

Tesis de Grado

Nitruración de aceros mediante PIII para mejorar sus propiedades tribológicas y mecánicas

Hofele, Axel Andrés

2017

Este documento forma parte de las colecciones digitales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en bibliotecadigital.exactas.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the digital collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in bibliotecadigital.exactas.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Hofele, Axel Andrés. (2017). Nitruración de aceros mediante PIII para mejorar sus propiedades tribológicas y mecánicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. https://hdl.handle.net/20.500.12110/seminario_nFIS000046_Hofele

Cita tipo Chicago:

Hofele, Axel Andrés. "Nitruración de aceros mediante PIII para mejorar sus propiedades tribológicas y mecánicas". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2017. https://hdl.handle.net/20.500.12110/seminario_nFIS000046_Hofele



Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

**Nitruración de aceros mediante PIII para mejorar sus
propiedades tribológicas y mecánicas**

Tesis de licenciatura

Axel Andrés Hofele

Octubre de 2017

Alumno: Axel Hofele (e-mail: axelhofele@gmail.com) LU:562/09

Director: Ariel Kleiman (e-mail: arieljkleiman@gmail.com)

Lugar de trabajo: Instituto de Física del Plasma (UBA-CONICET),
Departamento de Física, FCEyN,
Universidad de Buenos Aires, Argentina.

Fecha de iniciación: Abril de 2016

Fecha de finalización: Octubre de 2017

Fecha de examen:

Informe final aprobado por:

Alumno: Axel Hofele

Jurado

Director: Ariel Kleiman

Jurado

Profesor de Tesis de Licenciatura

Jurado

1. Resumen

Se nitruraron en el Instituto de Física de Plasma (INFIP) muestras de acero AISI 4140 con y sin bonificado y AISI 1010 sin bonificar empleando la técnica de implantación iónica por inmersión en plasmas (PIII) generados por descargas glow pulsadas. Se variaron, de a uno por vez, distintos parámetros del tratamiento: tensión de los pulsos (2,8-10 kV), frecuencia (200-400 Hz), duración de la descarga (1-8h), presión de trabajo (0,3-1 mbar) y proporción relativa de gases inyectados, N₂ e H₂, analizando la dependencia con cada uno de ellos. Se analizó la estructura cristalina de las muestras mediante difracción de rayos X (XRD) y se realizaron estudios de microdureza y microscopía de barrido electrónico (SEM) con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). Dichos estudios se aplicaron también a muestras nitruradas por la empresa IONAR S.A. para dos tratamientos distintos con el fin de establecer una comparación respecto de un tratamiento estándar de nitruración iónica.

Para las muestras AISI 4140 y 1010 sin bonificado, se observó la presencia de las fases Fe₄N y Fe₃N para la mayoría de las muestras después de la implantación, además de un aumento en la dureza al compararla con la del sustrato original, lo que muestra que el tratamiento fue efectivo. En particular, se observó una tendencia a que tanto la cantidad de nitruros como la microdureza aumentase junto con la tensión de pulso y a que la inclusión de hidrógeno en la descarga tendiese a evitar la formación de óxidos. Por otro lado, para las muestras AISI 4140 bonificadas no se observaron aumentos en la dureza de las muestras, siendo la dureza del sustrato en sí mayor a la correspondiente al mismo acero sin bonificar.

Los resultados obtenidos muestran que mediante la técnica PIII, al igual que en la nitruración iónica tradicional, se pueden nitrurar sustratos de acero a una menor temperatura que para otros tratamientos, como baño de sales y nitruración gaseosa. Además, la implantación, al emplear iones de una mayor energía, permite la nitruración sin la necesidad de utilizar hidrógeno, como ocurre con la nitruración iónica.

A partir de los resultados obtenidos se plantea realizar un análisis más sistemático sobre la influencia de los distintos parámetros de la descarga y como éstos influyen en las propiedades de las muestras, como las fases cristalinas presentes y la dureza, lo que permitiría optimizar los resultados y automatizar el proceso, variando los parámetros según las características que se deseen obtener en una muestra dada.

2. Agradecimientos

A Esteban Karges y Amado Cabo, de IONAR S.A., por haber nitrurado parte de las muestras estudiadas en este trabajo. A Daniel Vega y Alicia Pietragalli, del Depto. Física de la Materia Condensada, CNEA, por las mediciones de XRD. A la Dra. Sonia Brühl y el plantel del GIS, UTN-FRCU, por la inclusión y pulido de las muestras. A la Dra. Mariana Fazio, por las mediciones de Microdureza realizadas en UTN-FRCU. Al Taller del DF, por el torneado de distintas piezas empleadas en el montaje del equipo. A Juan Pablo Quintana, por el recubrimiento con Ti de las muestras estudiadas por SEM.

Índice

1. Resumen	1
2. Agradecimientos	2
3. Introducción	4
3.1. Motivación	4
3.2. Nitruración en aceros	4
3.2.1. Métodos tradicionales de nitruración	5
3.2.2. Estructura de la capa nitrurada para métodos tradicionales . .	6
3.3. Implantación iónica por inmersión en plasma	7
3.4. Objetivos	8
4. Descripción del Experimento	10
4.1. Descripción del equipo	10
4.2. Sustratos empleados	11
4.3. Proceso de nitruración	13
4.3.1. Muestras nitruradas en el INFIP	13
4.3.2. Muestras nitruradas por IONAR S. A.	14
4.4. Caracterización de las muestras	14
4.4.1. Microdureza	14
4.4.2. Difracción de rayos (XRD)	16
4.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDS	18
5. Resultados y discusión	19
5.1. Difracción de rayos X	19
5.1.1. Muestras nitruradas en el INFIP	19
5.1.2. Muestras nitruradas por IONAR	26
5.2. Estudio de XRD en profundidad	28
5.3. Microdureza	30
5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDS	33
5.5. Longitud de difusión	38
5.6. Discusión	39
6. Conclusiones	42
Referencias	44

3. Introducción

3.1. Motivación

El estudio de tratamientos de superficies es un tema de gran interés en la investigación básica así como en el desarrollo de nuevas tecnologías. Se busca mejorar o perfeccionar algunas propiedades de la superficie sin modificar características en volumen. Debido a esto, se ha impulsado la creación de nuevas técnicas para el tratamiento de superficies así como la búsqueda y el empleo de nuevos materiales o estructuras a nivel nanométrico. En este contexto, durante las últimas décadas se han desarrollado tecnologías de plasma para el tratamiento de superficies. Sin embargo, las aplicaciones de dichas técnicas no han sido optimizadas, ya que no se conocen en forma acabada los procesos físicos básicos involucrados. Por ello, un gran número de investigaciones basadas en estos tratamientos están siendo desarrolladas a nivel mundial buscando mejorar la respuesta mecánica y tribológica de aceros para aumentar su eficiencia y extender su vida útil, especialmente los expuestos a ambientes agresivos y a condiciones extremas. Dichos tratamientos son de aplicación directa en la industria metalmeccánica, automotriz y petrolera, entre muchas otras.

Algunos aceros presentan propiedades deseables, como una buena resistencia a la corrosión, pero su baja dureza limita sus aplicaciones. El endurecimiento de aceros se realiza habitualmente en la industria mediante la nitruración o a través de recubrimientos de TiN. Existen diversas técnicas para nitrurar aceros, pero todas ellas se basan en la difusión térmica de nitrógeno en superficie, para lo cual son necesarias elevadas temperaturas, del orden de los 500°C o superiores, al igual que en los recubrimientos de TiN que se calientan a más de 400°C para obtener una buena adhesión del recubrimiento.

Entre los distintos procesos empleados para la nitruración se destacan la nitruración gaseosa, la nitruración por baño de sales y la nitruración iónica por plasma. Esta última resulta ser la más novedosa y su principal ventaja con respecto a otras técnicas consiste en que permite controlar los parámetros del proceso hasta conseguir optimizarlo.

3.2. Nitruración en aceros

La nitruración en aceros consiste en un tratamiento térmico que proporciona nitrógeno en la superficie del acero y su difusión hacia el interior del mismo consiguiendo elevar su dureza. Por lo general, se realiza un templeado y revenido previo para conseguir un núcleo resistente que permita soportar las cargas externas a las

que se somete al acero que se transmiten a través de la capa dura, permitiendo además, incrementar la dureza del sustrato original. No obstante, si bien para aplicaciones industriales es preferible tener aceros nitrurados que hayan sido tratados previamente debido a que esto maximiza su dureza, la nitruración puede ser efectiva aún para aceros que no hayan sido tratados previamente (aunque sean más blandos por dicho motivo, aumenta la dureza con respecto a la del sustrato). El nitrógeno, incorporado a aproximadamente 500°C, tiene a esa temperatura una velocidad de difusión superior a la del carbono, disminuyendo la misma con el aumento de la temperatura.

Entre las ventajas de la nitruración se destaca especialmente la elevada dureza, que puede ir de 650 a 1100 HV según el material empleado. También se consigue mejorar otras propiedades del acero, como la resistencia a la corrosión. Además, la nitruración produce una distorsión en la red cristalina, lo que incrementa la resistencia a la fatiga.

3.2.1. Métodos tradicionales de nitruración

Entre los métodos de nitruración, se destacan la nitruración gaseosa, la nitruración por baño de sales y la nitruración iónica, siendo las dos primeras las técnicas empleadas históricamente. La nitruración gaseosa consiste en nitrurar un acero a presión atmosférica mediante nitrógeno atómico procedente de la descomposición de compuestos nitrogenados, cuyo ejemplo más común es del del amoníaco. La nitruración mediante este gas consiste en tres etapas: disociación térmica, absorción del nitrógeno por la ferrita formando nitruro de hierro (Fe_4N) y, finalmente, difusión hacia el interior del acero. Al analizar la reacción, puede observarse que parte del nitrógeno no es absorbido, formándose moléculas de N_2 que se liberan al ambiente y ya no forman parte del proceso, por lo que el grado de disociación de la reacción es muy importante.

La nitruración iónica suele realizarse mediante técnicas CVD (deposición química de vapor) y PVD (deposición física de vapor) empleando el bombardeo de iones a baja presión (del orden del mbar). Las técnicas CVD y PVD asistidas por plasma son de amplio uso en microelectrónica, óptica y recubrimientos. Este tipo de nitruración cuenta con ventajas tales como la reducción del tiempo y la energía empleadas durante el proceso, así como un mejor control de la microestructura de la capa nitrurada, ya que permite manejar los parámetros durante la descarga eléctrica. Además requiere de una menor temperatura que otros procesos de nitruración (de alrededor de 500°C).

El proceso básico consiste en colocar al sustrato en una cámara a baja presión,

inyectando un flujo de gas controlado, generando una diferencia de potencial pulsada del orden de los 500 V entre dos electrodos, (colocando el sustrato en uno de ellos), generando una descarga luminiscente denominada comúnmente glow. Así se pueden controlar parámetros del proceso: diferencia de potencial entre los electrodos, presión, temperatura y duración del tratamiento.

En los aceros, en condiciones atmosféricas normales, se forma naturalmente una capa de óxido de entre 2 y 5 nm [1]. Según cálculos realizados con el software SRIM2013, al emplear iones de nitrógeno de 600-700 eV la penetración en Fe es del orden de 1-2 nm, lo que no es suficiente para penetrar la capa de óxido. Es por esto que en la nitruración por plasma se emplean mezclas de N_2 y H_2 , dado que el hidrógeno ayuda a remover la capa de óxido que impide la incorporación del nitrógeno. A su vez, el empleo de hidrógeno puede evitar la formación de óxidos por contaminación, dado que ocupa los sitios del oxígeno en la red cristalina.

Si se emplean iones más energéticos la longitud de penetración aumenta, superando los 10 nm para iones de nitrógeno de 10 keV. De esta manera los iones pueden tener energía suficiente como para atravesar la capa de óxido, sin la necesidad de emplear hidrógeno. Al emplear tensiones superiores al kV se da lugar a un proceso de implantación. La técnica de implantación iónica por inmersión en plasma (PIII) que se propone en este trabajo para la nitruración de aceros se describe en detalle en la sección 3.3.

3.2.2. Estructura de la capa nitrurada para métodos tradicionales

Cuando se nitruran los aceros a temperaturas altas (aproximadamente 700 °C) se obtienen capas relativamente duras pero frágiles, esto se debe a la aparición de braunita para temperaturas aproximadas de 550 °C, esto hace que el acero no tenga una aplicación industrial.

En cambio, si la nitruración se realiza a temperaturas adecuadas, alcanza las siguientes capas características:

La denominada *zona de compuestos* consiste en una superficie de resbalamiento antifricción con un espesor de capa variable de 5 a 15 μm para sales, y 5 a 25 μm para nitruración gaseosa, y una dureza aproximada de 650 a 1000 HV. Está formada principalmente por el nitruro $Fe_{2-3}N$ y un pequeño porcentaje de ferrita. Para la nitruración en sales puede contener algo de Fe_3C . La observación al microscopio presenta un aspecto de capa blanca cuya principal característica es su elevada resistencia al desgaste y a la corrosión.

La *zona de difusión*, por otro lado, está compuesta sólo de nitruros (sin la presencia de carbono en el caso de nitruración por baño de sales). El nitrógeno se difunde

desde la superficie hacia el núcleo del material y la profundidad depende del tiempo de nitruración, de la temperatura y del tipo de acero nitrurado. La característica principal de esta zona es la elevada resistencia a la fatiga que confiere a las piezas nitruradas, aumentando dicho valor en más de un 90 %, especialmente en piezas que, por sus condiciones mecánicas, estén sometidas a esfuerzos de flexión y torsión.

3.3. Implantación iónica por inmersión en plasma

Muchos de los plasmas utilizados en el tratamiento de superficies se generan por descargas eléctricas a baja presión (< 1 mbar), siendo la descarga luminiscente glow una de las más empleadas. Las descargas glow se caracterizan por tener densidad de carga entre 10^8 y 10^{12} electrones/cm³. Para presiones de 1 mbar el grado de ionización es menor a 10^{-6} (plasmas débilmente ionizados)[2]. Mientras los iones y los neutros poseen una baja energía térmica, cercana a la del ambiente, los electrones tienen una temperatura de ~ 1 eV. Un modo de obtener este tipo de descargas es a partir de colocar un par de electrodos conectados a una fuente DC o pulsada, dentro de un tubo aislante a baja presión (~ 1 mbar). Con los electrodos separados algunos cm y aplicando una alta tensión, del orden del kV, es posible producir una ruptura dieléctrica del gas, obteniendo una descarga luminiscente autosostenida, con corrientes del orden de los mA (un ejemplo de este tipo de descargas se puede ver en la figura 1). Otra de las ventajas de este tipo de descargas es que permite acelerar los iones hacia el material procesado controlando el potencial eléctrico del material respecto al del plasma. De acuerdo al tipo de ión y a la energía ganada, la polarización del sustrato se puede utilizar en diversas aplicaciones, entre las que se encuentra la implantación iónica. En dicho proceso, los iones son inyectados a través de la superficie, lo que produce un cambio en sus propiedades al modificarse su estructura y composición. Al aplicar una polarización negativa, del orden de los kV, sobre un sustrato conductor inmerso en el plasma, los electrones son repelidos en la región cercana a la superficie, mientras que los iones conservan su posición debido a su mayor inercia, formando una lámina, denominada lámina matriz, alrededor de la superficie. A medida que pasa el tiempo los iones son acelerados hacia el sustrato, bajando la densidad de iones en la lámina y exponiendo nuevos iones al campo eléctrico, haciendo que estos también sean implantados. A tiempos más largos, la expansión de la lámina se detiene, evolucionando a un estado estacionario con un valor constante de corriente iónica limitado por la separación entre cargas. Una ventaja de aplicar la polarización en forma pulsada es que evita la formación de arcos sobre el sustrato, permitiendo la recuperación del plasma, así se admite el llenado del volumen de la lámina con nuevos iones para el siguiente pulso[3]. El



Figura 1: Descarga glow empleada durante la nitruración en aceros por PIII.

proceso de implantación iónica por inmersión en plasma permite implantar dosis muy superiores a otros métodos [4][5]. Además, permite tratar con grandes áreas y sustratos irregulares.

3.4. Objetivos

El objetivo del presente trabajo fue realizar tratamientos de nitruración en aceros mediante la técnica PIII, estudiando la dependencia con respecto a los distintos parámetros del tratamiento. Se buscó analizar las ventajas que puede presentar este método con respecto a los métodos tradicionales, dada la alta energía de los iones involucrados y la posibilidad de realizar el tratamiento a una menor temperatura. La estructura cristalina de las muestras obtenidas fue analizada mediante difracción de rayos X (XRD), y se midió de microdureza, ya que es la propiedad mecánica más relevante que se busca mejorar en la nitruración en aceros. También se estudió la capa nitrurada mediante un análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y la composición de la misma mediante espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS).

Con el fin de comparar los resultados obtenidos mediante la técnica propuesta, se estudiaron muestras nitruradas por la empresa IONAR S.A., una compañía que

se especializa en la nitruración de aceros mediante nitruración iónica tradicional.

4. Descripción del Experimento

4.1. Descripción del equipo

El equipo utilizado a lo largo de este trabajo consiste en un equipo de vacío con cámara tipo cruz. Se controla la inyección de gases mediante fluxímetros hasta alcanzar de modo estable la presión de trabajo deseada. Dichos gases son inyectados a la cámara a través de un adaptador tipo T, por el cual a su vez pasa una varilla con un electrodo conectado a tierra, aislado de la cámara por medio de un adaptador de plástico, como se puede ver en la figura 2. La cámara también se encuentra aislada eléctricamente de la bomba difusora mediante un adaptador plástico. En el brazo superior de la cámara se coloca un portamuestra, cuya tapa es también de plástico, dejando a la cámara eléctricamente flotante, mientras que el brazo restante cuenta con una tapa con una ventana para visualizar la descarga. El sistema de vacío se compone de una bomba difusora asistida por una bomba mecánica, alcanzando una presión de base de 10^{-4} mbar. La presión se mide con un manómetro Pirani.

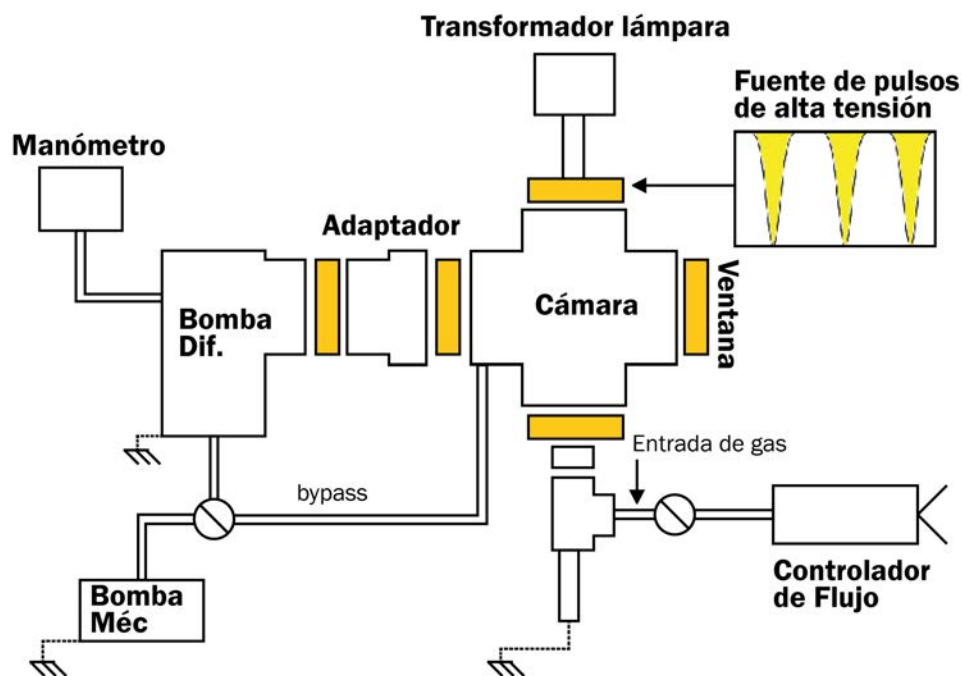


Figura 2: Esquema del equipo empleado para la nitruración en aceros.

Un esquema más detallado del interior de la cámara puede verse en la figura 3. La muestra es polarizada mediante una fuente de pulsos de alta tensión (hasta 12

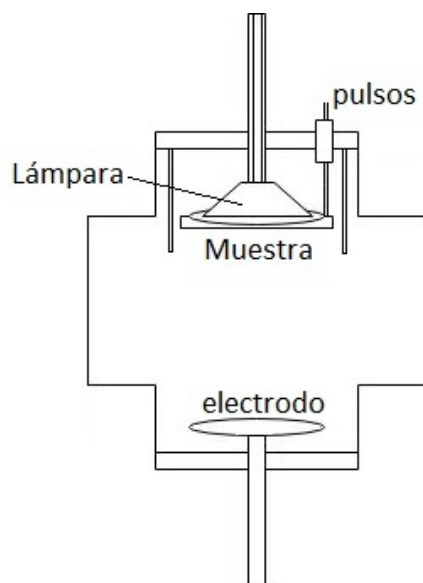


Figura 3: Esquema del interior de la cámara del equipo de nitruración.

kV) con frecuencia y ancho de pulso variable. La descarga se realiza entonces entre el electrodo a alta tensión y el electrodo a tierra. La cámara queda flotante para evitar que la descarga se produzca sobre ella en lugar de la muestra. A su vez, con el objetivo de difundir el nitrógeno en el acero, el portamuestra lleva una lámpara dicroica de 100 W, alimentada por un transformador de 12V, que permite mantener la muestra a 400 °C durante el tratamiento.

4.2. Sustratos empleados

Durante el presente trabajo se emplearon distintos sustratos. Uno de ellos fue el acero AISI 4140, cuya composición química se puede ver en la tabla 1. Este acero ha sido empleado en la industria para métodos de nitruración tradicionales como baño de sales y nitruración gaseosa durante décadas. Mientras que, más recientemente, se lo ha utilizado también en la nitruración iónica [6]. Es habitual (especialmente para aplicaciones industriales) realizar un tratamiento de templado y revenido, previo a la nitruración. Dicho tratamiento aumenta de por sí la dureza del sustrato original y facilita la nitruración posterior [7]. Por este motivo también se nitruraron sustratos de acero 4140 templados y revenidos previamente.

El *temple* es un proceso térmico por el cual las aleaciones de acero y el hierro fundido se fortalecen y endurecen. Esto se realiza calentando el material a una cierta temperatura, dependiendo del material, y luego enfriándolo rápidamente. Esto produce un material más duro; variando la velocidad a la que se enfría el material se puede obtener distinta dureza. El material es entonces a menudo *revenido* para

AISI 4140	
Elemento	Peso(%)
C	0,38-0,43
Mn	0,75-1,00
Si	0,15-0,35
Cr	0,80-1,10
Mo	0,15-0,25
P/S	< 0,04

Tabla 1: Principales elementos (exceptuando el Fe) que componen un acero AISI 4140.

reducir la fragilidad que puede aumentar por el rápido enfriamiento del proceso de endurecimiento. Este tratamiento consiste en aplicar, a una aleación, una temperatura inferior a la del punto crítico; cuanto más se aproxima a ésta y mayor es la permanencia a dicha temperatura, mayor es la disminución de la dureza y la resistencia, aumentando la tenacidad. El resultado final, en este caso, no depende de la velocidad de enfriamiento. El revenido ayuda al templeado a aumentar la tenacidad de la aleación a cambio de dureza y resistencia, disminuyendo su fragilidad. A la combinación de ambos tratamientos también se la denomina, a veces, “bonificado”.

Otro sustrato empleado fue el acero AISI 1010, cuya composición se puede ver en la tabla 2. Si bien no es el acero más empleado para este tipo de tratamientos, también se ha reportado en la literatura algunos trabajos realizados con este acero.[8][9]

AISI 1010	
Elemento	Peso(%)
C	0,08-0,13
Mn	0,15-0,30
Si	0,15-0,35
P/S	< 0,04

Tabla 2: Principales elementos (exceptuando el Fe) que componen un acero AISI 1010.

Antes del proceso de nitrurado, los sustratos fueron lijados y limpiados con alcohol. Las muestras de AISI 1010 empleadas fueron de 2,5 cm de diámetro y 1,5 mm de alto, mientras que las de 4140 sin templeado y revenido fueron de 2,5 cm de diámetro y 3 mm de alto. Por último, las muestras de acero AISI 4140 templadas y revenidas fueron de 1,8 cm de diámetro y 5 mm de alto. En la figura 4 se muestra una imagen de uno de estos sustratos después de haber sido nitrurado.



Figura 4: Muestra nitrurada de acero 4140 con temple y revenido.

4.3. Proceso de nitruración

4.3.1. Muestras nitruradas en el INFIP

Para realizar el nitrurado, se colocó una muestra en el portamuestra y se realizó vacío de difusora hasta llegar a la presión de base del equipo, (10^{-4} mbar). Luego se inyectó un flujo controlado, mediante fluxímetros, de nitrógeno e hidrógeno hasta alcanzar la presión de trabajo deseada. Posteriormente, se encendió la lámpara, esperando alrededor de cuarenta y cinco minutos para que la muestra alcanzase una temperatura estable de aproximadamente 400°C . Luego se encendió la descarga y se realizó el tratamiento en las condiciones deseadas, verificando que esta fuese estable durante todo el proceso. Una vez finalizado el tratamiento, se dejaron enfriar las muestras en vacío.

Se prepararon tres muestras empleando pulsos de tensión de 6 kV de una duración de $30\ \mu\text{s}$ a una frecuencia de 200 Hz, inyectando flujos iguales de nitrógeno e hidrógeno hasta alcanzar una presión de trabajo estable de 1 mbar. Luego se variaron estos parámetros, de a uno por vez, para las demás muestras, comparándolas con las nitruradas mediante la primer condición: se varió el tiempo de la descarga, tomando valores de 1, 4 y 8 h, la tensión (2,8 y 10 kV), frecuencia de pulso (400 Hz), la proporción entre N_2 y H_2 (100/0, 80/20 y 20/80) y la presión de trabajo (0,3

y 0,56 mbar).

4.3.2. Muestras nitruradas por IONAR S. A.

Algunos de los sustratos de AISI 4140 (algunos sin tratamiento previo y otros templados y revenidos antes de la nitruración) fueron nitrurados por la empresa IONAR siguiendo sus tratamientos de nitruración estándar. Esta compañía cuenta con la ventaja de tener optimizado el tratamiento de nitruración, controlando y regulando los parámetros de la descarga de forma electrónica.

Ambas clases de sustratos fueron implantados mediante dos tratamientos distintos. Los principales parámetros de la descarga pueden verse en la tabla 3:

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Tasa (H ₂ /N ₂)	Presión (mbar)	ton/toff pulso (μs)	Tensión (V)
500	15	75/25	6	100/100	620
500	15	85/15	6	100/100	620

Tabla 3: Parámetros de descarga de IONAR para dos tratamientos distintos.

4.4. Caracterización de las muestras

4.4.1. Microdureza

La dureza de un material se define como su resistencia a una deformación plástica superficial localizada, producida por otro material más duro que se denomina indentador. Está determinada principalmente por la magnitud de las fuerzas de unión interatómicas del material y por su microestructura.

Las mediciones de dureza clásicas se basan en producir una deformación plástica localizada, utilizando un indentador cuya geometría está bien definida, al que se le aplica una carga conocida (F) y luego se observa la superficie de la impronta (S). La dureza (H) se define como:

$$H = \frac{F}{S} \quad (1)$$

Las técnicas de medición de la dureza se clasifican en función de la carga aplicada: se emplea el término *Macro dureza* cuando las cargas aplicadas son mayores a 1kg. La geometría del indentador puede ser esférica (Brinell), cónica (Rockwell) o piramidal de base cuadrada (Vickers), este último se muestra en la figura 5.

Por otra parte, se utiliza el término *Micro dureza* cuando las cargas aplicadas están entre 10 y 1000g, y la geometría del indentador puede ser piramidal de base cuadrada (Vickers) o rómbica (Knoop).

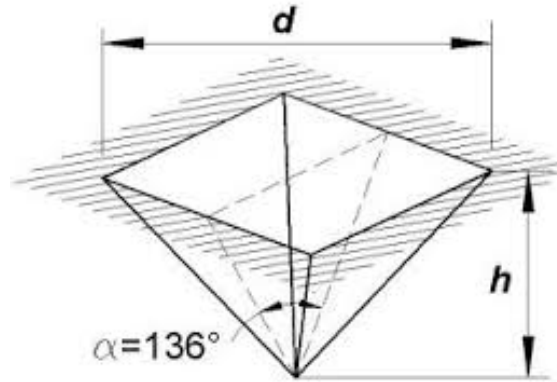


Figura 5: Indentador tipo Vickers.

Estas técnicas tienen limitaciones para determinar la dureza en películas delgadas, ya que la indentación producida llega a perturbar hasta profundidades del orden de 10 veces la profundidad de la impronta. Cuando el espesor del recubrimiento sea menor a este valor, la medida de dureza estará afectada por las propiedades del sustrato y no será solo la dureza intrínseca del recubrimiento. Como soluciones a este problema se puede reducir la carga aplicada, de modo de reducir el tamaño de la impronta y cumplir con la condición de no perturbación del sustrato. La carga mínima aplicada está limitada por la posibilidad de observar claramente la impronta y poder medir sus dimensiones.

En este trabajo, la microdureza de las muestras se evaluó utilizando ensayos Vickers, que consisten en realizar indentaciones en la superficie aplicando una carga estática que no exceda los 10 N. Se utilizó un microdurómetro Shimadzu, empleando cargas de 50 g con un tiempo de indentación de 10 s. Para cada muestra evaluada se realizaron 10 mediciones en diferentes zonas de su superficie que fueron analizadas por microscopía óptica. A partir de la medición de la longitud de las dos diagonales (d_1 y d_2) de la impronta dejada por el indentador y la carga aplicada en kgf (F) se calculó la dureza Vickers (HV) según la relación (2).

$$HV = 1,854 \frac{F}{\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2} \quad (2)$$

Dado que el indentador Vickers es una pirámide cuadrada con un ángulo de 136° entre las caras, se puede calcular la profundidad de la impronta como $1/7$ del promedio de las diagonales.

Parte de los ensayos fueron realizados en colaboración con el Grupo de Ingeniería de Superficies de la Universidad Tecnológica Nacional (UTN-FRCU), mientras que otra parte se realizó en la empresa Neotécnica Metal Mecánica de Belén de Escobar.

4.4.2. Difracción de rayos (XRD)

El fenómeno de difracción se produce cuando un haz de luz atraviesa una estructura periódica [10]. Este es precisamente el caso de una red cristalina, ya que consiste en un arreglo tridimensional, con una periodicidad del orden de 1 Å. Es de esperarse entonces que para haces con longitud de onda de ese orden se produzca el fenómeno de difracción. Los rayos X son los que cumplen dicho requisito. Cuando estos inciden sobre una red, son difractados en un ángulo θ , con picos de intensidad máxima siguiendo la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3)$$

siendo n un número natural que indica el orden del máximo de intensidad, λ la longitud de onda del haz y d_{hkl} la distancia entre planos de átomos de la red, con direcciones dadas por los índices de Miller hkl .

A partir de un difractograma es posible identificar las fases cristalinas presentes en la estructura del sólido y determinar las dimensiones de la celda unidad.

Las mediciones de XRD fueron realizadas en un difractómetro Panalytical Empyrean con detector PixCel 3D en el Laboratorio de Difracción de Rayos X, Departamento Física de la Materia Condensada, Gerencia Investigación y Aplicaciones, GAlYANN-CAC-CNEA. Se empleó la configuración de Bragg-Brentano, variando el ángulo 2θ entre 30° y 100° , con pasos de $0,026^\circ$ y tiempo de paso de 101s, utilizando un monocromador para reducir efectos de fluorescencia presentes en los aceros. Una fotografía del equipo se muestra en la figura 6. Para la identificación de fases cristalinas presentes en las muestras se empleó la base de datos del software X'pert HighScore Plus.



Figura 6: Equipo utilizado para realizar las mediciones de XRD

La difracción de rayos X mediante incidencia rasante consiste en realizar la incidencia mediante ángulos pequeños ($<5^\circ$). La configuración utilizada durante un

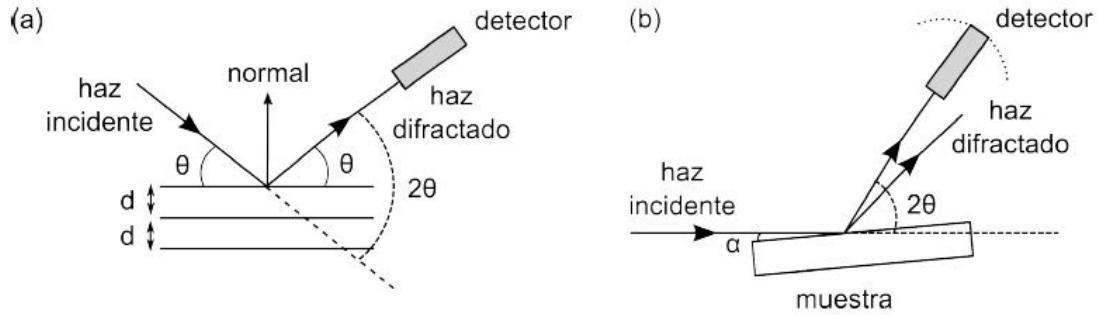


Figura 7: Configuración empleada en XRD con (a) incidencia normal y (b) incidencia rasante.

análisis de incidencia rasante se puede ver en la figura 7, donde se muestra también la configuración de Bragg-Brentano (incidencia normal). Se realiza un barrido asimétrico, variando el ángulo 2θ y manteniendo el ángulo de incidencia (α) fijo. A esta configuración se la denomina de forma general de *haz paralelo* y puede emplearse también para ángulos de incidencia grandes. A diferencia del caso de la difracción de Bragg convencional, donde se analizan planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra, en el caso de haz paralelo se estudian planos que están inclinados respecto a los de la misma. Al incidir con ángulos pequeños, la profundidad de penetración de los rayos X es menor que en el caso de incidencia normal, por lo que los picos de difracción correspondientes al sustrato u otras capas en profundidad se ven atenuados respecto de las capas cercanas a la superficie. Es por eso que esta técnica es en general utilizada para el estudio de films delgados.

Realizando mediciones para distintos α es posible analizar la muestra a distintas profundidades. Esta depende en principio tanto de α como de θ . En general se cumple la relación:

$$d = \left[\mu \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin (2\theta - \alpha)} \right) \right]^{-1} \quad (4)$$

donde μ es el *coeficiente de absorción* y depende de la longitud de onda de los rayos incidentes y de la composición de la muestra.

En este trabajo se realizaron mediciones en la configuración de haz paralelo empleando el mismo equipo utilizado en el caso de incidencia normal; se varió el ángulo 2θ entre 40° y 45° manteniendo α fijo durante cada medición, realizando mediciones para distintos valores de α entre 0.5° y 20° , con paso de $0,026^\circ$ y tiempo de paso de 1 s.

4.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDS

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite estudiar superficies incidiendo sobre las mismas con un haz de electrones de hasta 30 keV. Cuando el haz incide sobre la muestra interactúa con la misma produciendo la emisión de electrones secundarios, retro dispersados y rayos X. El haz de electrones recorre la muestra, mide y almacena las señales correspondientes a las distintas partículas emitidas. Para generar una imagen de la topografía de la superficie se utilizan los electrones secundarios logrando una resolución de hasta 0,5 nm. La señal proveniente de los rayos X emitidos se utiliza para identificar los elementos que componen la superficie. La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva es una técnica analítica extremadamente potente que permite detectar elementos de la tabla periódica por encima del berilio ($Z = 4$), si está presente en cantidad suficiente.

Para este trabajo, se utilizó un microscopio SEM Philips 515 con un software Oxford Instruments INCA Energy 250 con un detector de Si(Li) de 10 mm de área para el EDS, perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas (FCEyN, UBA), estudiando el perfil en profundidad de las muestras sobre un corte transversal.

Con el objetivo de proteger a las muestras durante el corte, éstas fueron previamente recubiertas con Ti mediante la técnica de arcos catódicos en un equipo del INFIP que se utiliza habitualmente con este propósito. Dicha técnica consiste en producir una descarga eléctrica de alta corriente (~ 100 A) y baja tensión (~ 20 V) entre dos electrodos situados en una cámara de vacío [11]. El plasma generado por el arco está compuesto principalmente del material del cátodo ionizado (Ti en este caso) que es vaporizado en los spots de corriente que se concentran sobre la superficie del cátodo [2]. Al exponer una muestra al plasma, se genera un film metálico. Una descripción detallada del equipo de arcos empleado se puede ver en [12]. La descarga se realizó durante un lapso de 30 s empleando una corriente de 100 A. La presión de trabajo fue de 10^{-4} mbar. Se estima que para dichas condiciones la tasa de deposición es de 4 nm/s, lo que daría un recubrimiento de unos 120 nm de Ti depositado sobre la muestra.

Luego del corte las muestras fueron incluidas en resina para un mejor tratamiento posterior y almacenado de la muestra. Las superficies a estudiar fueron desbastadas con lijas de granulometría creciente y pulidas con pasta de diamante de 1 μm .

Previo al análisis por SEM, las muestras fueron sometidas a ataque químico con Nital (solución de ácido nítrico en etanol) al 5 %, siendo enjuagadas con agua luego de 10 s. Con este tratamiento se busca resaltar los bordes de grano y defectos, y facilitar la observación de las distintas estructuras de la capa nitrurada.

5. Resultados y discusión

Las muestras nitruradas por PIII en el INFIP, así como las muestras tratadas en IONAR, fueron analizadas mediante distintos estudios. Se determinó la estructura cristalina presente mediante difracción de rayos X, se realizaron ensayos de microdureza y se analizó el perfil en profundidad de la capa nitrurada mediante microscopía electrónica de barrido y la composición mediante EDS.

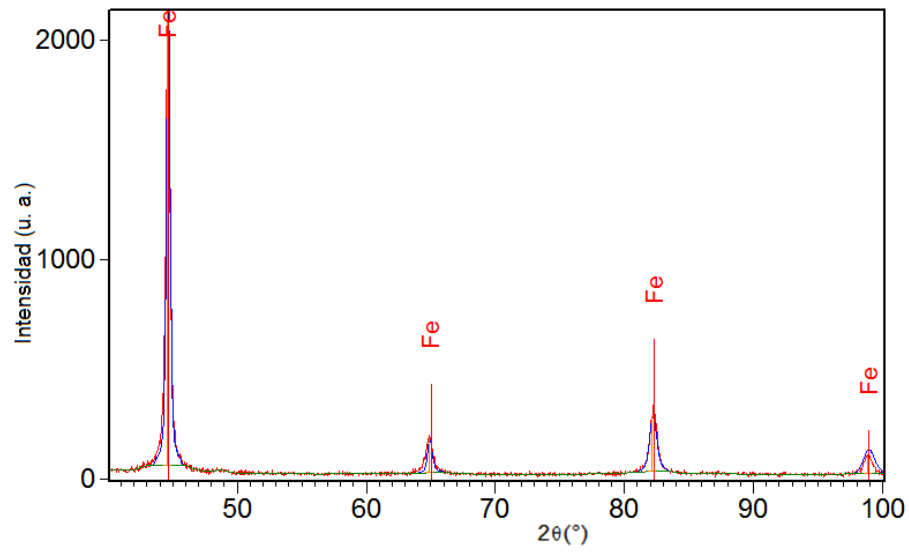
5.1. Difracción de rayos X

5.1.1. Muestras nitruradas en el INFIP

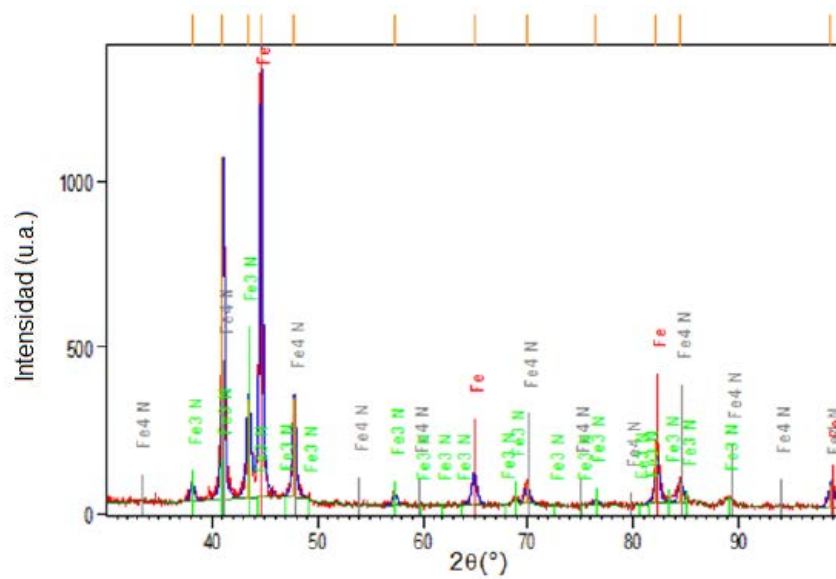
En primer lugar, los patrones de difracción de las muestras fueron comparados con el del sustrato, observándose la aparición de distintas fases cristalinas correspondientes a nitruros de hierro después del tratamiento para la mayoría de las muestras. Un ejemplo de esto puede verse en la figura 8, donde se compara el difractograma de una muestra nitrurada con el del sustrato original. En dicha figura se observa claramente que, además de la presencia de los picos correspondientes al sustrato (ferrita), aparecen nuevos picos correspondientes a dos distintas fases de nitruros incorporadas en el tratamiento. Dichas fases, para esta muestra en particular, corresponden a Fe_3N (nitruro de hierro) y Fe_4N (roaldita).

En general, se observó que las fases cristalinas presentes variaban muestra a muestra, así como la proporción presente de cada una de ellas. En algunos casos además de nitruros se observó la presencia de óxidos de hierro, como puede verse en la figura 9. La aparición dichos óxidos se ve favorecida si la exposición al oxígeno se produce cuando el sustrato se encuentra a temperaturas elevadas. Esto podría haberse dado durante la descarga si la cámara hubiese sido contaminada o, simplemente, si al finalizar la misma, el tiempo en el que la muestra permaneció en vacío no haya sido suficiente como para que ésta se enfríe.

Dada esta variación es interesante cuantificar la cantidad de una dada fase cristalina en una muestra y estudiar cómo esto depende de los parámetros del tratamiento. Un modo de estimar la cantidad de nitruro de hierro presente en una muestra es calcular el área de cada uno de los picos asociados a una determinada fase. El área resulta ser proporcional a la cantidad de esa fase presente en la muestra. Esto permite, en caso de que una muestra presente más de una fase, estimar la proporción de cada una de las fases presentes en una misma muestra. También permite hacer una comparación de la proporción relativa (entre dos o más muestras) de una determinada fase cristalina. Dicha comparación es sólo posible si las condiciones de medición para ambas muestras son las mismas.



(a)



(b)

Figura 8: Comparación del patrón de difracción de una muestra (a) antes y (b) después de ser nitrurada.

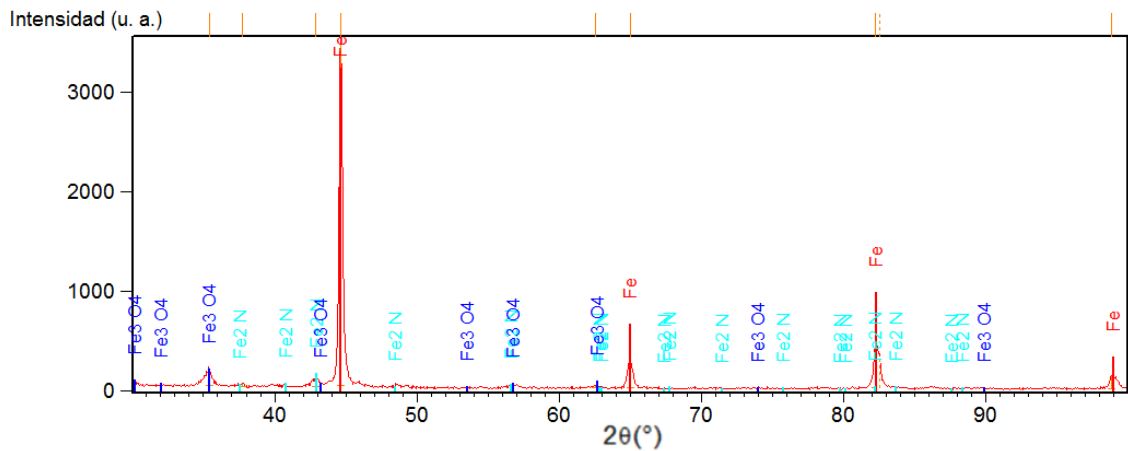


Figura 9: Patrón de difracción de una muestra de acero 4140 en la que, además de nitruros, se observan óxidos de hierro.

Dado que se busca encontrar una proporción entre cada una de las fases, se tuvo en cuenta sólo el pico principal de cada una de ellas, teniendo en cuenta que para muchas de las muestras sólo éste era apreciable. Para hallar el área, se realizó un ajuste mediante una lorentziana a cada uno de ellos. Un ejemplo de esto puede verse en la figura 10, donde se observa que el pico de difracción puede ajustarse razonablemente con la lorentziana.

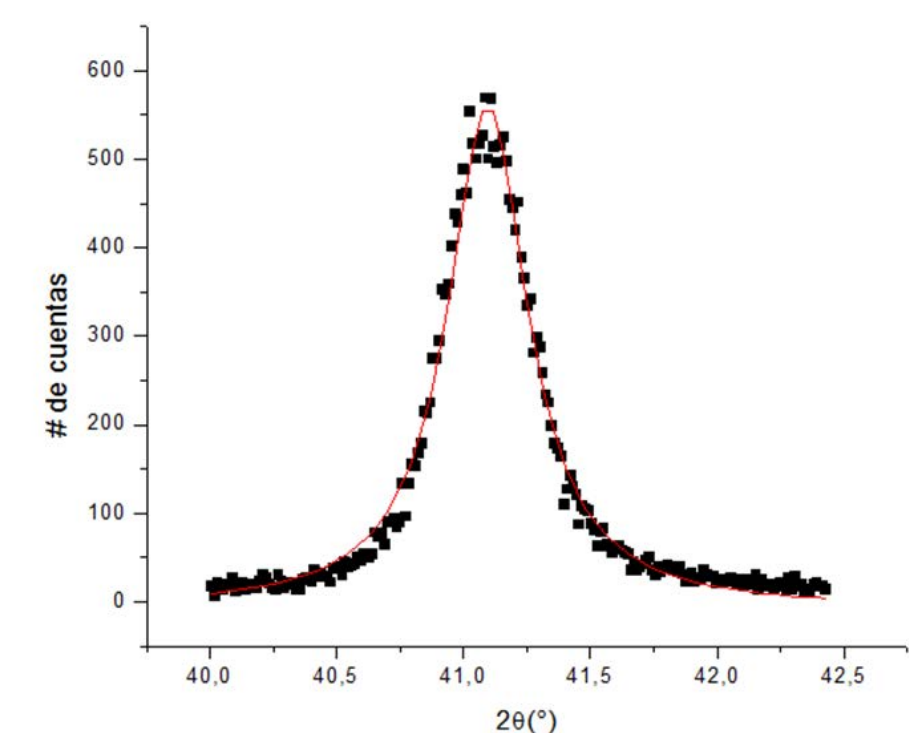


Figura 10: Ajuste del pico principal de una fase mediante una Lorentziana.

Se realizó dicho análisis para dos muestras nitruradas en las mismas condiciones:

pulsos de una frecuencia de 200 Hz, una tensión de 6kV, mismo flujo de nitrógeno e hidrógeno (50/50), presión de trabajo de 1 mbar y duración del tratamiento de 2 h (el ancho de pulso y la temperatura se mantuvo constante para todas las muestras del presente trabajo, con valores de 30 μ s y 400°C, respectivamente). Los resultados pueden verse en la tabla 4. Como puede observarse en dicha tabla, muestras aparentemente sintetizadas en las mismas condiciones muestran distintos resultados. Se observa la presencia de fases cristalinas distintas y en distinta cantidad. Además, para una de las muestras se observa la presencia de óxido. Para la comparación con muestras nitruradas en las distintas condiciones se usará la muestra #1, dado que presenta una de las dos fases más observadas en el resto de las muestras y no presenta óxidos.

XRD AISI 4140				
Área de pico principal (u. a.)				
Muestra (#)	Fe ₃ N	Fe ₄ N	Fe ₂ N	Fe ₃ O ₄
1	-	4	-	-
2	-	-	64	17

Tabla 4: Comparación del área de picos de distintas fases cristalinas presentes para muestras nitruradas en las mismas condiciones (AISI 4140).

XRD AISI 4140				
Tiempo (h)	Área de pico principal (u. a.)			
-	Fe ₃ N	Fe ₄ N	Fe ₂ N	Fe ₃ O ₄
2	-	4	-	-
4	135	261	-	-

Tabla 5: Comparación del área de picos de distintas fases cristalinas presentes para descargas de distinta duración (AISI 4140).

En la tabla 5 se observa la dependencia de la cantidad de nitruros en función de la duración de la descarga, para una duración de 2 y 4 h, respectivamente. El resto de los parámetros empleados fueron los mismos que se utilizaron para las muestras analizadas en la tabla 4. Si bien a partir de un único par de muestras no puede extraerse una tendencia concluyente, puede observarse un aumento en la cantidad de nitruro al aumentar el tiempo de tratamiento.

XRD AISI 4140				
Frecuencia (Hz)	Área de pico principal (u. a.)			
-	Fe ₃ N	Fe ₄ N	Fe ₂ N	Fe ₃ O ₄
200	-	4	-	-
400	132	143	-	-

Tabla 6: Comparación del área de picos de distintas fases cristalinas presentes para descargas con distinta frecuencia de pulso (AISI 4140).

Por otro lado, en la tabla 6 se realiza el mismo análisis pero variando la frecuencia, tomando valores de 200 Hz y 400 Hz, respectivamente, manteniendo una vez más los parámetros empleados para las muestras de la tabla 4. Se observa un aumento de la cantidad de nitruro con la frecuencia. Para la muestra nitrurada a 400 Hz, se observa que se mantiene la proporción Fe₃N y Fe₄N.

XRD AISI 4140				
Tensión de pulso (kV)	Área de pico principal (u. a.)			
-	Fe ₃ N	Fe ₄ N	Fe ₂ N	Fe ₃ O ₄
2.8	-	-	-	-
6	-	4	-	-
10	75	275	-	-

Tabla 7: Comparación del área de picos de distintas fases cristalinas presentes para descargas con distinta tensión de pulso (AISI 4140).

Al variar la tensión de la fuente pulsada, tomando valores de 2,8, 6 kV y 10 kV, según se muestra en la tabla 7, se observa una tendencia a que la cantidad de nitruros aumente con la tensión. Para 2,8 kV no se observa la presencia de nitruro alguno, mientras que sí se observa una cantidad apreciable de Fe₃N y Fe₄N para una tensión de 10 kV.

XRD AISI 4140				
N ₂ /H ₂ (%)	Área de pico principal (u. a.)			
-	Fe ₃ N	Fe ₄ N	Fe ₂ N	Fe ₃ O ₄
100/0	-	-	42	89
80/20	87	291	-	10
50/50	-	4	-	-
20/80	-	-	8	-

Tabla 8: Comparación del área de picos de distintas fases cristalinas presentes para descargas con distinta proporción de nitrógeno e hidrógeno (AISI 4140).

Al estudiar la proporción entre N_2 e H_2 , con porcentajes relativos de 100/0, 80/20, 50/50 y 20/80, respectivamente, según se muestra en la tabla 8, manteniendo el resto de los parámetros iguales a los de las muestras de la tabla 4, se observa que las muestras que fueron implantadas con una mayor tasa de nitrógeno presentaron una mayor cantidad de nitruro, aunque también se observa, para ambas muestras, contaminación con Fe_3O_4 , notando que dicha contaminación con óxido fue muy superior en la muestra que fue nitrurada sin H_2 con respecto a la que sí lo fue. Además, para la muestra con menor cantidad de óxido, la cantidad de nitruro fue superior.

XRD AISI 4140. N_2/H_2 (%)=50/50				
Presión (mbar)	Área de pico principal (u. a.)			
-	Fe_3N	Fe_4N	Fe_2N	Fe_3O_4
1	-	4	-	-
0.56	-	55	12	-

Tabla 9: Comparación del área de picos de distintas fases cristalinas presentes para descargas con distinta presión (AISI 4140).

En la tabla 9 se evalúa la dependencia con la presión, para valores de 1 mbar y 0.56 mbar, respectivamente, manteniendo el resto de los parámetros idénticos a los de las muestras estudiadas en la tabla 4. Se observa que las muestras presentaron distintas fases y proporciones, siendo la muestra nitrurada a presión más baja la que presentó mayor cantidad de nitruro.

XRD AISI 4140. Sin H_2				
Presión (mbar)	Área de pico principal (u. a.)			
-	Fe_3N	Fe_4N	Fe_2N	Fe_3O_4
1	-	-	42	89
0.3	-	-	38	57

Tabla 10: Comparación del área de picos de distintas fases cristalinas presentes para descargas con distinta presión (AISI 4140).

Por otro lado, como se puede ver en la tabla 10, también se estudió la dependencia con la presión para muestras nitruradas sólo con nitrógeno, empleando valores de 1 y 0.3 mbar, respectivamente, manteniendo el resto de los parámetros empleados para las muestras de la tabla 4 (notar que en este caso, excepcionalmente, se varió más de un parámetro respecto a los de dicha tabla). En este caso, ambas muestras mostraron una tasa similar de la fase Fe_2N , así como contaminación con óxido de hierro. En

este caso, a diferencia de lo observado para muestras nitruradas con 50/50 de N_2/H_2 , los resultados indicarían que la variación de la presión en este rango no tendría efecto significativo en la nitruración del acero. Es interesante notar, al comparar estos resultados con los observados en la tabla 9, cómo aumenta la contaminación con óxido en las muestras al no emplear H_2 durante la descarga, como también se observó en la tabla 8.

XRD AISI 4140				
Tratamiento previo	Área de pico principal (u. a.)			
-	Fe_3N	Fe_4N	Fe_2N	Fe_3O_4
Sí	19	-	-	-
No	-	4	-	-

Tabla 11: Comparación del área de picos de distintas fases cristalinas presentes para sustratos con y sin tratamiento previo.

En la tabla 11 se compara la cantidad de nitrógeno implantada para muestras con y sin templado y revenido previo, en las mismas condiciones que las de las muestras de la tabla 4. Dado que para este par de muestras la cantidad de nitruro es comparable, si bien es algo mayor para el sustrato bonificado, y que las muestras presentan distintas fases, no pueden extraerse conclusiones sobre el efecto del templado y revenido en la nitruración del AISI 4140 con esta técnica.

Se observa que, con la cantidad de muestras nitruradas no se manifiesta una dependencia definida y es necesario realizar un mayor número de tratamientos para sacar alguna conclusión más acabada. Incluso se observan resultados distintos para muestras que han sido nitruradas en las mismas condiciones. No obstante, para la mayor parte de las muestras, el tratamiento fue efectivo, dado que presentaron fases correspondientes a nitruros de hierro después del tratamiento, y pudieron estudiarse algunas tendencias. Se observó que la cantidad de nitruro tendía a aumentar con la duración de la descarga, así como con el aumento de frecuencia y de tensión de pulso. Por otro lado, se observó que empujando hidrógeno junto con nitrógeno en la nitruración, se tiende a evitar la formación de óxidos. Dicha tendencia también se manifestó para muestras que habían sido nitruradas a presiones de trabajo distintas.

Con el objetivo de ver si el tratamiento también podía ser efectivo en otro tipo de sustrato, se nitruraron muestras de AISI 1010, empleando los mismos parámetros que las muestras presentadas en la tabla 4. Como se puede ver en la figura 11, se observa la presencia de una fase nitrurada (Fe_4N), producto del tratamiento, lo que indica que éste es efectivo también para este tipo de acero.

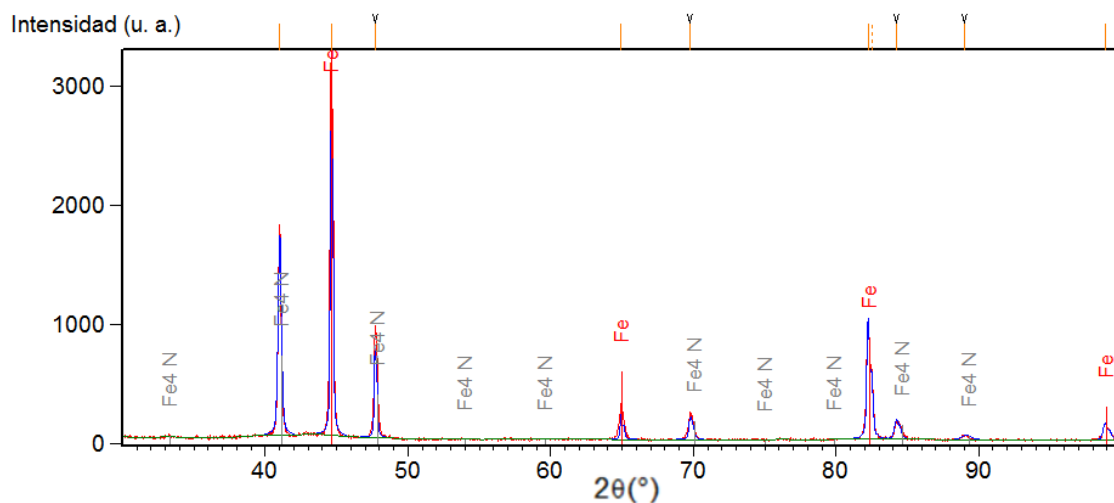


Figura 11: Patrón de difracción de una muestra de acero 1010 nitrurada

Si bien no se advierte a simple vista en la figura 11, puede notarse que, al observar cada uno de los picos con mayor resolución, hay una diferencia sistemática entre la posición de los picos de la fase nitrurada de la muestra con los tabulados. Dicho corrimiento se muestra para uno de los picos en la figura 12. Si bien esto no fue tan notorio para las muestras nitruradas de 4140, se ha reportado en la literatura[13] que la nitruración puede generar esfuerzos, lo que podría ser la causa de dicho corrimiento.

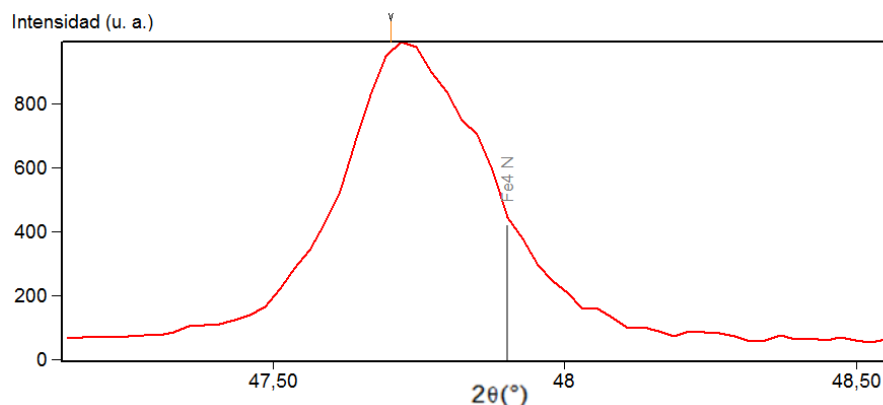
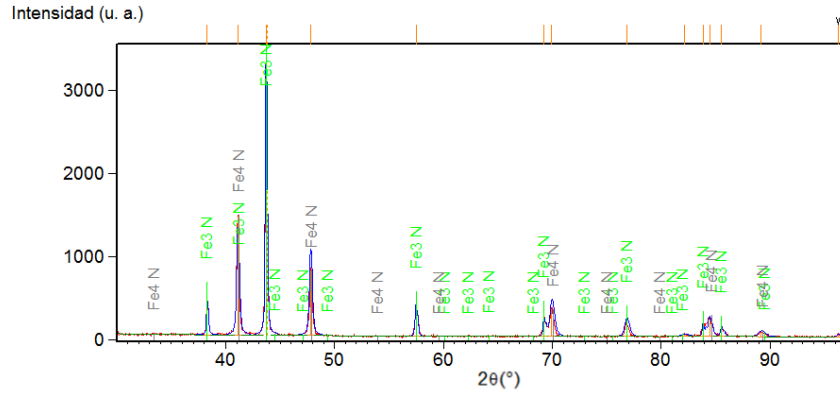


Figura 12: Detalle del desplazamiento de la ubicación de un pico de una muestra con respecto al tabulado para la fase Fe_4N .

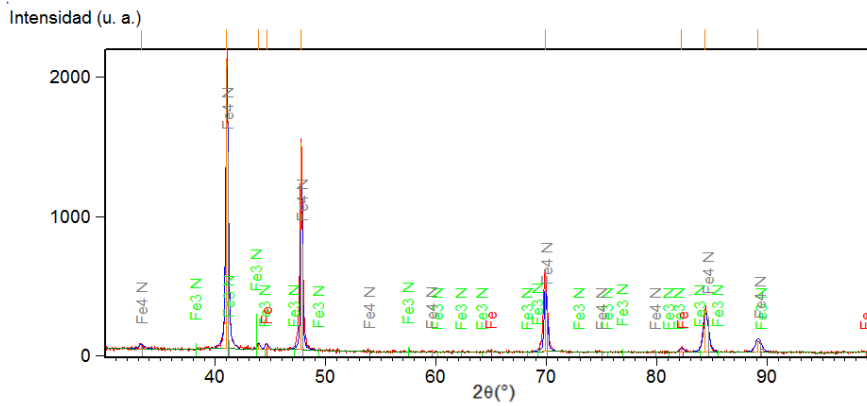
5.1.2. Muestras nitruradas por IONAR

El mismo análisis realizado para las muestras en el INFIP se repitió para las muestras nitruradas por IONAR. En la figura 13 se observan dos patrones de difracción que se corresponden a dos muestras nitruradas por dos tratamientos distintos (los parámetros empleados para c/u pueden verse en la tabla 3). Una comparación

de las fases cristalinas presentes en en la tabla 12.



(a)



(b)

Figura 13: Comparación del patrón de difracción de dos muestras nitruradas por IONAR mediante dos tratamientos en los que se varía la proporción relativa entre N_2 y H_2 (a) 25/75 y (b) 15/85

XRD AISI 4140 IONAR		
N_2/H_2	Área de pico principal (u. a.)	
-	Fe_3N	Fe_4N
25/75	1050	937
15/85	12	898

Tabla 12: Comparación del área de fases cristalinas presentes para dos tratamientos distintos realizados por IONAR (AISI 4140).

Analizando la figura 13 y la tabla 12 se observa que la fase Fe_4N es abundante en ambas muestras, mientras que la fase Fe_3N aparece en una proporción similar solamente para la muestra que fue implantada con una mayor tasa de nitrógeno.

También se nitruró en IONAR un sustrato 4140 que previamente había sido templado y revenido, (utilizando el tratamiento con una tasa $N_2/H_2=25/75$). El

difractograma correspondiente se puede ver en la figura 14. En la tabla 13 se compara una vez más la cantidad de nitruro presente de cada fase. Se observa que las fases cristalinas presentes son las mismas en ambos casos, aunque el sustrato templado y revenido presentó menor cantidad de nitruros para dichas fases, siendo mucho más evidente en el caso de la fase Fe_3N .

XRD IONAR. Flujo $\text{N}_2/\text{H}_2=25/75$		
AISI 4140	Área de pico principal (u. a.)	
-	Fe_3N	Fe_4N
s/trat.	1050	937
c/trat.	84	399

Tabla 13: Área de fases cristalinas presentes para un sustrato con y sin tratamiento realizado por IONAR (AISI 4140).

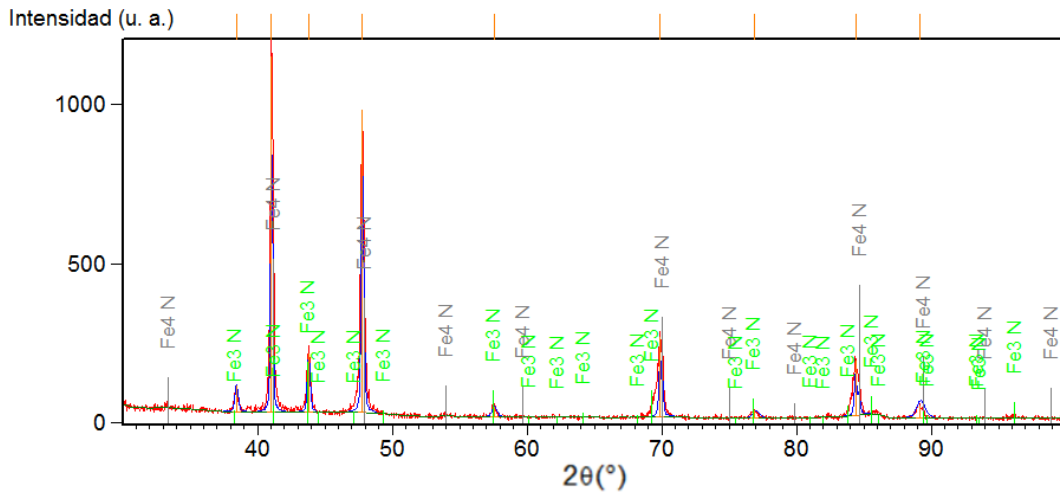


Figura 14: Patrón de difracción de una muestra de acero 4140 templado y revenido nitrurada por IONAR

5.2. Estudio de XRD en profundidad

Entre las aplicaciones de XRD se encuentra la posibilidad estudiar el perfil en profundidad la capa nitrurada. Esto se debe a que según el ángulo de que se utilice en la configuración de haz paralelo, el difractograma obtenido corresponde a distintas profundidades en la muestra. Mediante la relación (4) se puede saber a que profundidad de análisis se corresponde cada ángulo de incidencia y por lo tanto estudiar como varía la cantidad de nitruro a distintas profundidades.

Para poder emplear la ecuación (4) es necesario conocer el coeficiente de atenuación μ . Dicho coeficiente depende del material del que esté compuesto la muestra así como la longitud de onda de la radiación. Este último valor es conocido: la fuente de

rayos X del difractómetro tiene una longitud de onda de $1,54 \text{ \AA}$, que corresponde a una energía de 8 keV . Para la composición de la muestra, se estimó que ésta estaba compuesta sólo de hierro. De las tablas de NIST, se tiene el coeficiente de atenuación dividido la densidad para distintos materiales y distintas energías. Tomando el valor dado por la tabla de NIST para una energía de 8 keV ($\mu/\rho = 305,6 \text{ cm}^2/\text{g}$) y multiplicándolo por la densidad del hierro ($7,874 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$), llegamos a un valor estimado del coeficiente atenuación de $\mu = 2406 \text{ cm}^{-1}$. Utilizando el coeficiente de atenuación calculado, se analizó la intensidad relativa entre las distintas fases cristalinas encontradas en una muestra (del mismo modo que se había hecho para Bragg-Brentano) para distintos ángulos de incidencia, estimando la profundidad correspondiente a cada ángulo de incidencia y a cada ángulo de detección mediante la ecuación (4).

Esto se realizó para dos muestras distintas, que fueron seleccionadas según los resultados obtenidos en XRD con incidencia de Bragg. Una de ellas nitrurada bajo las condiciones que se indican en la tabla 4, siendo la muestra que presentó menor cantidad de nitruros de las que se indican en esa tabla, mientras que, para la otra muestra, respecto de dichos parámetros, sólo se varió la duración de la descarga, que fue de cuatro horas. En ambos casos se realizó un barrido para 2θ entre 40° y 45° ya que en ese rango se encontraban los picos más significativos de cada fase, ferrita (correspondiente al sustrato) situado en $44,6^\circ$, Fe_4N en $41,1^\circ$ y Fe_3N , cuyo pico principal está situado en los $43,5^\circ$. Al emplear (4) se realizó la aproximación $2\theta \simeq 42,5^\circ$ considerando dicho valor como una constante. (Con dicha aproximación se comete un error en la estimación de la profundidad de un máximo del 5% para valores grandes de α). Los resultados se muestran en las figuras 15 y 16, respectivamente.

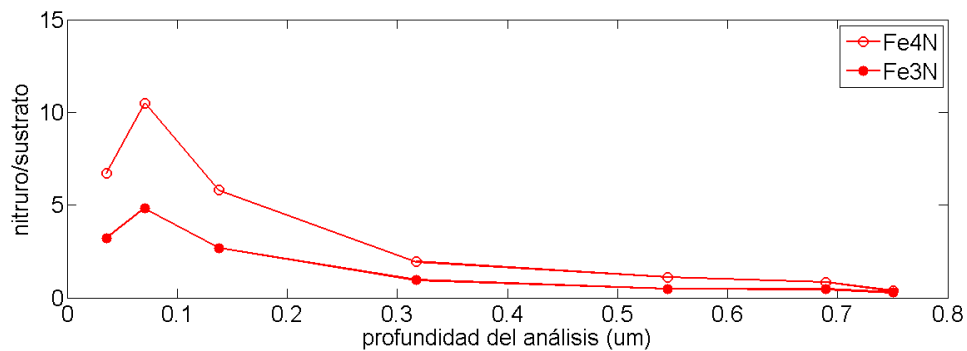


Figura 15: Proporción relativa entre nitruro y sustrato para una muestra nitrurada durante cuatro horas en función de la profundidad del análisis XRD rasante.

En la figura 15 se observa una muestra con dos fases cristalinas distintas presentes, que había sido nitrurada durante cuatro horas. Si bien se observa una mayor presencia de Fe_4N que de Fe_3N ambas siguen la misma tendencia: se observa un

máximo en la presencia de cada fase a una profundidad levemente menor a 100 nm. En la figura 16 se observan los resultados para la otra muestra, nitrurada durante dos horas, que sigue una tendencia similar (si bien la cantidad de nitruro presente es menor que para la otra muestra), con un máximo algo por encima de los 100 nm.

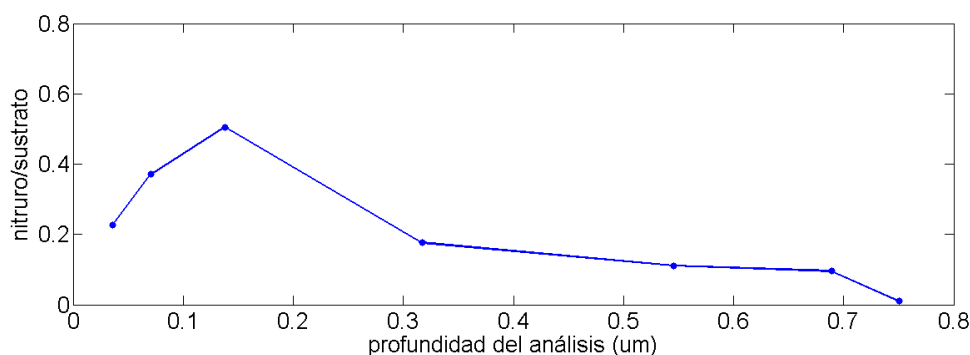


Figura 16: Proporción relativa entre nitruro y sustrato para una muestra nitrurada durante dos horas en función de la profundidad del análisis XRD rasante.

Para ambas muestras se observa que la proporción entre nitruro y sustrato alcanza un máximo a una profundidad en el orden de los 100 nm y disminuye a medida que la profundidad aumenta, tornándose despreciable en el orden de 1 μm . Por encima de este valor no se detectan los picos correspondientes a las fases nitruradas. Dado que en XRD el número de cuentas aumenta con el tiempo de paso empleado, estos picos podrían tal vez hacerse visibles realizando mediciones más prolongadas. De todas maneras, este análisis permite observar de qué manera disminuye en profundidad la cantidad de nitruro en sus fases cristalinas.

5.3. Microdureza

El principal objetivo al realizar un tratamiento de nitruración en aceros es aumentar la dureza de los mismos. Se realizaron mediciones de microdureza con un durómetro tipo Vickers, con carga de 50 g realizando diez indentaciones por muestra, calculando la dureza mediante la ec. (2). Se buscó comparar la microdureza de las muestras con las del sustrato original. Además se analizó cómo variaba la dureza según el sustrato empleado y el tratamiento realizado para la nitruración.

Se determinó la dureza para tres muestras de AISI 4140 sin bonificar nitruradas durante 2 h, con pulsos de 6 kV y una frecuencia de 200 Hz, presión de 1 mbar, y misma proporción de flujo de N_2 e H_2 . Si bien estas muestras, tratadas en iguales condiciones, presentaron resultados distintos en XRD exhibieron la misma microdureza. El resultado obtenido se muestra en la tabla 14, donde también se presenta la

dureza del sustrato. Puede observarse que la dureza aumentó con respecto a la del sustrato.

Luego, tal como se hizo en la sección 5.1, se estudió la microdureza al variar de a un parámetro por vez: tensión (6kV y 10 kV) y frecuencia (200Hz y 400 Hz) de pulso, duración de la descarga (1h, 2h, 4h y 8h) y proporción entre gases inyectados ($N_2/H_2=50\%/50\%$ y $20\%/80\%$), para un sustrato AISI 4140 sin temple y revenido. Los resultados se incluyen también en la tabla 14.

Microdureza AISI 4140	
Parámetro/Muestra	Microdureza (HV)
6kV-2h-200Hz-50/50	460 ± 40
10kV	590 ± 30
400 Hz	450 ± 50
1h	352 ± 40
4h	493 ± 45
8h	417 ± 30
$N_2/H_2=20/80$	581 ± 30
Sustrato	320 ± 40

Tabla 14: Comparación de microdureza para distintos parámetros de tratamiento para el acero AISI 4140

Al aumentar la tensión se observó un aumento en la dureza; esto es consistente con lo observado por XRD, donde se observó una mayor cantidad de nitruros para muestras implantadas con una mayor tensión. Al aumentar la frecuencia de pulso de 200 a 400 Hz la dureza no cambió significativamente, a pesar de que el estudio de XRD reveló un aumento en la cantidad de nitruro. Se analizó también la dependencia con la duración del tratamiento con valores de 1h, 2h, 4h y 8h. En este caso, la muestra nitrurada durante menor tiempo no mostró un aumento distinguible en la dureza con respecto a la del sustrato. Al aumentar el tiempo de tratamiento la dureza aumenta hasta alcanzar un máximo para un valor de 4h, revirtiéndose esta tendencia para una descarga de 8h. Por otro lado, al variar la proporción N_2/H_2 de 50/50 a 20/80 se observó un aumento en la dureza a pesar de la disminución en la cantidad de nitruro.

Los resultados obtenidos para la dureza de muestras de acero AISI 4140 templado y revenido se muestran en la tabla 15, donde se presentan los valores obtenidos para 2 muestras nitruradas en iguales condiciones (como las de la tabla 4) junto con el correspondiente al sustrato. Puede notarse que ambas muestras presentan prácticamente la misma dureza que, si bien parece levemente mayor, no presenta diferencias significativas con la del sustrato. Cabe destacar que el sustrato ya de por sí tiene una dureza similar a la alcanzada luego de la nitruración en el acero sin

bonificar.

AISI 4140 bonificado	
Muestra(#)/sustrato	Microdureza (HV)
1	558 ± 48
2	550 ± 20
Sustrato	536 ± 45

Tabla 15: Comparación de microdureza para muestras AISI 4140 templadas y revenidas con el sustrato; realizadas en las mismas condiciones.

La tabla 16 muestra la dureza para dos muestras de AISI 1010 nitruradas en las mismas condiciones y el sustrato. En este caso se observa que el tratamiento mejoró la dureza, aunque en uno de los casos existe solapamiento con el valor obtenido para el sustrato.

AISI 1010	
Muestra(#)/sustrato	Microdureza (HV)
1	183 ± 20
2	148 ± 20
Sustrato	114 ± 23

Tabla 16: Comparación de microdureza entre el sustrato AISI 1010 y dos muestras nitruradas.

El estudio de microdureza también se realizó para muestras nitruradas por IONAR S.A. En la tabla 17 se presenta la dureza de una muestra AISI 4140 sin temple y revenido antes y después de la nitruración con el primer tipo de tratamiento (ver tabla 3). Con el fin de comparar los resultados se muestra también el caso con mayor dureza entre los tratamientos realizados en el INFIP sobre este sustrato. Se observa que el tratamiento realizado por IONAR no sólo resulta ser efectivo, sino que la dureza alcanza un valor medio superior a las nitruradas en el INFIP, aunque exista un solapamiento.

AISI 4140 IONAR	
Muestra(#)/sustrato	Microdureza (HV)
IONAR	641 ± 65
INFIP	590 ± 30
Sustrato	340 ± 20

Tabla 17: Comparación de microdureza entre el sustrato AISI 4140, una muestra nitrurada por IONAR y una muestra nitrurada por el INFIP.

El análisis se repitió para muestras bonificadas, también nitruradas mediante el primer tratamiento de la tabla 3. Los resultados pueden verse en la tabla 18, donde

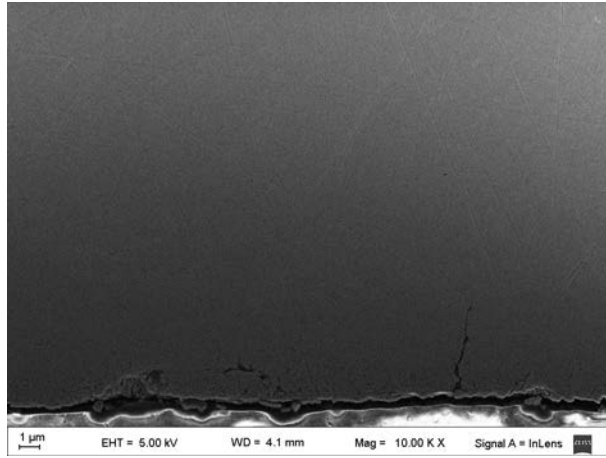
también se incluye el mejor caso entre los tratamientos realizados en el INFIP con este sustrato. Al igual que en el caso sin bonificar, una vez más se observa que el tratamiento realizado por IONAR fue efectivo ya que la dureza de la muestra resultó significativamente mayor a la del sustrato y a la obtenida en las muestras tratadas en el INFIP.

AISI 4140 IONAR bonificado	
Muestra(#)/sustrato	Microdureza (HV)
IONAR	807 ± 118
INFIP	550 ± 20
Sustrato	536 ± 45

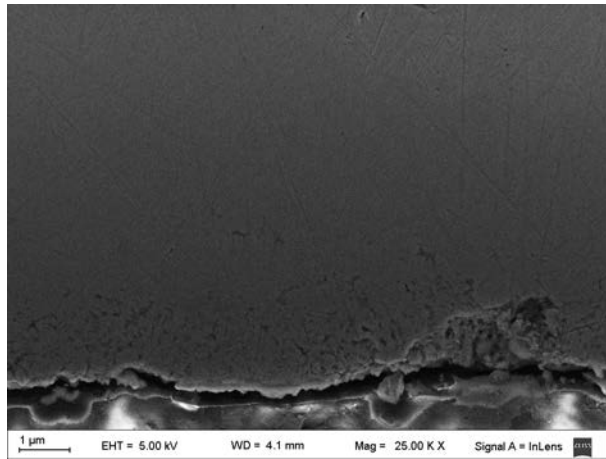
Tabla 18: Comparación de microdureza entre el sustrato AISI 4140 bonificado, una muestra nitrurada por IONAR y otra nitrurada por el INFIP.

5.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y EDS

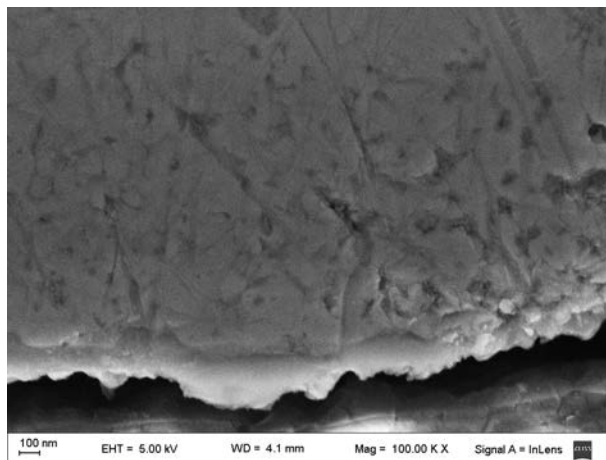
Se analizaron tres muestras distintas de AISI 4140 (sin temple y revenido), tomando imágenes en distintos sectores de la sección transversal de las muestras y estudiando la composición elemental de cada una mediante la técnica EDS. Dos de las muestras fueron las que se emplearon para el estudio de XRD en profundidad: una de ellas nitrurada durante dos horas y la otra durante cuatro, manteniendo el resto de los parámetros iguales para ambas muestras (frecuencia y tensión de pulso en 200 Hz y 6 kV, respectivamente, presión de trabajo de 1 mbar y misma proporción de $N_2/H_2=50/50$). La muestra restante fue nitrurada por IONAR siguiendo el primer tipo de tratamiento (ver tabla 3). En la figura 17 se pueden ver las imágenes tomadas por SEM para la muestra nitrurada por IONAR con distintos aumentos (10 KX, 25 KX y 100 KX). La parte inferior de dichas imágenes se corresponde con la superficie de la muestra. En las imágenes no se llega a distinguir el granulado en la capa nitrurada ni la capa blanca, por lo que no pudo medirse de forma directa el espesor de la capa nitrurada. Lo mismo ocurrió para las muestras nitruradas en el INFIP. Esto podría deberse a que el ataque químico no haya sido eficiente.



(a) 10 K X



(b) 25 K X



(c) 100 K X

Figura 17: Perfil de una muestra nitrurada por IONAR para distintos aumentos. La superficie de la muestra se corresponde con la parte inferior de la imagen

En la figura 18 se muestra el espectro obtenido por EDS para una muestra nitrurada en el INFIP durante cuatro horas, correspondiente a un sector de la muestra

ubicado a una distancia de entre 0 y 8 μm de la superficie. En dicha figura se observa la presencia de picos característicos correspondientes distintos elementos, destacándose la presencia de Fe, Ti, C y N.

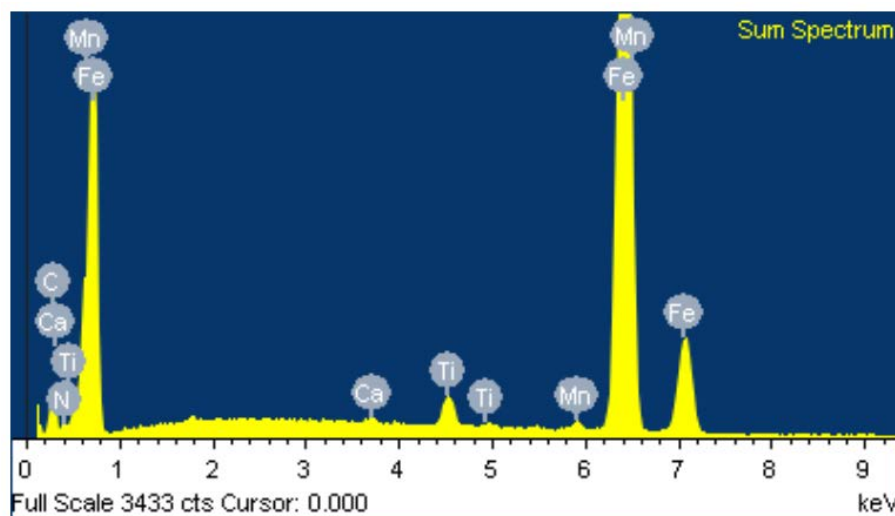


Figura 18: Espectro obtenido por EDS para una muestra de 4140 nitrurada en el INFIP durante cuatro horas.

La distribución espacial de los elementos detectados se puede ver en la figura 19. Allí se observa una mayor cantidad de C cerca en la parte inferior de la imagen, dado que allí se encontraba la resina. Algo similar sucede con el Ti, dado el recubrimiento en superficie realizado previamente por arcos catódicos. La presencia de Fe nos permite notar el lugar donde se encuentra la muestra original, observándose la presencia de N en la misma región. Los elementos detectados y su distribución para las otras muestras analizadas fue similar.

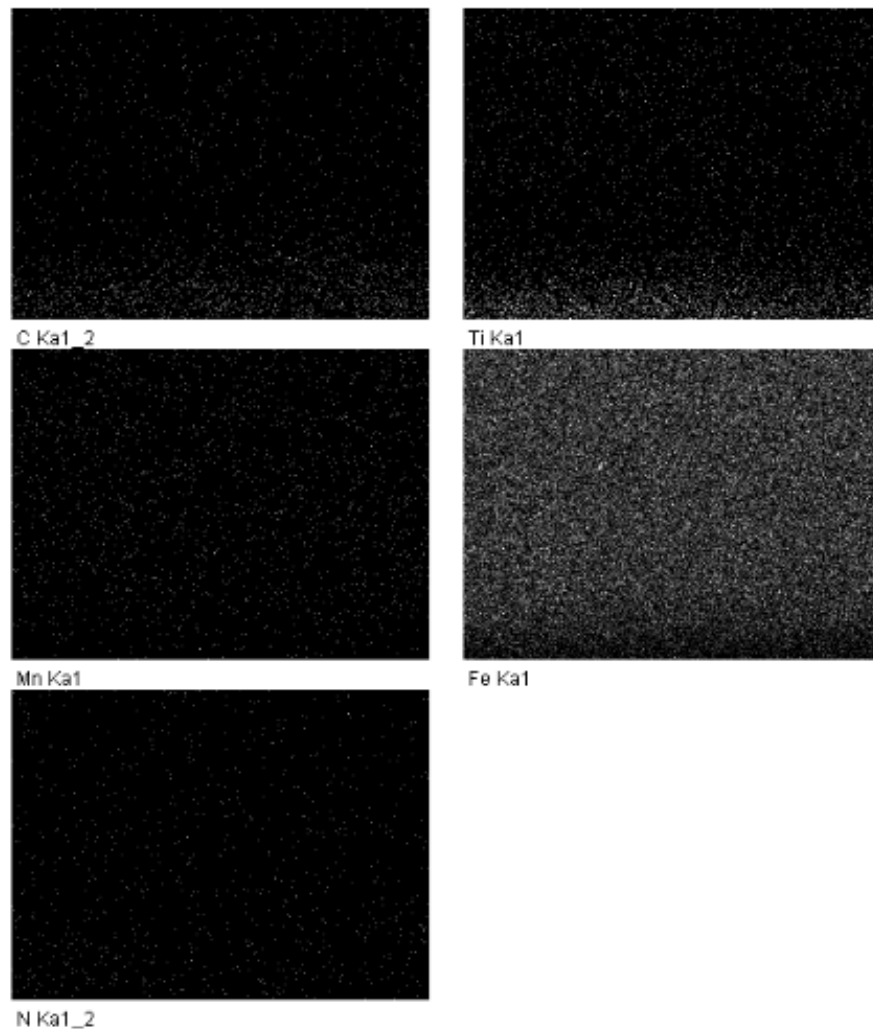


Figura 19: Mapa de distintos elementos para una muestra. El inferior de c/u se corresponde con la superficie de la muestra

La abundancia de cada elemento para las tres muestras analizadas para una profundidad entre 0 y 8 μm se puede ver en la tabla 19. Como era de esperarse, en dicha tabla se observa que el principal elemento presente es el Fe. También se observa Ti en la superficie debida al recubrimiento realizado mediante arcos catódicos, mientras que el C se debe a la inclusión realizada en resina y también al propio acero. Se observa también la presencia de O para una de las muestras, que posiblemente se deba a una contaminación con oxígeno durante la implantación. Los demás elementos que aparecen en menor proporción son propios del acero. En esta tabla también puede verse que para la muestra nitrurada en IONAR se observó una mayor cantidad de nitrógeno en superficie (7,45 %peso) con respecto a las muestras nitruradas en el INFIP ($\sim 4\%$), lo que es consistente con los resultados obtenidos por XRD.

Abundancia para c/muestra (%peso)			
Elemento	INFIP (2h)	INFIP (4h)	IONAR
Fe	52,27	81,25	77,70
C	37,06	11,94	13,17
N	4,50	4,28	7,45
Mn	0,52	0,71	0,77
Ti	0,47	1,61	0,44
Si	-	-	0,25
Ca	-	0,19	0,21
O	5,17	-	-

Tabla 19: Abundancia de elementos para dos muestras nitruradas en el INFIP y una por IONAR para una región entre 0 y 8 μm de profundidad

También se capturaron imágenes de la muestra nitrurada en el INFIP durante cuatro horas para una distancia entre 4 y 12 μm de la superficie y en este caso no pudo observarse una cantidad de nitrógeno apreciable, como puede verse en la tabla 20. En el caso de la muestra nitrurada por IONAR se analizaron, además de la superficie, 2 regiones: de 6 a 14 μm y de 16 a 24 μm de profundidad, cuyos resultados se presentan en la tabla 21. Para el primer caso se observó una abundancia de N de 3,91 %peso, mientras que para el segundo, a mayor profundidad ya no se detectó nitrógeno. Cabe mencionar que el límite de detección de EDS para elementos con $Z < 10$ es de alrededor del 2 %peso en las mejores condiciones, que incluyen que los picos del elemento correspondiente estén aislados de picos de otros elementos[14] (algo que no sucede en este caso). Por esto, los espesores de la capa nitrurada pueden ser mayores a los valores de profundidad en los que se detecta nitrógeno.

Abundancia (%peso)	
Elemento	INFIP (4h)
Fe	94,39
C	4,58
N	0,00
Mn	0,81
Si	0,22

Tabla 20: Abundancia de elementos para una muestra nitrurada en el INFIP para una región entre 4 y 12 μm de profundidad

Abundancia IONAR(%peso)		
Elemento	6-14 μm	16-24 μm
Fe	91,19	99.09
C	4,27	-
N	3,91	-
Mn	0,63	0.91

Tabla 21: Abundancia de elementos para una muestra nitrurada por IONAR en dos regiones: de 6 a 14 μm y de 16 a 24 μm de profundidad.

5.5. Longitud de difusión

Se sabe que el coeficiente de difusión en sólidos en función de la temperatura generalmente obedece la ecuación de Arrhenius. Dicha ley empírica propone que:

$$D = D_0 \exp(-E_A/kT), \quad (5)$$

donde D es el coeficiente de difusión, D_0 es el coeficiente de difusión a temperatura infinita, $-E_A$ es la energía de activación, y k es la constante de Boltzmann. Es usual reescribir esta ecuación como $\ln D = A(10^4/T) + B$, teniendo una relación lineal entre $\ln D$ y $10^4/T$ y hallando la pendiente A y la ordenada B de forma empírica. Para la difusión de nitrógeno en hierro en el rango de temperaturas analizado, se han reportado valores de $A = -0,9505$ y $B = -13,867$ [15]. Dado que las muestras realizadas en el INFIP fueron nitruradas a 400°C , es posible estimar el coeficiente de difusión para dichas muestras en un valor de $D_{400} \simeq 6,98^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Las muestras que fueron tratadas por IONAR, en cambio, fueron nitruradas a 500°C , por lo que en este caso, se estima que el coeficiente de difusión fue $D_{500} \simeq 4,34^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

A partir de la ecuación de difusión (2da Ley de Fick), $\frac{\partial\Phi}{\partial t} = D\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2}$, donde Φ es la concentración del material difundido, se obtiene la longitud de difusión (L):

$$L = \sqrt{Dt}. \quad (6)$$

Considerando, una muestra nitrurada durante dos horas a 400°C , empleando la ecuación (6) se estima la longitud de difusión en $L_{2h} \simeq 71 \mu\text{m}$, mientras que para una muestra nitrurada durante 4h $L_{4h} \simeq 100 \mu\text{m}$. Por otro lado, para las muestras nitruradas por IONAR durante 15h y a 500°C , se estima una longitud de difusión de $L_{IONAR} \simeq 485 \mu\text{m}$.

Considerando ahora la solución de la ecuación de difusión en una dimensión, es posible estudiar la concentración para un tiempo dado en función de la profundidad

z :

$$\Phi = \Phi_0 \text{Ferre} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (7)$$

donde Φ_0 es la concentración en superficie ($z = 0$) y Ferre es la función error complementaria. En la figura 20 se grafica Φ vs. z para una muestra nitrurada en el INFIP (tratamiento de 2h y a 400°C) y otra nitrurada por IONAR (tratamiento de 15h y a 500°C). Los valores de Φ_0 fueron estimados a partir de los valores de la tabla 19.

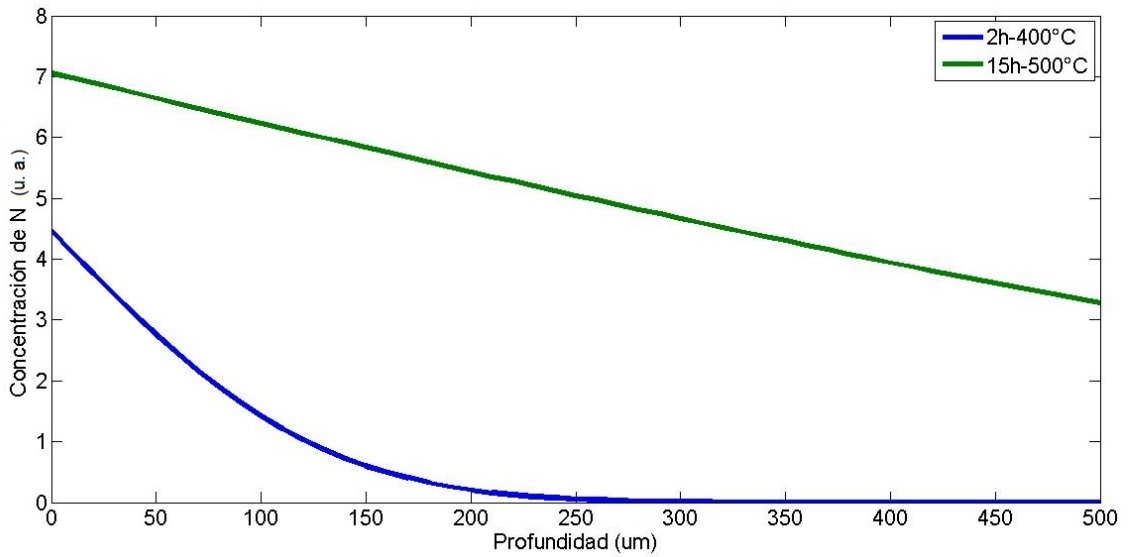


Figura 20: Estimación de la concentración de nitrógeno al variar la profundidad para una muestra nitrurada en el INFIP (azul) y otra nitrurada por IONAR S.A. (verde)

Se puede observar cómo la concentración disminuye mucho más rápido para la muestra nitrurada durante un menor tiempo y temperatura. Para la muestra nitrurada en el INFIP, la estimación realizada por difusión indica que la concentración debería bajar del 4% ya a los $10 \mu\text{m}$ de profundidad, mientras que para la muestra nitrurada por IONAR esto se daría alrededor de los $400 \mu\text{m}$.

5.6. Discusión

Al comparar los resultados de microdureza con los de XRD se observa que, en general, las muestras que presentan mayor cantidad de nitruro en XRD exhiben mayores durezas (o mayor incremento en la dureza respecto al sustrato). Esto también puede notarse al comparar los resultados con los tratamientos realizados por IONAR, mediante los cuales se obtuvieron mayores cantidades de nitruro y durezas. Si bien está claro que es necesario realizar un estudio más sistemático y obtener una

mayor estadística para poder analizar una correlación entre estas propiedades y los distintos parámetros del tratamiento PIII, los resultados obtenidos permiten observar algunas tendencias. El caso más evidente se manifiesta al variar la tensión de los pulsos (ver tablas 7 y 14) donde se observa que al aumentar la misma las muestras presentan mayor cantidad de nitruros y mayor dureza. Para una tensión de 2,8 kV, no se observaron nitruros en el difractograma correspondiente, lo que sugiere que es necesario aplicar tensiones mayores para poder implantar el acero. Para una tensión de 6 kV se observa la presencia de nitruros en pequeñas cantidades en la fase Fe_4N , con una dureza de 460 ± 40 HV, superior a la del sustrato; mientras que al aplicar una tensión de 10 kV se observó una presencia mayor de la fase Fe_4N , y en menor cantidad, de la fase Fe_3N , que no se había manifestado en la muestra implantada con 6 kV, alcanzando la dureza un valor máximo de 590 ± 30 HV. Aunque de manera menos clara, también se insinúan tendencias similares al aumentar el tiempo de tratamiento, al menos hasta las 4 horas, y al aumentar la frecuencia de los pulsos de 200 a 400 Hz. Esta tendencia en la frecuencia podría ser una de las causas de que con el tratamiento realizado por IONAR se obtuvieran mayores cantidades de nitruros. Al aumentar la frecuencia se aumenta el tiempo efectivo de implantación, que puede estimarse a partir del cociente entre el ancho de pulso empleado y la separación entre pulsos (que es la inversa de la frecuencia de pulso). Dado que el ancho de pulso empleado para las muestras nitruradas en el INFIP fue de $30 \mu\text{s}$ y la frecuencia de 200 Hz, el tiempo de implantación efectivo fue el 0,6% del total del tratamiento. En el caso de los tratamientos realizados por IONAR esta fracción alcanza el 50% (ver tabla 3) por lo que las dosis de nitrógeno incorporado serían mucho mayores.

No ha sido posible estimar los espesores de las capas nitruradas debido a que no se pudieron observar por SEM las distintas zonas de nitruración. A partir de los cálculos considerando la difusión de N en Fe, se estimó que por las condiciones de tiempo y temperatura de los tratamientos, las muestras nitruradas en el INFIP tendrían espesores de varias decenas de micrones, mientras que para las nitruradas en IONAR el espesor sería cercano a los $500 \mu\text{m}$. Si bien por EDS no se detecta N más allá de los $4 \mu\text{m}$ para la muestra nitrurada en el INFIP, teniendo en cuenta el límite de detección, esto no contradice lo estimado a partir de la difusión del N. Al haberse detectado N en superficie en esa muestra, la figura 20 indica que para la muestra nitrurada en IONAR debería haberse detectado N por EDS hasta una profundidad de alrededor de $400 \mu\text{m}$. Sin embargo, ya no se detectó N a profundidades de $16 \mu\text{m}$. Por otro lado, para un tratamiento similar realizado por IONAR en un acero SAE 1045HM3 (otro acero al carbono de baja aleación) se reportó un espesor de

aproximadamente $330 \mu\text{m}$ [16]. Si bien este valor no coincide, está en el orden de lo estimado por difusión.

6. Conclusiones

Se nitruraron más de treinta muestras de acero mediante implantación iónica por inmersión en plasmas generados por descargas luminiscentes (glow) pulsadas, empleando sustratos de acero AISI 4140 con y sin bonificado, así como también acero AISI 1010. Estos tratamientos se realizaron variando, de a uno por vez, distintos parámetros de la descarga: tensión y frecuencia de pulso de la fuente, presión total de trabajo, duración de la descarga y proporción N_2/H_2 . Además, algunas muestras, fueron nitruradas por IONAR S.A., que se dedica a la nitruración iónica de aceros, con la intención de obtener una comparación con un tratamiento estándar de la empresa.

Los estudios de XRD permitieron determinar la estructura cristalina de las muestras. En general, dichos estudios mostraron que la nitruración fue efectiva para la mayor parte de ellas, ya que se observaron picos correspondientes a distintas fases de nitruro de hierro. Las mediciones de microdureza también mostraron que, para la gran mayoría de los tratamientos, la dureza resultó superior a la del sustrato. Aunque no se haya cumplido estrictamente en todos los casos, los resultados parecen indicar que a mayor cantidad de nitruro presente en una muestra mayor es su microdureza. En el caso del acero 4140 sin temple y revenido, si bien no se realizó un estudio sistemático sobre cada uno de los parámetros, se observó que la eficacia del tratamiento (cantidad de nitruro, dureza) tiende a aumentar con la duración de la descarga (al menos en un cierto rango), así como con el aumento de frecuencia y de tensión del pulso. En cambio, no se observaron, en este sentido, correlaciones claras respecto de variaciones en la presión de trabajo o en la proporción N_2/H_2 . El tratamiento PIII realizado en el INFIP también mostró ser efectivo para el caso del acero AISI 1010 y para el acero AISI 4140 templado y revenido, aunque para este último no aumentó significativamente la dureza.

En la observación del perfil de las muestras mediante SEM no pudieron observarse las distintas zonas características que suelen aparecer en una nitruración (como por ejemplo la capa blanca). Por esto, no pudo determinarse de forma directa el espesor de la capa nitrurada. Los resultados de EDS mostraron la presencia de nitrógeno para profundidades de hasta 4 μm para dos muestras nitruradas en el INFIP en distintas condiciones. Esto no necesariamente indica la ausencia de dicho elemento a mayores profundidades sino que, dada la baja concentración en superficie, y la superposición con picos de otros elementos, la abundancia de N podría encontrarse por debajo del límite de detección de EDS. Según la ecuación de difusión, considerando un modelo unidimensional, la longitud de difusión del nitrógeno estaría en el orden de los 100 μm .

Las muestras nitruradas por IONAR presentaron una mayor dureza, mejorando significativamente incluso la dureza del acero templado y revenido. Asimismo, la proporción de fases cristalinas de nitruro de hierro, observada mediante XRD, y la abundancia de nitrógeno, medida por EDS, fueron superiores. También, estos tratamientos, que se encuentran ya optimizados, y sistematizados mostraron resultados más repetitivos. Por otro lado, los tratamientos PIII realizados en el INFIP permitieron la nitruración del acero sin la necesidad de emplear el H_2 que se utiliza en la nitruración iónica tradicional para remover la capa de óxido en superficie; más allá de que este gas también ayuda a evitar la formación de óxidos por contaminación.

Sobre la base de los resultados obtenidos, se propone realizar un análisis más sistemático sobre la influencia de los distintos parámetros del tratamiento PIII, explorando las tendencias observadas en este trabajo. Esto permitiría optimizar las prestaciones de este tratamiento que en estos ensayos iniciales ha mostrado resultados positivos.

Referencias

- [1] M. MORCILLO, D. DE LA FUENTE, I. DÍAZ, H. CANO, *Atmospheric corrosion of mild steel*, Revista de Metalurgia, **47** (2011) 426-444.
- [2] Y.P. RAIZER, *Gas Discharge Physics*, Springer-Verlag, Berlín, 1991.
- [3] A. ANDERS, *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, New York; London: Wiley-Interscience, 2000.
- [4] P. K. CHU, *Progress in direct-current plasma immersion ion implantation and recent applications of plasma immersion ion implantation and deposition*, Surf. Coat. Technol., **229** (2013) 2-11.
- [5] J. A. GARCÍA, *Ion implantation techniques for non-electronic applications* R. J. RODRÍGUEZ, Vacuum, **85** (2011) 1125-1129.
- [6] H. BHUYAN, S. MÄNDL, B. BORA, M. FAVRE, E. WYNDHAM, J.R. MAZE, M. WALCZAK, D. MANOVA, *Surface modification by nitrogen plasma immersion ion implantation into new steel 460Li-21Cr in a capacitively coupled radio frequency discharge*, Applied Surface Science, **316** (2014) 72-77.
- [7] J. APRAIZ BARREIRO, *Tratamientos térmicos de los aceros*, (1986) Ed. Dossat, Madrid, España.
- [8] C. ALVES JR, J.A. LIMA, V. HAJEK, J.B. MARIMON DA CUNHA, C.A. DOS SANTOS, *Effect of cooling rate on properties of plasma nitrided AISI 1010 steel*, Surf. Coat. Technol., **201** (2007) 7566-7573.
- [9] G. SIMON, M.A.Z. VASCONCELLOS, C.A. DOS SANTOS, *Effects of argon irradiation on a plasma-nitrided carbon steel*, Surf. Coat. Technol., **102** (1998) 90-96.
- [10] B.D CULLITY, *Elements of X Ray Diffraction*, Addison-Wesley (1978) 78-104.
of ion energy on the nitriding behaviour of austenitic stainless
- [11] R. L. BOXMAN, D. M. SANDERS y P. J. MARTIN, *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1995.
- [12] J. P. QUINTANA, *Tratamientos superficiales de aceros empleando arcos en vacío para mejorar propiedades tribológicas*, Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 2016.

- [13] Y. SUN AND T. BELL, *Plasma surface engineering of low alloy steel*, Materials Science and Engineering, **A140** (1991) 419-434.
- [14] C.R. BRUNDLE, C.A. EVANS JR, S. WILSON, *Encyclopedia of materials characterization*, Butterworth-Heinemann, Boston, (1992).
- [15] M. L. WASZ & REX B. MCLELLAN, *Nitrogen diffusion in B.C.C. Iron*, Scripta METALLURGICA et MATERIALIA, **28** (1993) 1461-1463.
- [16] S. P. BRÜHL, A. CABO, *Tribological behaviour of nitrided and nitrocarburized carbon steel used to produce engine parts*, Industrial Lubrication and Tribology, **68** (2016) 125-133.