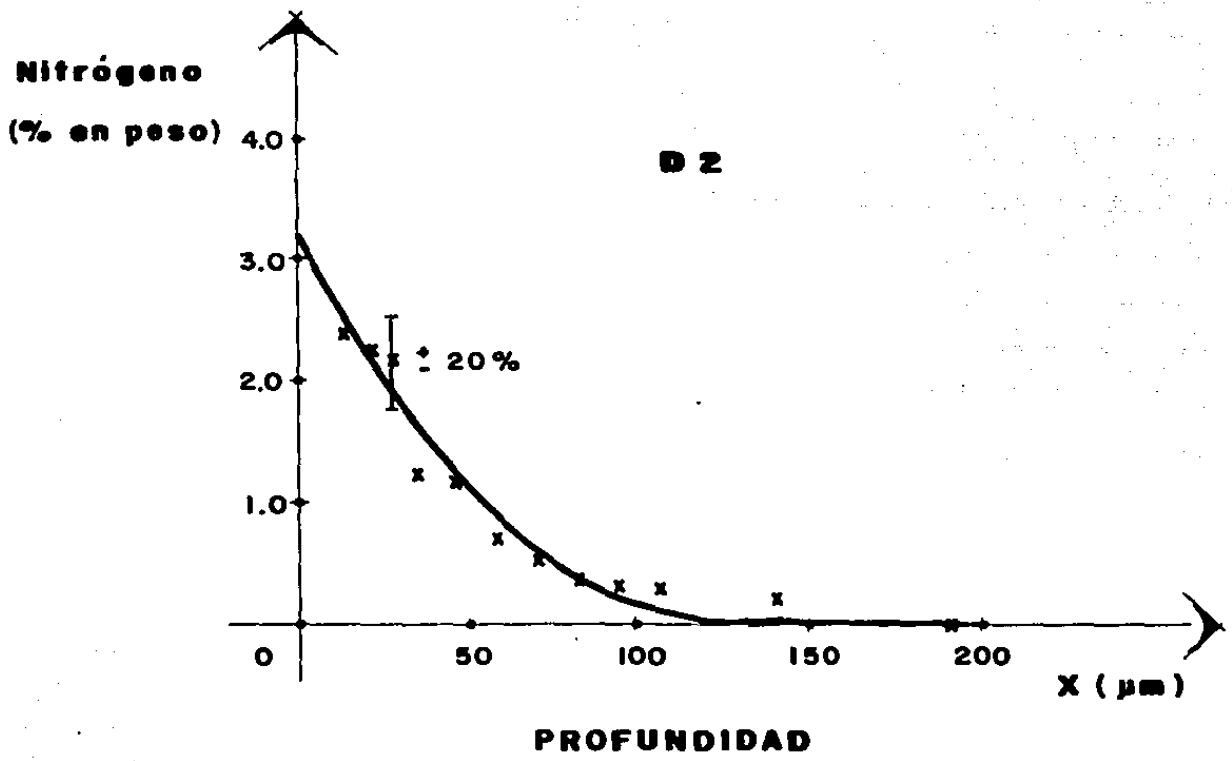


Figura 4.9 Curva de nitrógeno vs profundidad para el acero nitrurado D2.

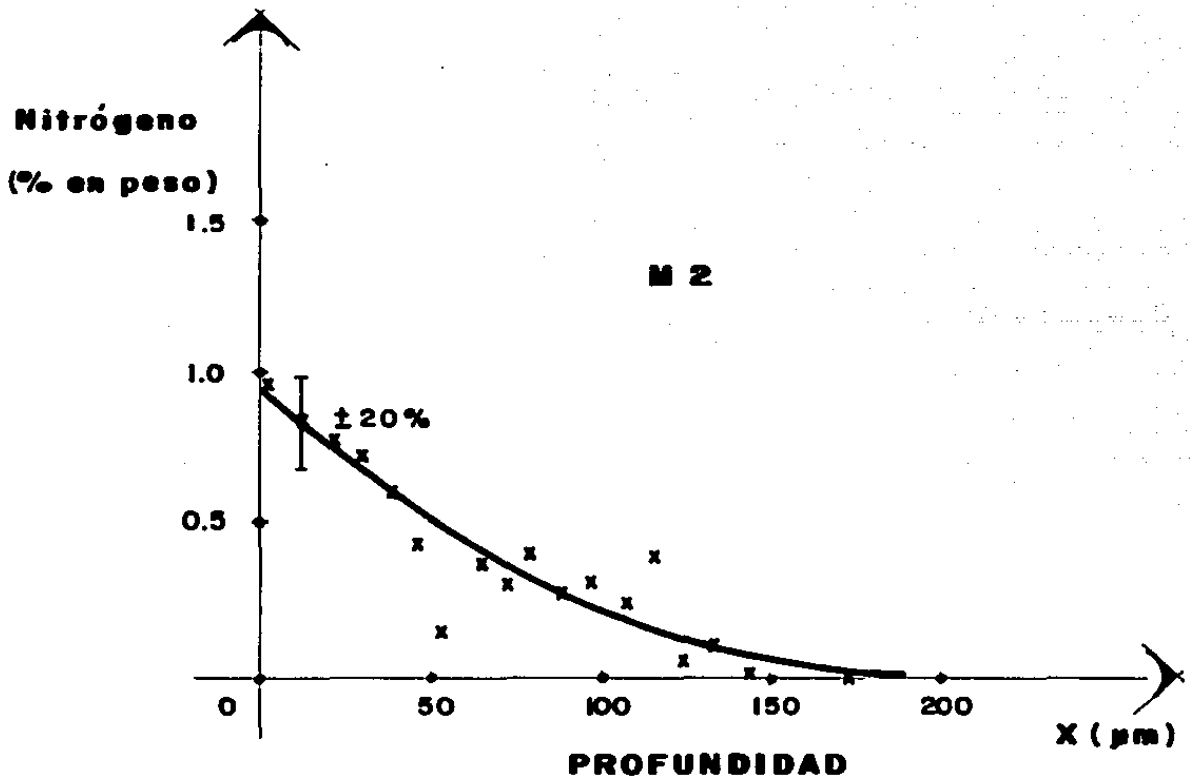


Figura 4.10 Curva de nitrógeno vs profundidad para el acero nitrurado M2.

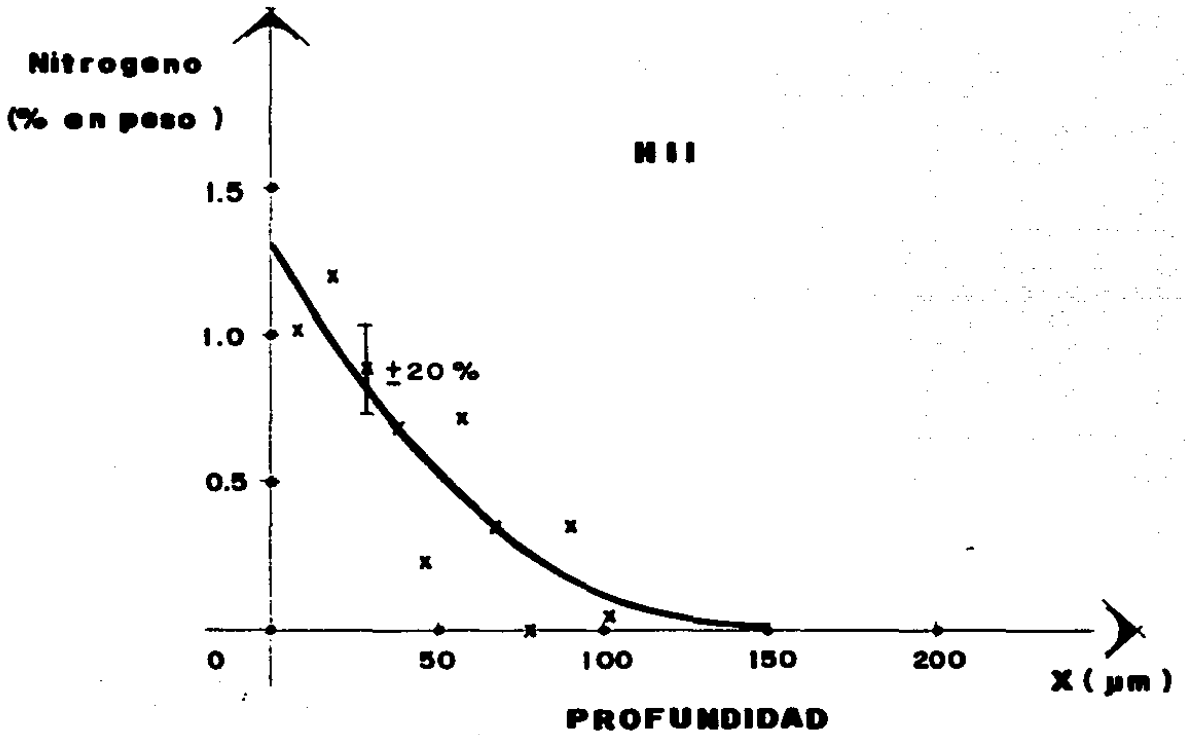


Figura 4.11 Curva de nitrógeno vs profundidad para el acero nitrurado H-11.

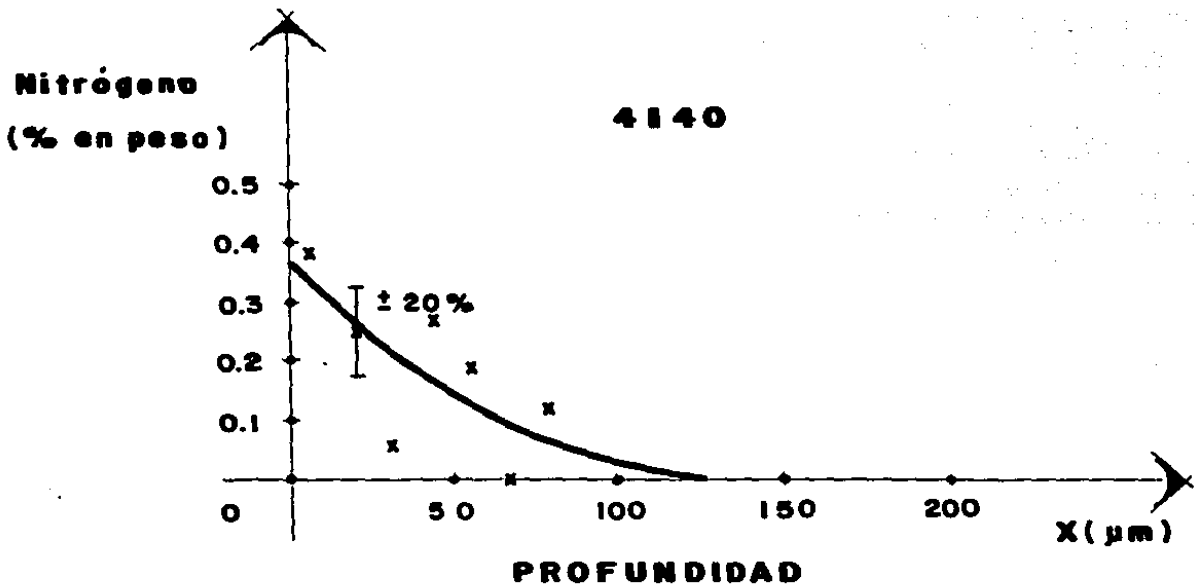


Figura 4.12 Curva de nitrógeno vs profundidad para el acero nitrurado 4140.

Nitrógeno
en la
superficie
(% en peso)

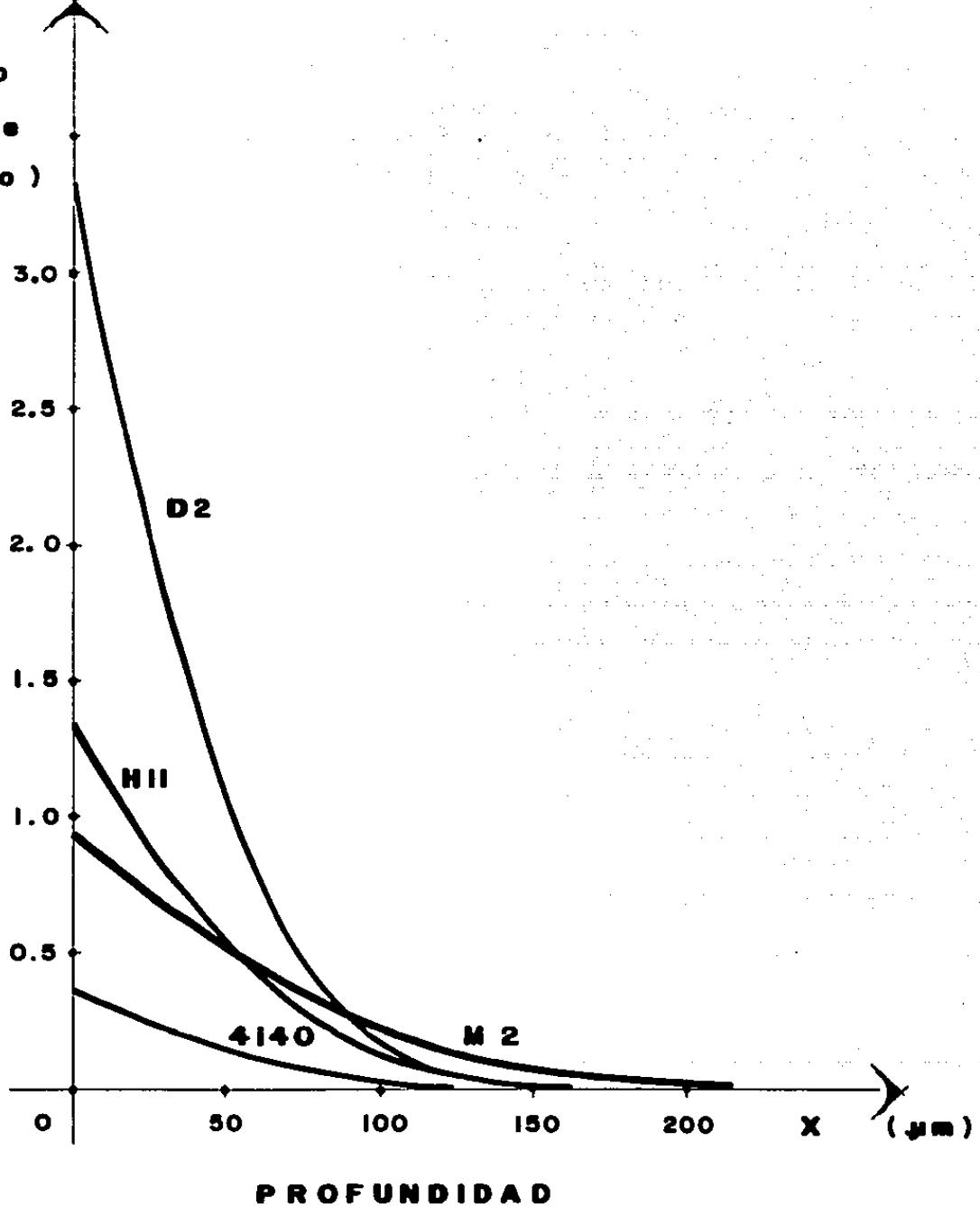


Figura 4.13 Curva de nitrógeno vs profundidad para los cuatro aceros nitrurados.

concentración de nitrógeno en la superficie no es muy alta con respecto a la anterior: es mayor en el caso del acero H-11 que en el del acero M2, pero se observa que el nitrógeno penetró más en M2 que en H-11, prácticamente al doble. En el caso del acero 4140 se ve que la fracción de nitrógeno en la superficie es menor que en los demás aceros. También lo es su penetración, ya que a las 85 μm de profundidad ya no se observa nitrógeno.

Dichos efectos se pueden atribuir al tipo de aleantes que tiene el acero, siendo el acero más aleado el M2 y el menos aleado el 4140 de los considerados aquí.

c) Análisis de Singularidades en el Perfil de Microdureza

Como se mencionará en el capítulo V, en los aceros nitrurados se realizó un perfil de microdureza. Un caso curioso resultaba en el perfil que se le hizo al acero M2. Cuando se estaba a 334 μm de la superficie nitrurada se obtuvo un valor de microdureza mucho muy grande con respecto a los valores que se estaban obteniendo en el perfil. Se pensó que se trataba de un error experimental, aunque quedó la duda. Para disipar esa duda se hizo un análisis Auger en la zona considerada, tanto puntual como por zona. En la Figura 4.14 se presenta la fotografía de la indentación donde se tenía el aumento en el valor de microdureza, se observa una partícula grande y la huella de la indentación. En la figura 4.15 se presenta el espectro Auger puntual correspondiente a dicha partícula. Se puede observar la presencia de picos de vanadio además de los picos de nitrógeno, carbono y fierro, siendo mayores los correspondientes al elemento

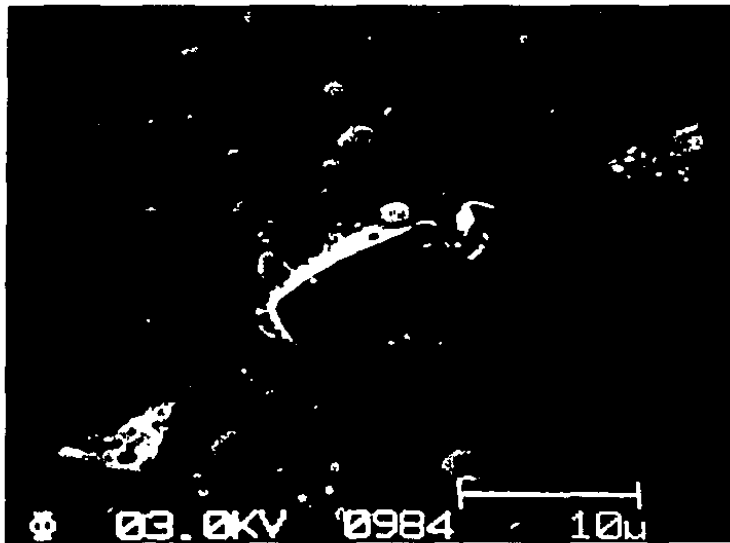


Figura 4.14 Fotografía de la indentación donde se tenía la singularidad, en el perfil de microdureza.

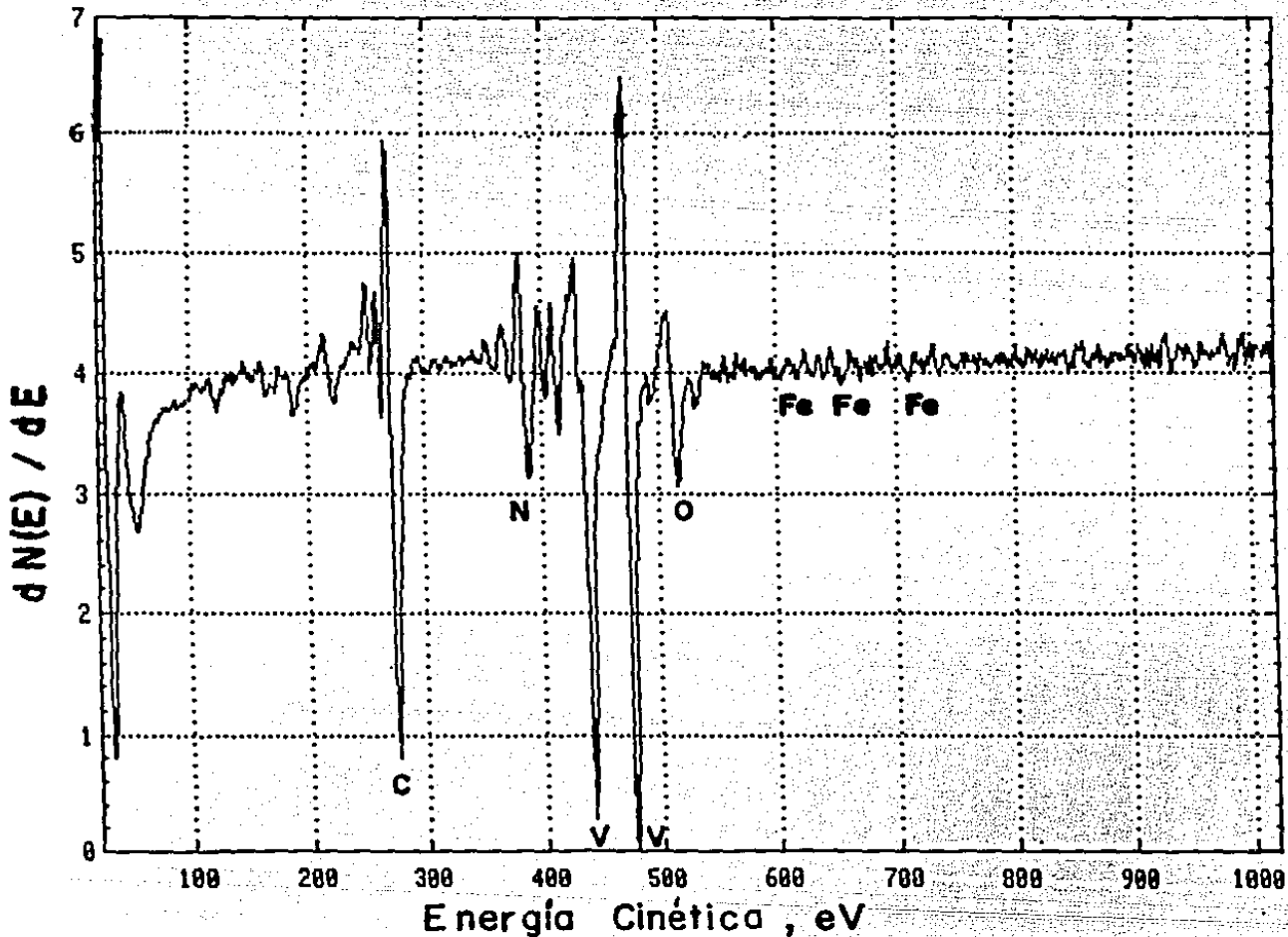


Figura 4.15 Espectro Auger de la partícula singular; probable carbonitruro de vanadio.

vanadio. De la forma en que aparecen los picos de carbono como los de vanadio, se puede decir que lo que se tiene en esa partícula es un carbonitruro de vanadio, conocido en la literatura (35) como un compuesto intermetálico que se caracteriza por su dureza. Posteriormente se hizo un análisis Auger de zona alrededor de la partícula, observándose en el espectro que los picos de nitrógeno y carbono eran pequeños, no se aprecian picos de vanadio y solamente sobresalían los picos de fierro y oxígeno; así que la mayor parte de nitrógeno se concentraba en la partícula.

d) Efecto de algunos aleantes en la concentración de N

En las curvas de nitrógeno contra profundidad que se presentaron en la Figura 4.13 se dijo que la concentración de N en la superficie era mayor para el acero D2 y menor para el acero 4140, efecto que se podía atribuir al tipo de aleantes. En este caso un elemento común para los cuatro aceros es el cromo. El contenido en cromo es mayor en el caso del acero D2 y menor en el caso del acero 4140. Así que se pensó hacer una gráfica de nitrógeno (en por ciento en peso) en la superficie contra concentración de contenido en cromo (concentración nominal). En la Figura 4.16 se presenta la gráfica de N en la superficie contra concentración de cromo en por ciento en peso. (34). Se observa una relación lineal de C_0 con el contenido de cromo. Es un hecho conocido (36) que el cromo es un fuerte formador de nitruros, como lo son los elementos aluminio, vanadio, molibdeno y tungsteno.

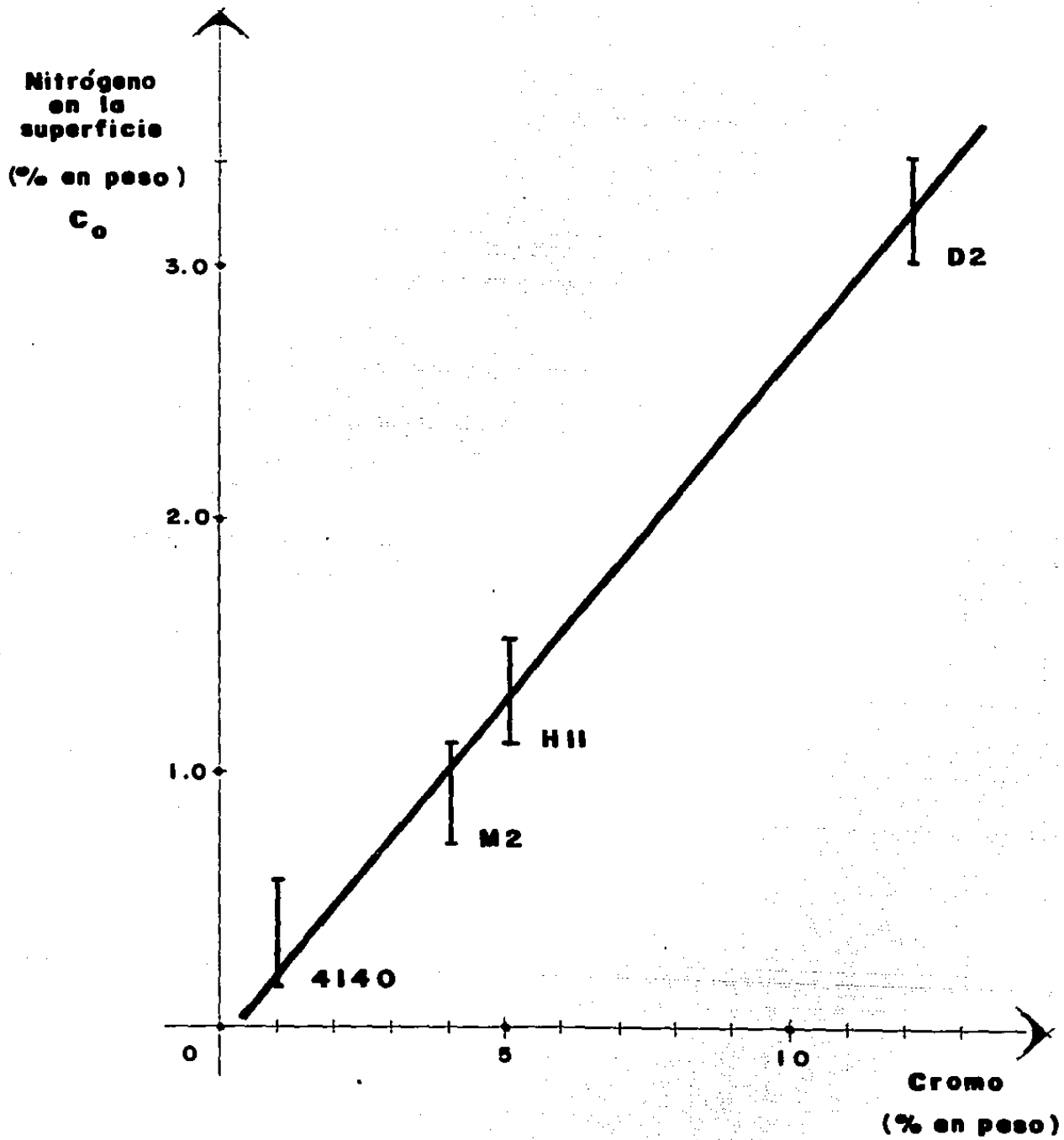


Figura 4.16 Efecto de un aleante común en los aceros nitrurados.

En cuanto a la difusión del nitrógeno se puede observar que el coeficiente de difusión es menor si el acero tiene muchos aleantes; esto depende también de que en el acero se tengan aleantes que sean o no formadores de nitruros. En la Tabla 4.1 se puede apreciar este efecto. El acero D2 tiene el menor coeficiente de difusión, mientras que el coeficiente de difusión del acero M2 es casi el doble del coeficiente de difusión del acero H-11.

Tabla 4.1 Coeficientes de Difusion de los
Aceros Nitrurados.

ACERO	NITROGENO en la Superficie	DIFUSION	CROMO
	C _o (% en peso)	D 1x10 ⁻¹⁰ cm ² / seg	Cr (% en peso)
4140	0.369	2.08	1
M2	0.927	4.23	4
H11	1.33	2.15	5
D2	3.25	1.56	12

Si suponemos que en un espesor de 10 \AA , se forma la fase Fe_4N , se tiene que hay 6.023×10^{23} mol en 342.4 g. (o sea el peso molecular de Fe_4N). entonces en un gramo hay 1.84×10^{21} mol/g, considerando la densidad de Fe_4N , tenemos que ésta es del orden de 6.6 g/cm^3 . por lo tanto se tiene que hay $1.21 \times 10^{22} \text{ N/cm}^3$, y $4.84 \times 10^{22} \text{ Fe/cm}^3$.

Si el flujo de nitrógeno que llega a la muestra es 10^{15} N/cm^2 - seg. entonces en un volumen de $1 \text{ cm}^2 \times 10^{-7} \text{ cm}$, en un segundo hay 10^{22} N/cm^3 .

Para calcular el flujo difusivo en la muestra se usa la expresión $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$ (la primera ley de Fick), aplicada al caso específico del acero D2 ($D = 1.56 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{seg}$), se requiere un gradiente de concentración $\frac{\partial C}{\partial x}$ que aquí se considera lineal. Para el caso del acero D2 se determinó una concentración superficial de 3.25 % N en peso, equivalente aproximadamente a $0.6 \times 10^{22} \text{ N/cm}^3$. Como esta cantidad cae a la mitad de su valor en 50 μm ; entonces el gradiente de concentración resulta ser $0.6 \times 10^{24} \text{ N/cm}^4$ de donde se calcula $J_s = 0.9 \times 10^{14} \text{ N/cm}^2$ - seg.

El flujo difusivo resulta ser del orden del 10 % del flujo estimado de llegada. Entonces se considera que el resto, se evapora, o sufre erosión iónica o bien se acumula en ese espesor.

El tiempo para que estos iones se difundan una distancia de 10 \AA , calculado a través de los coeficientes de difusión medidos, es del orden de microsegundos.

CAPITULO V

Microdureza de los Aceros Estudiados.

a) Curvas de Microdureza Meyer para los Aceros.

La dureza de un material implica una resistencia a la deformación; en metales esta propiedad es una medida de su resistencia a una deformación permanente o plástica, aunque es un término que no está bien definido. En pruebas mecánicas de materiales la dureza es lo más parecido a una resistencia promedio a ser indentado (penetrado). En el área ingenieril significa una medida específica y fácilmente realizable que indica alguna propiedad sobre la tenacidad o el tratamiento térmico del material.

En términos generales hay tres tipos de medidas de dureza, dependiendo de la manera en que se realice la prueba; dureza por incisión (rasgadura), dureza por indentación y dureza dinámica o de rebote. Solamente la dureza por indentación tiene interés en la ingeniería de metales. (37).

La primera prueba de dureza (microdureza) por indentación fue propuesta por J.A. Brinell. Consiste en indentar la superficie del metal con un balín de acero de 10 mm de diámetro con una carga de 300 Kg. durante 30 s.; el diámetro de la indentación es medido con un microscopio óptico de bajo poder después de quitar la carga. El número de dureza Brinell (BHN) está expresado como la carga P dividida entre el área de la superficie de la indentación, dada por:

$$BHN = P / (\pi D/2) (D - \sqrt{D^2 - d^2}) = P / \pi D t \quad (5.1)$$

donde P es la carga aplicada, D es el diámetro del balín en mm, d es el diámetro de la indentación en mm, t es la profundidad de la impresión en mm. Las unidades de la dureza Brinell son K_g / mm^2 . Pero la ecuación (5.1) no da una presión promedio sobre la superficie de la indentación por lo que no es un concepto físico satisfactorio. (37).

Meyer sugirió una definición más racional de la microdureza, basada en el área proyectada por la impresión en lugar del área de la superficie. La presión promedio entre la superficie del indentador y la indentación es igual a la carga dividida por el área proyectada de la indentación $P_m = P / \pi r^2$. Esta presión promedio puede tomarse como una medida de la microdureza, la cual es conocida como dureza Meyer.

$$\text{Dureza Meyer} = 4P / \pi d^2 \quad (5.2)$$

Las unidades de la dureza Meyer son iguales a las de la dureza Brinell. La dureza Meyer es una medida más fundamental de la microdureza por indentación, pero ésta se usa raramente en medidas prácticas. Meyer propuso también una relación empírica entre la carga y el tamaño de la indentación; esta relación es conocida como la ley de Meyer.

$$P = K d^{n'} \quad (5.3)$$

donde P es la carga aplicada en Kg, d es el diámetro de la indentación en mm, n' es una constante del material relacionada con el endurecimiento del metal, K es una constante del material que expresa su resistencia a ser penetrado. El parámetro n' es la pendiente de la recta cuando se grafica $\log P$ contra $\log d$; la constante K es el valor de P cuando $d = 1$. Para metales templados n' tiene un valor aproximado de 2.5; para metales

endurecidos por deformación tiene un valor de aproximadamente 2. Este parámetro puede ser relacionado de manera burda con el coeficiente de endurecimiento por deformación que aparece en la ecuaciones de las curvas esfuerzo - deformación (38). El exponente en la ley de Meyer es aproximadamente igual al coeficiente de endurecimiento por deformación más dos. (39).

Hay un límite inferior de carga abajo del cual la ley de Meyer no es válida, si la carga es demasiado pequeña la ec. (5.3) no se obedece, esta carga dependerá de la dureza del metal.

La prueba de microdureza Vickers H_V usa como indentador una pirámide de diámante de base cuadrada (DPH); el ángulo entre caras opuestas de la pirámide es de 136° el cual fue elegido porque es el que se aproxima mejor a la razón diámetro del indentador al diámetro del balín en una prueba de dureza Brinell. El número de microdureza con pirámide de diámante DPH o número de microdureza Vickers H_V está definido como la carga entre el área de la indentación, esta área es calculada midiendo con un microscopio las longitudes de las diagonales de la impresión.

H_V puede ser determinada de la siguiente ecuación:

$$H_V = 2P \operatorname{sen}(\theta / 2) / L^2 = 1.854 P / L^2 \quad (5.4)$$

donde P es la carga aplicada, L es la longitud promedio de las diagonales en mm, θ el ángulo entre caras opuestas del diámante (136°), las unidades de H_V son Kg/mm^2 . La prueba de microdureza Vickers proporciona una escala continua de microdurezas para carga dada, ya que las impresiones hechas con el indentador piramidal son geoméricamente similares sin importar el tamaño de la huella. La H_V puede ser independiente

de la carga: esto se debe de determinar para cada caso, excepto para cargas demasiado ligeras. Las cargas usadas ordinariamente en estas pruebas tienen un intervalo desde 1 a 120 g dependiendo de la dureza del material que se esta probando. A pesar de estas ventajas la prueba de microdureza Vickers no ha sido aceptada como una prueba rutinaria, debido a que es lenta y requiere de una cuidadosa preparación de las muestras e introduce errores personales en la determinación de la longitud de la diagonal. Para el caso de que la huella no sea perfecta, se han propuesto correcciones empíricas (40).

En este trabajo se realizaron pruebas de microdureza Vickers. Primero se determinó el intervalo de pesos para el cual n' es igual a 2, en la ley de Meyer, lo que da por resultado que los valores de microdureza Vickers no cambien drásticamente y las medidas sean más confiables.

Se realizó una curva Meyer para cada tratamiento térmico efectuado en el acero. Los tratamientos térmicos son: recocido, templado, templado y revenido y sin tratamiento térmico. La Figura 5.1 presenta un ejemplo de una curva de Meyer para el caso del acero H-13. En esta gráfica se puede observar que el intervalo de pesos donde no hay variación considerable de valores se encuentra entre 65 - 80 g. Para los otros tratamientos se obtuvieron curvas semejantes. Los errores que se cometen en la medida de la microdureza, se deben a la aplicación del peso en el cual se comete un error de ± 1 g, y en la medida de las longitudes de las diagonales de la indentación, en la cual se tiene una incertidumbre principalmente de apreciación de un 15 %.

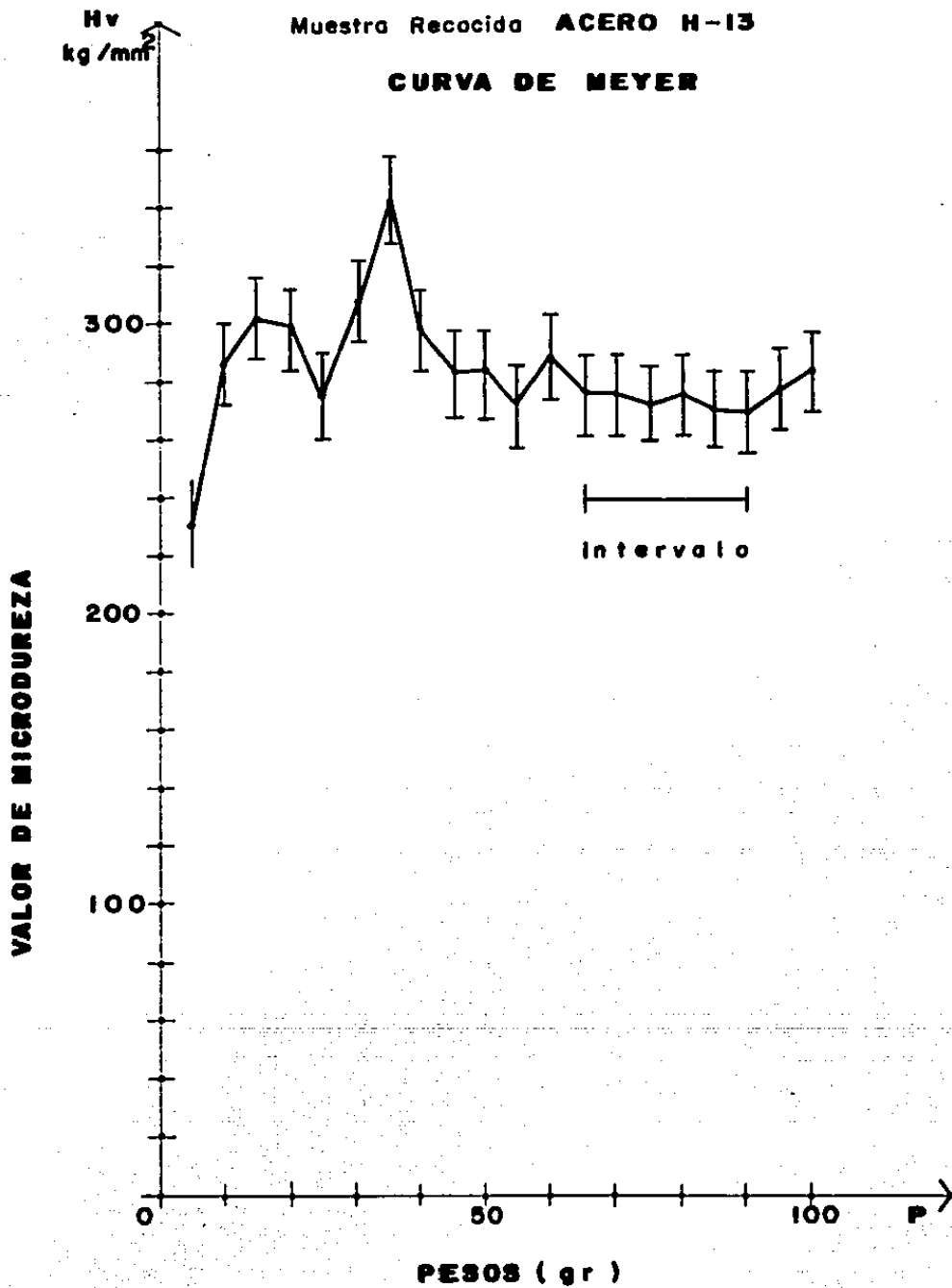


Figura 5.1 Curva de Meyer para el acero H-13.

b) Perfiles de Microdureza en Aceros Nitrurados.

A las muestras de acero una vez nitruradas se les hizo un corte perpendicular a la cara nitrurada. se pulieron a espejo. y posteriormente se realizo un perfil de microdureza Vickers usando un peso de 65 g determinado por el inciso anterior. desde la superficie de la muestra hacia el centro de la misma. Los resultados de este perfil correspondientes a los aceros M2, D2, H-11 y 4140 se presentan en las Figuras 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5 respectivamente. La curva solida que aparece en dichas Figuras corresponde a un ajuste numerico de una funcion de error complementaria que se les hizo a los datos. De estos ajustes se obtuvieron un coeficiente de difusion $D(H_v)$ y un valor superficial $C_0(H_v)$ correspondientes al perfil de microdureza. La línea recta paralela al eje de la profundidad corresponde al valor de microdureza para el cual ya se obtiene un valor constante. que es cercano al valor de microdureza para el tratamiento termico de templado y revenido.

En la Figura 5.6 se puede observar que el acero que tiene el valor de microdureza más alto es el M2 y el que tiene el menor valor de microdureza es el acero 4140. y que a partir de las 100 um de profundidad los valores de microdureza son casi constantes excepto para el acero D2 que decae mas rapidamente y a las 60 um de profundidad la microdureza es casi constante, pero mayor que el valor de microdureza que se obtuvo en el tratamiento termico de templado y revenido; lo que se puede observar en la Figura 5.7.

M 2

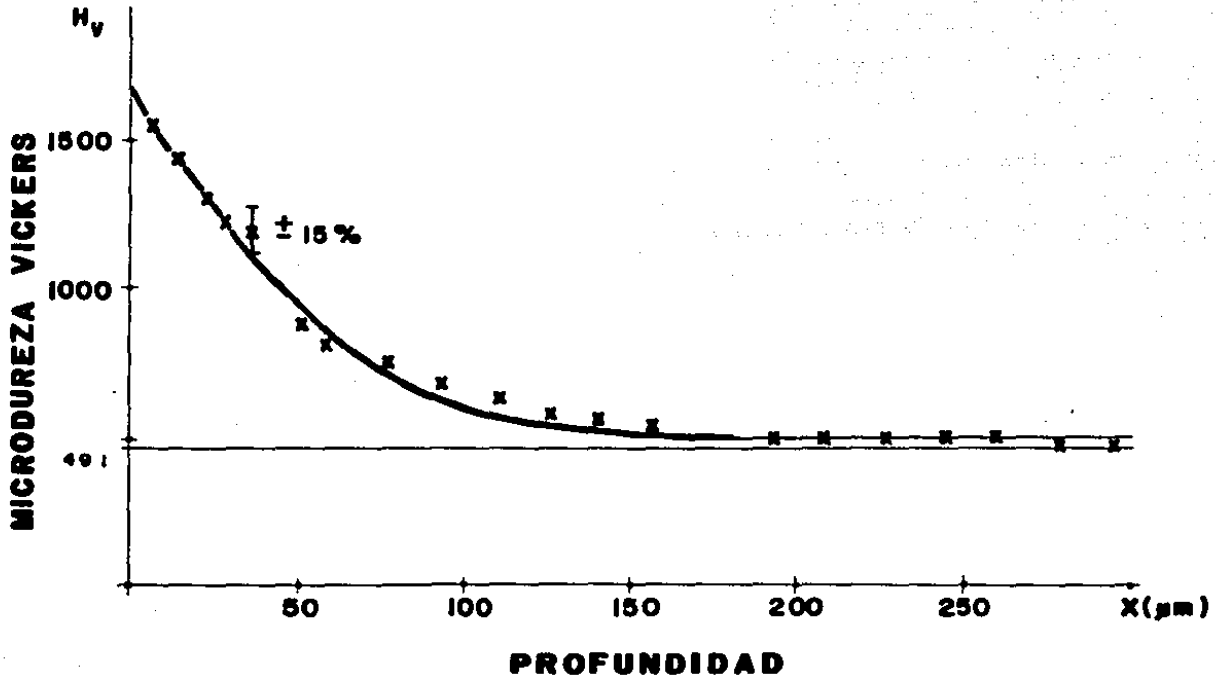


Figura 5.2 Perfil de microdureza vs. profundidad para el acero nitrurado M2.

D2

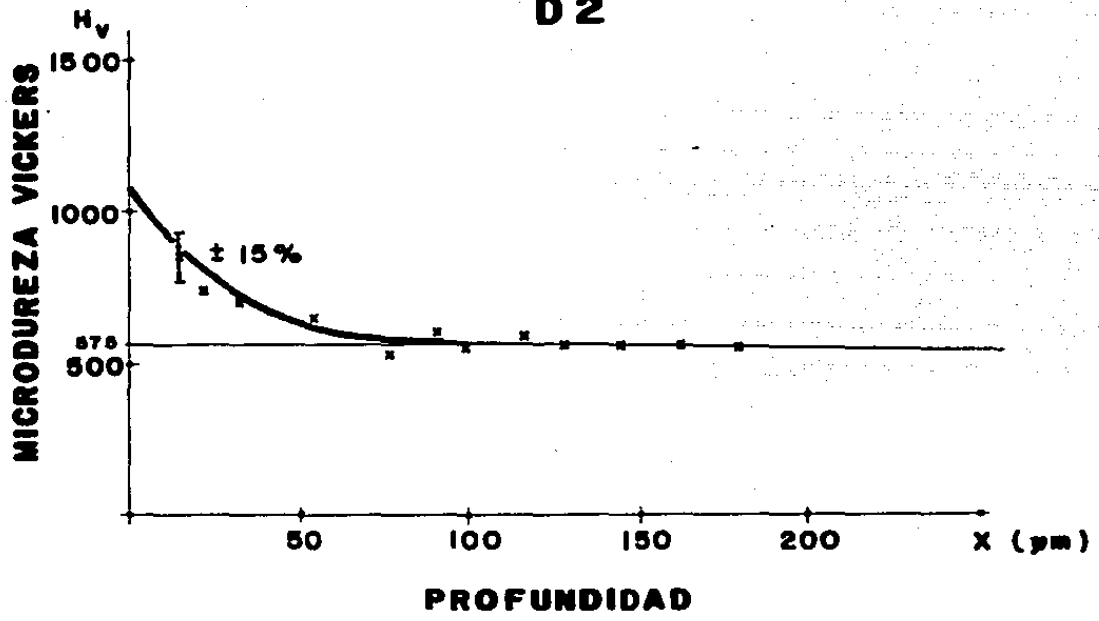


Figura 5.3 Perfil de microdureza vs profundidad para el acero nitruado D2.

H-11

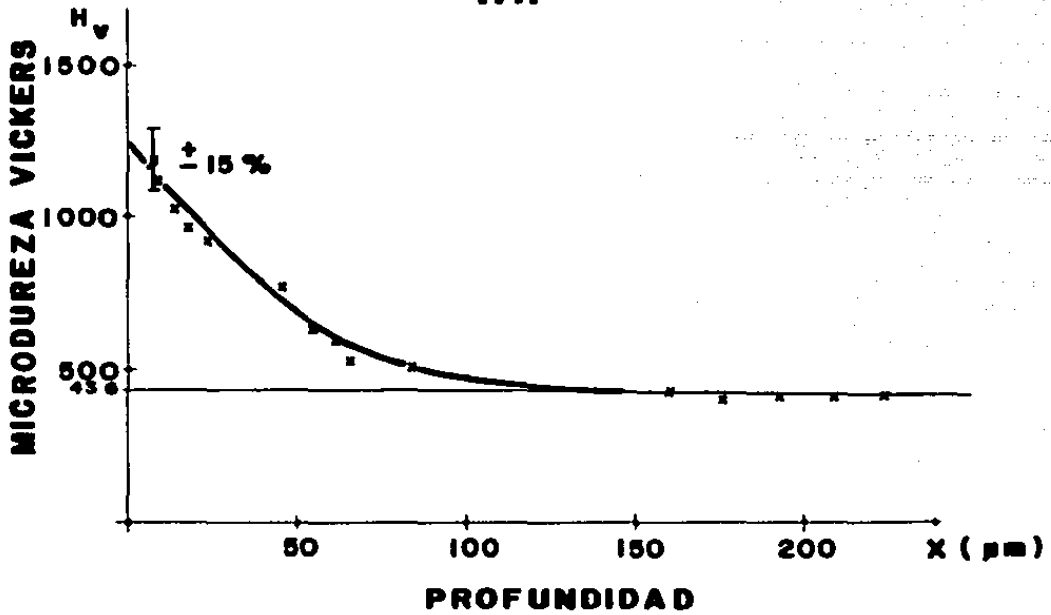


Figura 5.4 Perfil de microdureza vs profundidad para el acero nitrurado H-11.

4140

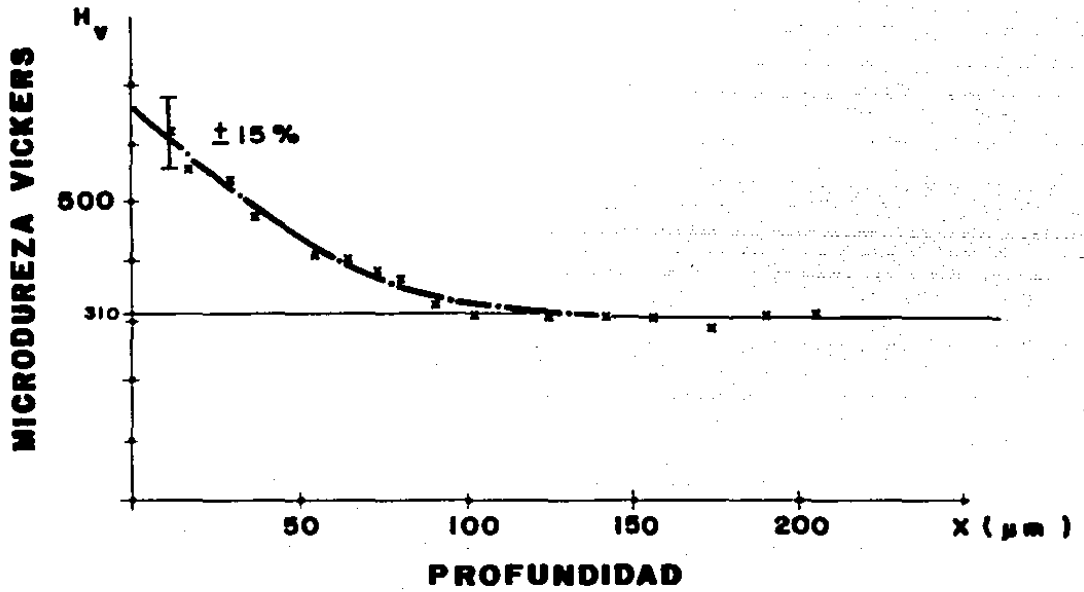


Figura 5.5 Perfil de microdureza vs profundidad para el acero nitrurado 4140.

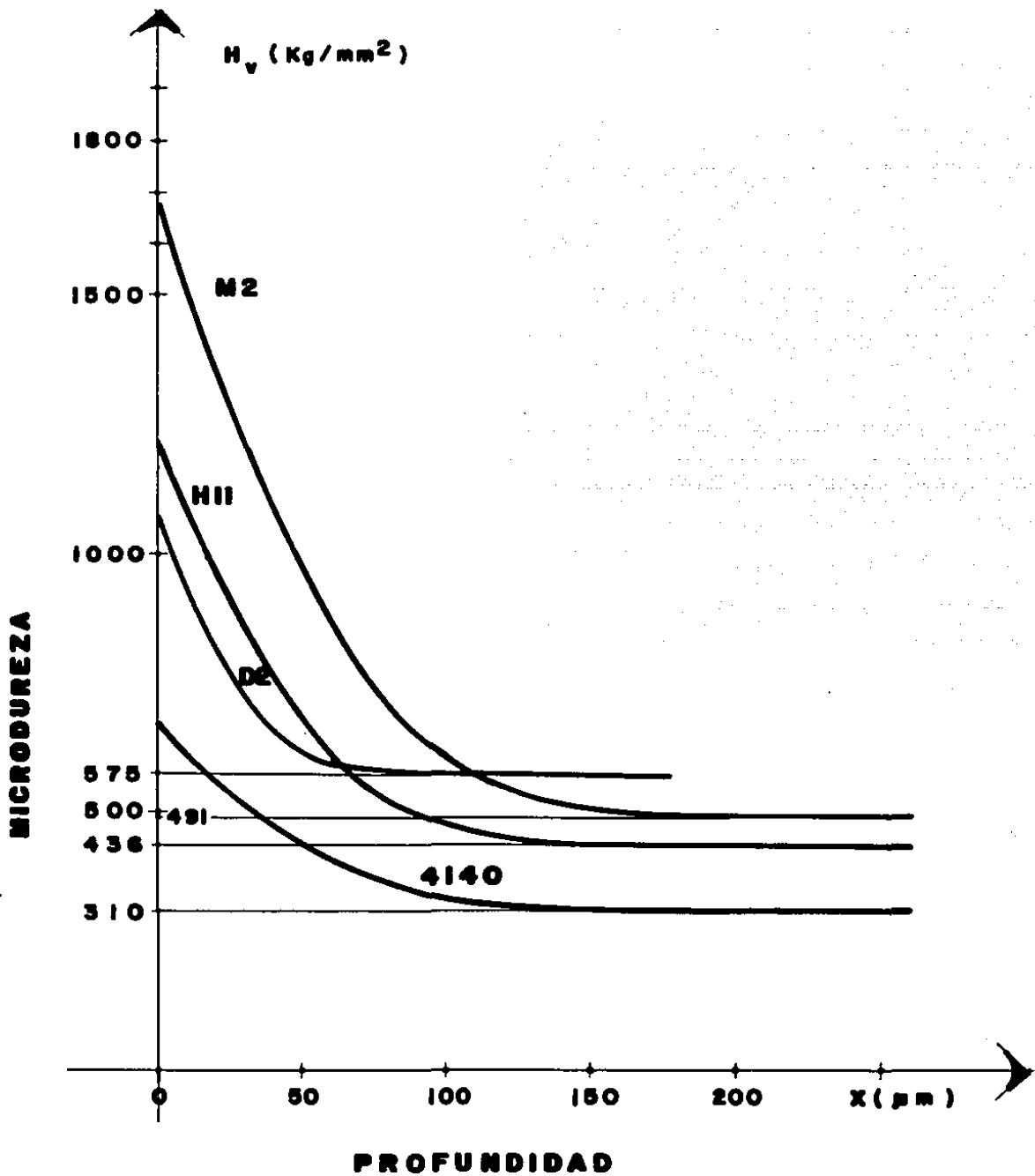


Figura 5.6 Perfil de microdureza para los cuatro aceros nitrurados.

c) Valores de Microdureza al Temple y Nitrurados.

Con el objeto de comparar el efecto que tienen los tratamientos térmicos con respecto a los valores de microdureza, se presenta la figura 5.7 donde se puede apreciar que el tratamiento de nitruración (en este caso nitruración iónica) produce un endurecimiento superficial mayor que cualquier otro tratamiento térmico convencional. El efecto es menos notable en aquellos aceros que son poco aleados.

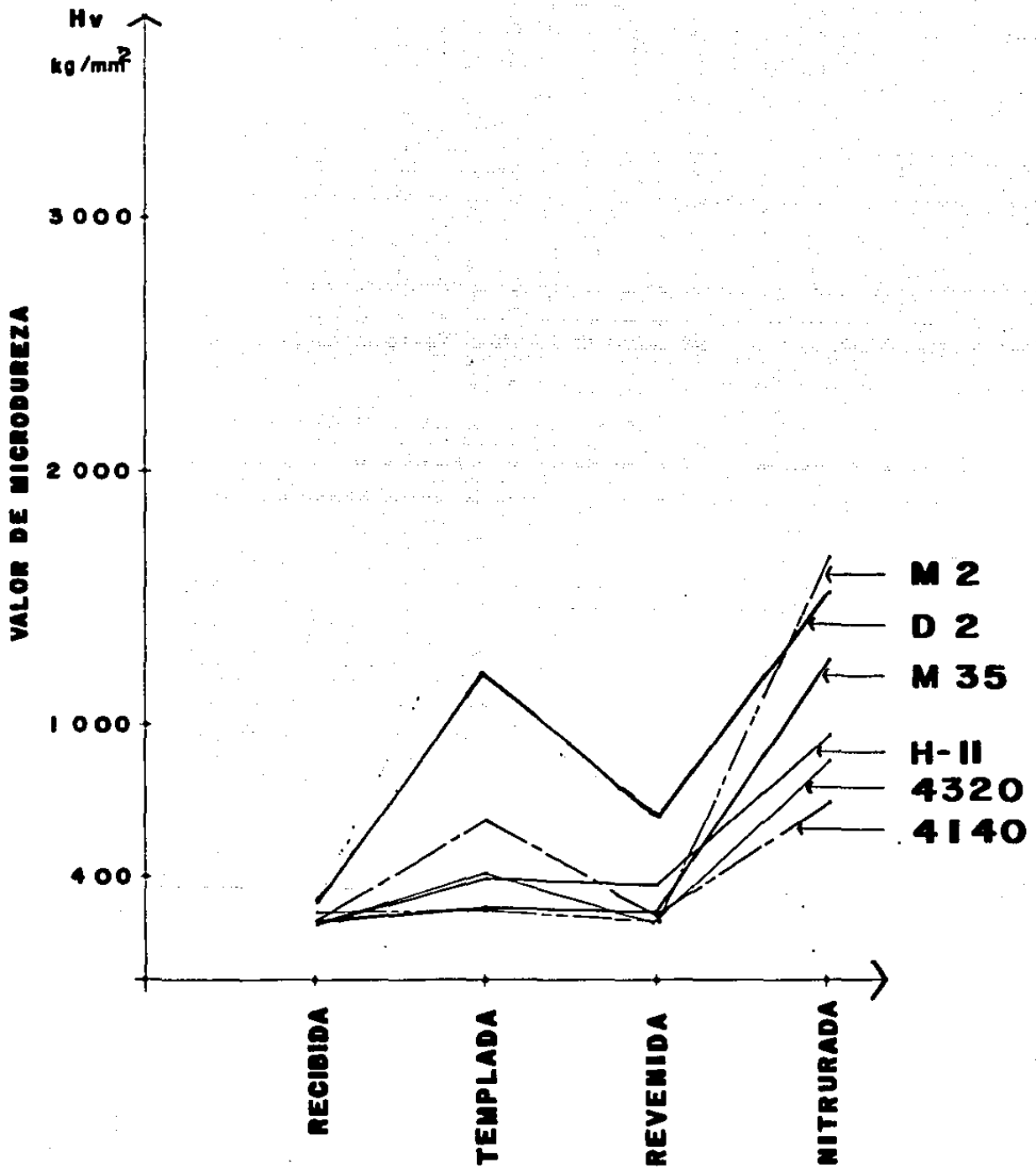


Figura 5.7 Valores de microdureza vs tratamientos térmicos.

CAPITULO VI

Correlación entre Nitrógeno y Valores de Microdureza

En los capítulos IV y V se presentaron las curvas de nitrógeno y microdureza vs profundidad respectivamente, para los cuatro aceros nitrurados. De la solución a la segunda ec. de fick (la función de error complementaria), se calculó el coeficiente de difusión del nitrógeno en el acero nitrurado $D(N)$ y el coeficiente de la microdureza debido a la presencia del nitrógeno $D(H_v)$. Se puede establecer una correlación entre el nitrógeno y los valores de microdureza tomando la razón de estos dos coeficientes $D(N) / D(H_v)$. Tabla 6.1. Se puede observar que para aceros hipoeutectoides esta relación está entre 1.22 y 1.48, y para aceros hipereutectoides entre 1.96 y 3.03. Como todos los cocientes son mayores que la unidad, esto sugiere que parte del nitrógeno difundido no contribuye al endurecimiento.

La nitruración iónica procede en dos pasos. Durante el bombardeo iónico a que se somete el acero, el nitrógeno penetra a la muestra por impacto directo hasta un máximo de 100 Å, saturando la superficie de nitrógeno. Posteriormente, al aumentar la temperatura, el nitrógeno se difunde por las fronteras de grano y probablemente hacia los granos.

El mecanismo que probablemente predomina en la difusión del nitrógeno en los aceros es el de difusión por las fronteras de grano, importante a temperaturas altas (41). La energía de

Tabla 6.1 Coeficientes de Difusión
de Nitrógeno y de Microdureza

	C. de Nitrógeno	C. de Microdureza	D(N)/D(H _v)
	D(N) 10 ⁻¹⁰ cm ² /seg	D(H _v) 10 ⁻¹⁰ cm ² /seg	
Acero			
4140	2.08	1.71	1.22
H-11	2.15	1.45	1.48
M2	4.20	2.15	1.96
D2	1.56	0.515	3.03

activación para la difusión es menor en la frontera de grano que en el grano, debido a la presencia de vacancias. La desorientación de los granos y el tamaño de grano ejercen fuerte influencia en la velocidad de difusión (42, 43). Si el tamaño de grano es pequeño, la extensión de la frontera es mayor y la difusión transcurre en forma más rápida; dependiendo de las condiciones, el espesor de la capa de difusión puede resultar más grande. También facilita la difusión del nitrógeno hacia el volumen. Cuando el elemento se difunde de los límites intergranulares hacia el volumen de los granos (el llamado flujo lateral), sucede según el mecanismo de difusión volumétrica. La velocidad de difusión por los límites intergranulares puede verse afectada fuertemente por los elementos de aleación presentes (41)

Un esquema del mecanismo de la nitruración iónica a bajas temperaturas se muestra en la Figura 6.1. El modelo de Fisher (44) describe el mecanismo de difusión por frontera de grano. En el esquema de la Figura 6.2, S representa el ancho de la frontera, J_x es el flujo del elemento difundente hacia el grano, y J_y es el flujo por la frontera, (43). La difusión se representa por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{fr} \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \frac{2}{S} D_{vol} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (6.1)$$

donde D_{fr} es el coeficiente de difusión por la frontera de grano y D_{vol} es el volumétrico (a través del grano). El segundo término del lado derecho representa el flujo lateral, conocido con el nombre de aspiración desde la frontera hacia el grano.

Para el volumen se tiene que:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{vol} \nabla^2 c \quad (6.2)$$

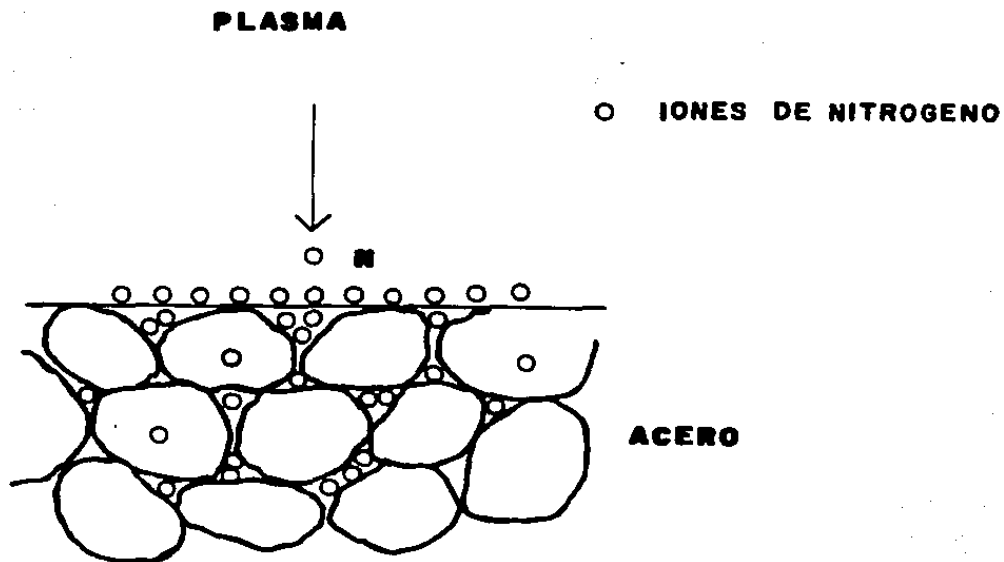


Figura 6.1 Esquema del probable mecanismo de difusión para la nitruración iónica a bajas temperaturas.

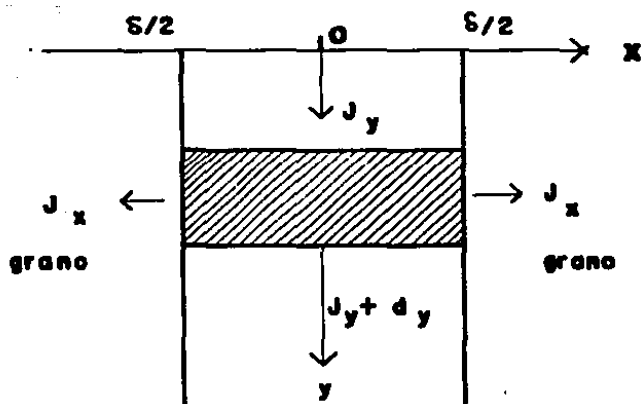


Figura 6.2 Esquema del modelo de Fisher.

En el caso de los aceros nitrurados, se midió el perfil de concentración de nitrógeno contra profundidad por medio de espectroscopia Auger. Posteriormente se graficó el logaritmo de la concentración de nitrógeno respecto a la profundidad, obteniéndose una relación lineal, Figura 6.3. Haciendo el ajuste numérico de una función de error complementaria se obtuvo el coeficiente de difusión $D(N)$. Este representa la suma de la difusión por la frontera de grano y por el grano.

$D(N) = D_{gr} (N) + D_{vol} (N)$. De la solución de las ecuaciones 6.1 y 6.2 se obtiene la siguiente relación:

$$D_{gr} S = \frac{(0.21) \left(\frac{D_{vol}}{t} \right)^{1/2}}{m^2} \quad (6.3)$$

donde t es el tiempo de difusión, m es la pendiente de la recta que muestra la dependencia de $\log c$ (concentración de nitrógeno) respecto a la profundidad (41).

Ahora bien, debido a la baja temperatura a la que se realiza el proceso, suponemos que el coeficiente de difusión por la frontera $D_{gr} (N)$ es mucho mayor que el coeficiente de difusión por el grano. $D_{gr} (N) \gg D_{vol} (N)$. Haciendo un cálculo estimativo de la relación $D_{gr} (N) / D_{vol} (N)$ mediante la expresión 6.3 obtenemos que: $D_{gr} (N) S = 0.21 (D_{vol} (N))^{1/2} / (t)^{1/2} m^2$ de aquí se tiene que $D_{gr} (N) S / (D_{vol} (N))^{1/2}$ es del orden de 10^{-7} , por lo que $D_{gr} (N) S^2 / D_{vol} (N)$ es de aproximadamente 10^{-14} . Como antes se mencionó, el coeficiente de difusión medido $D(N)$, se puede expresar como $D(N) = D_{gr} (N) + D_{vol} (N)$, pero debido a la baja temperatura en que se realizó el proceso, $D_{gr} (N) \gg D_{vol} (N)$; entonces se tiene que $D(N) \approx D_{gr} (N)$. Si consideramos que S tenga un valor de 5 \AA , entonces tenemos que

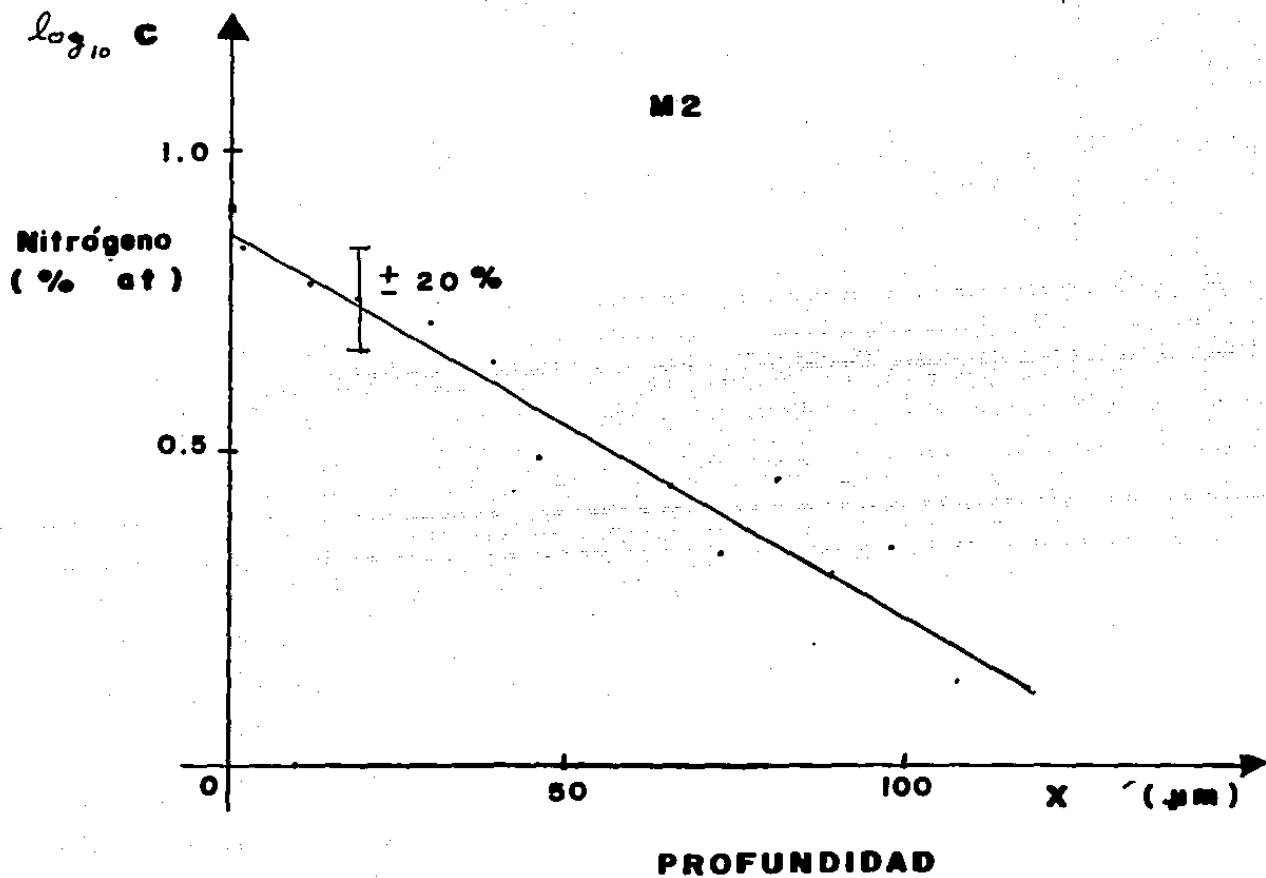


Figura 6.3 Logaritmo de la concentración de nitrógeno vs profundidad.

la relación $D_{fv}(N) / D_{vol}(N)$ es del orden de 10^{10} para el caso de aceros nitrurados a bajas temperaturas.

El endurecimiento superficial observado en la nitruración iónica, se debe a la presencia del nitrógeno difundido a lo largo de las fronteras de grano y en los granos. Esto nos permite definir un coeficiente de endurecimiento $P = \frac{\Delta H_v}{H_v^0} \frac{1}{C_N}$, donde ΔH_v es el aumento en el valor de microdureza después de la nitruración iónica, H_v^0 es la microdureza de templado y revenido, y C_N es la concentración de nitrógeno en la superficie; las unidades de P son cm^{-3} . En la Tabla 6.2 se muestran los valores de este coeficiente de endurecimiento para los cuatro aceros nitrurados, la Figura 6.4 muestra la gráfica de P contra % en peso de cromo. Las Figuras 6.5 y 6.6 muestran las gráficas del incremento de valores de microdureza ΔH_v contra contenido en cromo y en molibdeno. De aquí se puede notar que la presencia del cromo no contribuye fuertemente a la microdureza, mientras que el molibdeno si lo hace. La presencia del cromo ayuda a que el nitrógeno se difunda más, Figura 4.16. mientras que el molibdeno contribuye poco.

Si se toma como referencia la profundidad a la cual el nitrógeno, o en su caso la microdureza, cae al 10 % de su valor en la superficie, y se grafica contra porcentaje de elementos aleantes, se puede observar una tendencia casi lineal, como se aprecia en la Figura 6.7. Para el caso de la microdureza no se observa lo mismo; ésta depende fuertemente del tipo de aleantes que contenga el acero, (Figura 6.8).

Tabla 6.2 Coeficiente de Endurecimiento
para los aceros nitrurados.

Microdureza de Templado-revenido	Incremento en Microdureza nitrurada	Coeficiente de Endurecimiento	
H_V^o (Kgr/ mm ²)	ΔH_V (Kgr/ mm ²)	$P = \frac{\Delta H_V}{H_V^o} \frac{1}{C_N}$ (cm ⁻³)	
Acero M2	239	1433	6.46
4140	262	412	4.25
H-11	400	820	1.54
D2	546	526	0.296

$$P = \frac{\Delta H_v}{H_v^0} \frac{1}{C_n}$$

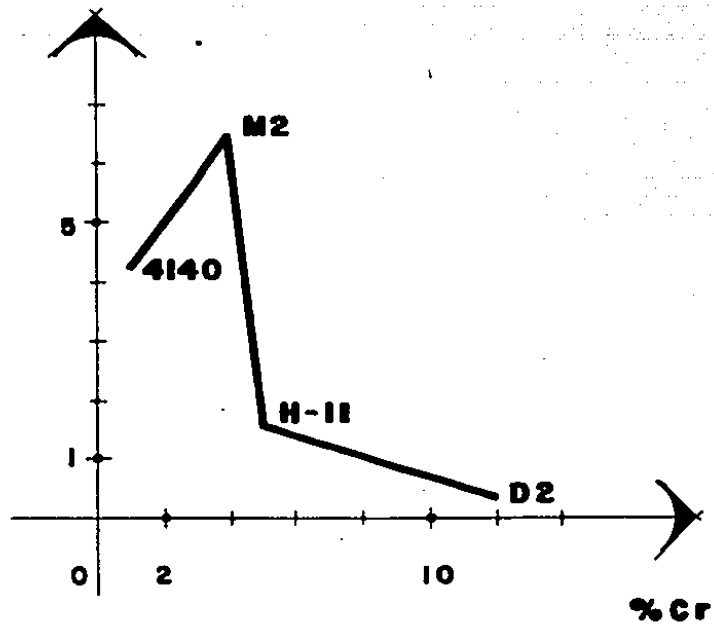


Figura 6.4 Coeficiente de endurecimiento
contra contenido en cromo.

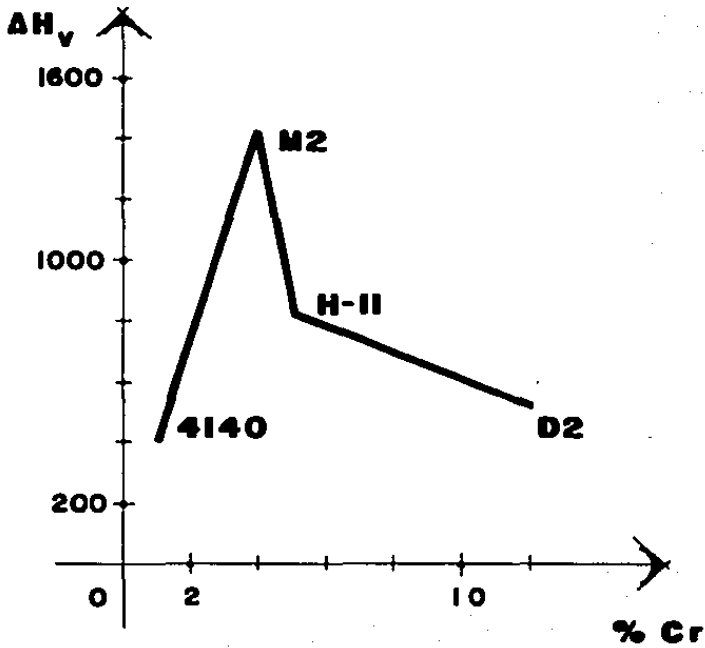


Figura 6.5 Incremento en valores de microdureza ΔH_v vs % en peso de cromo.

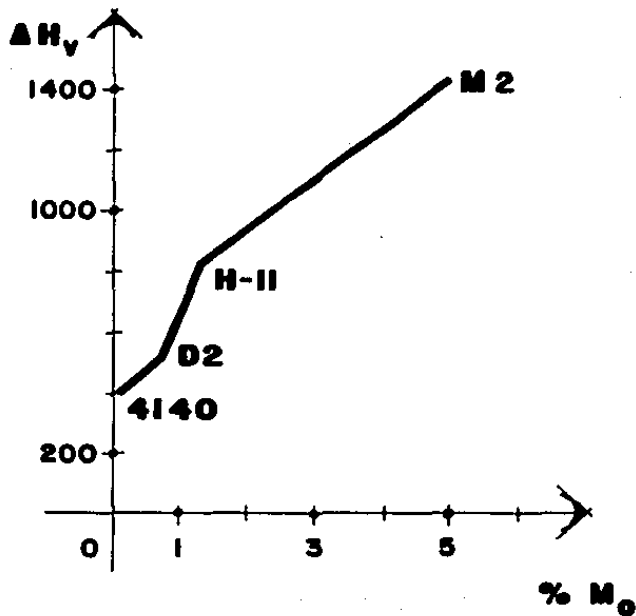


Figura 6.6 Incremento en valores de microdureza ΔH_v vs $\%$ en peso de molibdeno.

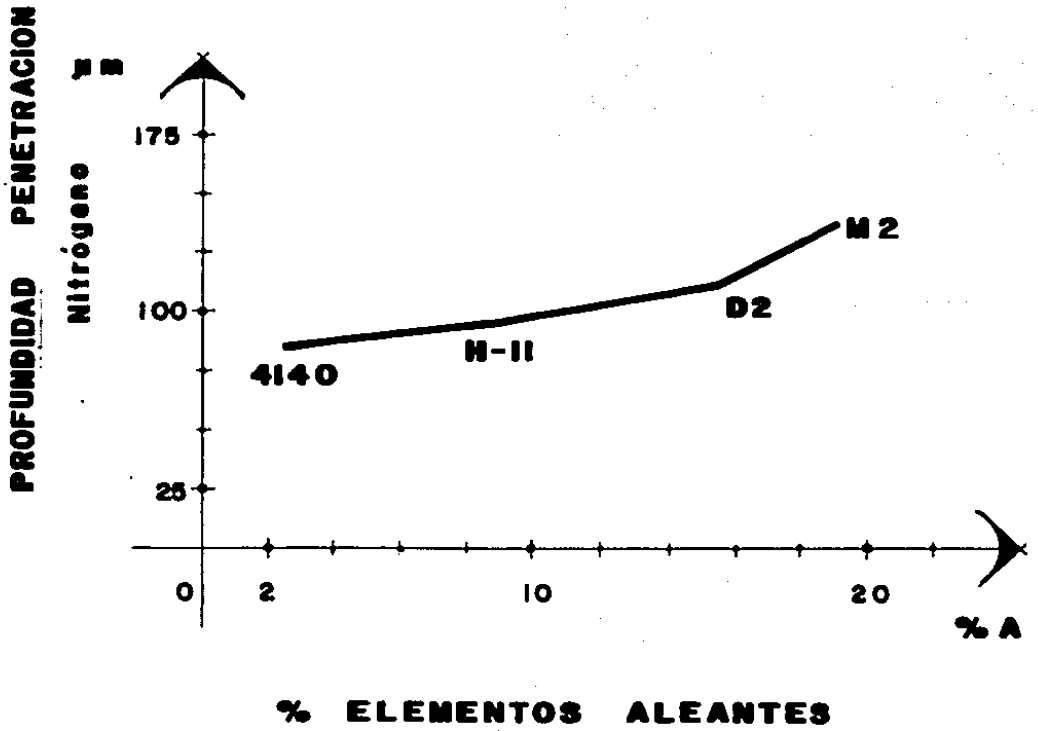


Figura 6.7 Profundidad de penetración a un 10 %
 contra % de elementos aleantes.

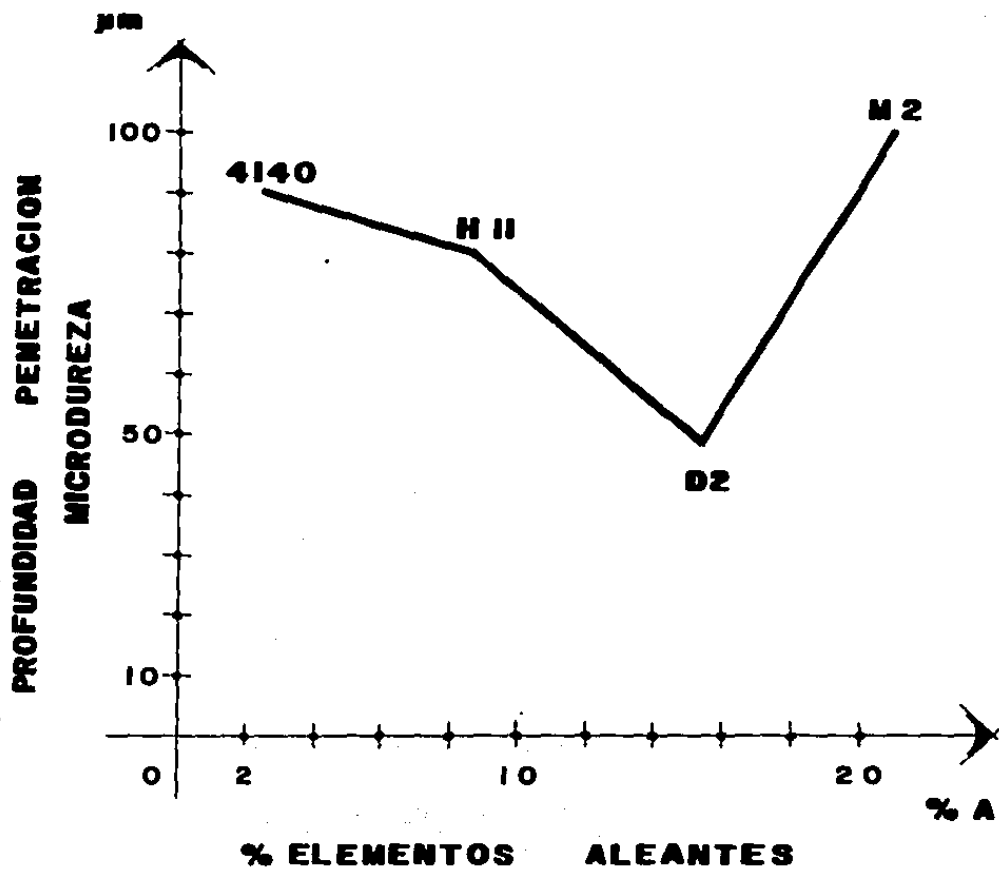


Figura 6.8 Profundidad de penetración de microdureza a un 10 % contra % de elementos aleantes.

CONCLUSIONES

De la información contenida en las gráficas de nitrógeno contra profundidad, podemos concluir que no se aprecia la formación de la fase γ' (Fe_4N) ni la ϵ' (Fe_2N) en ninguno de los aceros nitrurados dentro de la resolución en profundidad del sistema; además, el acero que más nitrógeno retuvo en la superficie es el D2, llegando hasta 3.25 % en peso de nitrógeno, inferior al necesario para formar la fase γ' (5.5 %).

El nitrógeno penetra más en la muestra de acero M2, probablemente debido al tipo de aleantes que tiene este acero. La concentración de nitrógeno en la superficie para esta acero es de 0.92 % en peso. En el caso del acero H-11 la concentración superficial es de 1.33 % en peso de N. En este caso el nitrógeno penetra a casi la mitad de lo que penetró en el caso anterior. Para el acero 4140 la retención del nitrógeno en la superficie es de 0.36 % en peso de N, y la profundidad de penetración es menor que en cualquiera otro de los aceros estudiados.

Un argumento adicional por el cual no se observa la formación de fases γ' y ϵ' , es la baja temperatura a la cual se efectuó el proceso de nitruración ($T = 250^\circ\text{C}$), a comparación de otros experimentos realizados (45, 46, 47, 48) los cuales muestran precipitación de fases y se efectúan a temperaturas de nitruración superiores a los 450°C .

Se observa que $D(\text{N})/D(\text{H}_\gamma)$ es más grande en el caso de aceros hipereutectoides que en aceros hipoeutectoides. Esta relación nos da una idea de qué mecanismos están contribuyendo al

aumento de microdureza (se difunde mas rapido el nitrogeno de lo que endurece el material).

Se observa que el acero que más endureció es el M2, y el que menos endureció es el 4140. En cambio el coeficiente de endurecimiento volumétrico es mayor en el caso del M2 y menor en el caso de D2. Esto se debe probablemente a la presencia de un elemento aleante común, el cromo. Para el acero M2 éste representa el 4 %, mientras que en el acero D2 es de un 12 %; el cromo contribuye a que el nitrógeno se difunda más pero no contribuye en forma sustancial para aumentar la microdureza.

Aunque el modelo presentado en el capítulo VI para explicar el endurecimiento superficial es muy sencillo, esto permite visualizar los mecanismos físicos que intervienen en la nitruración iónica a bajas temperaturas. Se deben de tomar en cuenta otros elementos como el fenómeno de erosión, para poder dar un modelo más real, y que explique de manera satisfactoria la nitruración iónica.

Bajo las siguientes condiciones experimentales; 24 horas de proceso, voltaje de 3500 volts, presión de 1 mTorr de la mezcla 78 % H_2 - 22 % N_2 , densidad de corriente de 0.25 mA / cm^2 y temperatura de 250 °C, se obtuvieron los siguientes resultados: un aumento respecto a los valores de microdureza de templado y revenido de un 257 % para un acero poco aleado que se usa en la construcción como lo es el 4140; un 600 % para un acero altamente aleado que se usa en trabajos de alta velocidad como lo es el M2; de un 308 % para un acero H-11 que se usa para trabajos en caliente; y un 196 % para un acero que se usa en trabajos en frío, altamente aleado al cromo, como lo es el D2.

La nitruración iónica ofrece muchas ventajas sobre los procesos convencionales. Entre estos se pueden enumerar: alta eficiencia, tiempos cortos de tratamiento, bajo costo en energía eléctrica y en cantidad de gas usada, estabilidad dimensional, posibilidad de trabajar a bajas temperaturas, y baja contaminación ambiental. Cada acero responde de diferente manera al proceso, por lo que conviene efectuar más estudios para optimizarlo.

Como se piensa que el mecanismo predominante en la difusión es por fronteras de grano, convendría efectuar diferentes tratamientos térmicos previos a la nitruración para medir su efecto.

Aunque los resultados obtenidos en este trabajo, no son precisamente comparables con los reportados en otros casos de nitruración iónica, citaremos los siguientes resultados. La referencia (48), obtiene en el caso de los aceros M2 y D2 una microdureza superficial de 1200 Kg / mm² y 1070 Kg / mm² respectivamente, aplicando un peso de 200 g, bajo las siguientes condiciones: temperatura de 480 °C, con una presión de 10 Torr de la mezcla 15 % N₂ - 85 % H₂, durante 7 horas. La referencia (49) en el caso del acero 4140 obtiene una microdureza superficial de 850 Kg / mm², aplicando un peso de 50 g, con las condiciones siguientes: voltaje de 650 volts, temperatura 525 °C, presión de 8 Torr de la mezcla 14 % N₂ - 86 % H₂, durante 10 horas.

REFERENCIAS

- 1.- J. Brophy, R. Rose y J. Wulff, Propiedades Termodinámicas, Limusa (New York, 1968).
- 2.- G. A. Chadwick, Metallography of Phase Transformations, Crane, Russak y Company (New York, 1972).
- 3.- K. Wanke y K. Schamm, Temple del Acero. Manual para Tratamiento Térmico de las Aleaciones de Hierro, Aguilar. (Mexico D. F., 1972).
- 4.- F. B. Pickering, Physical Metallurgy and the Design of Steels, Applied Science Publishers LTD (London, 1978).
- 5.- J. Apraiz Barreiro, Tratamiento Térmico de los Aceros, Dossat S.A. (Madrid, 1972).
- 6.- A.P. Guliaev, Metalografía, Editorial Mir (Moscú, 1978) Vol I.
- 7.- J. D. Verhoeven, Fundamentals of Physical Metallurgy, J. Wiley and Sons. (New York, 1975).
- 8.- P.G. Shewmon, Transformations in Metals, Mc Graw-Hill (New York, 1969).
- 9.- B. Edenhofer, Heat treat of Metals 1 (1974) 23.
- 10.- B. Chapman, Glow Discharge Processes, J. Wiley (New York, 1980).
- 11.- Leybold-Heraeus, Catálogo Hv 250 y Hv 150, (1980).
- 12.- Sargent-Welch, Catálogo y Manual de Operación, Vacuum Pump (1980).
- 13.- W.D. Davies y R.A. Vanderslice, Phys Rev 131 (1963) 219.
- 14.- J. Rickards, Vacuum 34 (1984) 559.

- 15.- J.F. Ziegler, J.P. Biersack y U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press (New York, 1985).
- 16.- G.M. Mc Cracken, Rep. Progr. Phys 38 (1975) 241.
- 17.- M. Hudis, J. Appl Phys 44 (1973) 1489.
- 18.- R. Kelly, Surf Sci. 90 (1979) 280.
- 19.- O. Kubashevski y C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press (London, 1979).
- 20.- P. Auger, J. Phys Radium, 6 (1925) 205.
- 21.- C. C. Chang, Characterization of Solid Surfaces, P. F. Kane y G. B. Larrabee (eds), Plenum Press (New York, 1974).
- 22.- A. Joshi, L. E. Davies y P. W. Palmberg, Methods of Surface Analysis, A. W. Czanderna (ed), Elsevier Scientific Publications (Amsterdam, 1975).
- 23.- T. A. Carlson, Photoelectron and Auger Spectroscopy, Plenum Press (New York, 1975).
- 24.- D. M. Hercules, Analyt Chem, 48 (1976) 294.
- 25.- R. K. Wild, Vacuum, 31 (1981) 183.
- 26.- J. E. Castle y R.H. West, J. Electr Spectroscopy 16 (1979) 195.
- 27.- L. Viel, C. Benazeth, B. Fagot, F. Louchet y N. Colombie, Compt Rendu B273 (1971) 30.
- 28.- R. Rudberg, Phys Rev 50 (1936) 138.
- 29.- K. G. McKay, Advances in Electronics 1 (1941) 84.
- 30.- G. F. Amelio, J. Vacuum Sci and Technol 7 (1970) 593.
- 31.- T. Koshikawa y R. Shimizu, J. Phys D: Appl Phys 7 (1974) 1303.
- 32.- J. P. Ganachaud, These Doctorel, Universite de Nantes

- (1977).
- 33.- Los datos de las energías son tomados de : L. E. Davies, N. C. Mac Donald, P. W. Palmberg, G. E. Riach y R. E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Physical Electronics Industries Inc., (Eden Praire, Minn., 1972).
- 34.- R. Trejo-Luna, L. Cota, L. Martinez, L. Morales y J. Rickards, Scripta Metall 19 (1985) 1297.
- 35.- E. C. Bain y H. W. Paxton, Alloying Elements in Steels, ASM Metal Park (Ohio, 1966) 238.
- 36.- V. N. Glushchenko et al, Metal Science and Heat Treatment, 22 (1980) 638.
- 37.- G. Dieter, Mechanical Metallurgy, Mc Graw-Hill (New York, 1976).
- 38.- A. K. Mukherjee in Plastic Deformation of Materials, R. J. Arseneault (ed), (Serie Treatise on Material Science and Technology vol 6), Academic Press (New York, 1975).
- 39.- Reichert-Microscope, Microhardness Tester MeF2 (Austria, 1976).
- 40.- T. B. Crowe y J. F. Hinseley, J. Inst. Met 72 (1946) 14.
- 41.- Yu. Lajtin, B. Arzamánov, Tratamiento Químico-Térmico de los Metales, Editorial Mir (Moscú, 1987).
- 42.- B. S. Bokshtein, Difusión en Metales, Editorial Mir (Moscú, 1980).
- 43.- P. G. Shewmon, Diffusion in Solid, Mc Graw-Hill (New York, 1969).
- 44.- J. C. Fisher, J. Appl. Phys. 22 (1951) 74.
- 45.- T. Spalvins, Thin Solid Films 108 (1983) 157.
- 46.- C. Leroux, H. Michel y M. Gantois, J. Mat Sci. 21 (1986)3467.

- 47.- K. Ozbaysal, O.T.Inal y A.D. Romig Jr, Mater Sci. Eng.78
(1986) 179.
- 48.- E. Metin, O.T. Inal, J. Mater. Sci. 22 (1987) 2783.
- 49.- O. T. Inal y C. V. Robino, Thin Solid 95(1982) 195.