

**CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN
MATERIALES**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**Nitrurado iónico de un acero bajo carbono utilizado en la fabricación de
tuberías de combustible en motores de tractores agrícolas.**

TESIS

Que para obtener el grado académico de

Maestra en Ciencia y Tecnología en Sistemas de Manufactura Avanzada

POR

Mónica Elizabeth De la Rosa González

SALTILLO, COAHUILA.

06 de diciembre de 2021

Nitrurado iónico de un acero bajo carbono utilizado en la
fabricación de tuberías de combustible en motores de tractores
agrícolas

Por

Mónica Elizabeth De la Rosa González

TESIS

Presentada al programa Interinstitucional en Ciencia y
Tecnología

Sede

Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S.A. de C.V.

Como requisito parcial para obtener el grado académico de

**Maestra en Ciencia y Tecnología en Sistemas de
Manufactura Avanzada**

Programa Interinstitucional en Ciencia y Tecnología

COMIMSA

Saltillo Coahuila, 06 de diciembre de 2021

Nitrurado iónico de un acero bajo carbono utilizado en la
fabricación de tuberías de combustible en motores de tractores
agrícolas

Por

Mónica Elizabeth De la Rosa González

Comité Revisor

Director de Tesis:

Dr. Juan Carlos Díaz Guillén

CONACYT - Corporación Mexicana de Investigación en
Materiales S.A. de C.V.

Revisor No. 1:

Dr. José Alonso Díaz Guillén

Tecnológico Nacional de México. Instituto Tecnológico de
Saltillo

Revisor No.2:

Dr. José Jorge Ruiz Mondragón

Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S.A. de
C.V.

Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, S.A de C.V

Gerencia de Desarrollo Humano

División de Estudios de Posgrado

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial recomendamos que la Tesis “**Nitrurado iónico de un acero bajo carbono utilizado en la fabricación de tuberías de combustible en motores de tractores agrícolas**”, realizada por el alumno **Mónica Elizabeth De la Rosa González matrícula No. 2006MA1147** sea aceptada para su defensa como Maestra en Ciencia y Tecnología en Sistemas de Manufactura Avanzada

El Comité Tutorial

Director de Tesis

Dr. Juan Carlos Díaz Guillén

Co-Director de Tesis

Dr. Isidro Guzmán Flores

Asesor

Dra. Rita Muñoz Arroyo

Vo. Bo

Dr. Pedro Pérez Villanueva

Coordinación General de Estudios de Posgrado

COMIMSA

Corporación Mexicana de Investigación en Materiales
Gerencia de Desarrollo Humano
División de Estudios de Posgrado

Los abajo firmantes, miembros del Jurado del Examen de Grado del alumno, **Mónica Elizabeth De la Rosa González** una vez leída y revisada la tesis titulada “**Nitrurado iónico de un acero bajo carbono utilizado en la fabricación de tuberías de combustible en motores de tractores agrícolas**”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Maestra en Ciencia y Tecnología en **Sistemas de Manufactura Avanzada** durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmamos la presente a los 06 días del mes de diciembre del año 2021.

Dr. José Alonso Díaz Guillén
Presidente

Dr. José Jorge Ruiz Mondragón
Secretario

Dr. Juan Carlos Díaz Guillén
Vocal

DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Yo, Mónica Elizabeth de la Rosa González, estudiante con matrícula No. 2006MA1147, del Programa de Posgrado en Ciencia y Tecnología en Sistemas de Manufactura Avanzada de la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S.A. de C.V. (COMIMSA), declaro que el presente trabajo terminal con título “Nitrurado iónico de un acero bajo carbono utilizado en la fabricación de tuberías de combustible en motores de tractores agrícolas” es original, de mi autoría y producto de mi contribución intelectual y de investigación.

Así mismo, manifiesto que los datos, imágenes y textos tomados de fuentes publicadas, como artículos y tesis, están debidamente citados y referenciados, dando el crédito a los investigadores y fuentes originales.

Nombre y Firma del estudiante

Agradecimientos

A quien ha forjado mi camino y me ha dirigido por el camino bajo su presencia, a Dios, por ser mi firme apoyo y fortaleza, por permitirme concluir con esta importante etapa llena de retos, anhelos y aprendizaje.

A mi esposo Carlos por su amor, paciencia y apoyo, a mis padres Alberto y Juanita por las bases brindadas, su amor y aliento que me impulsaron a concluir este proyecto.

A mi tutor de tesis, Dr. Juan Carlos Díaz Guillén por la guía, el empuje y el soporte ofrecido durante estos años que llevó a lograr este proyecto a pesar de los obstáculos enfrentados.

A la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales (COMIMSA) por el soporte y apoyo constantes y por sus esfuerzos extraordinarios para lograr completar esta investigación y el posgrado durante la difícil época en que se desarrolló este estudio

A la empresa John Deere por el constante respaldo a sus empleados para seguir impulsado el aprendizaje y el talento. A mis compañeros y supervisores por el permanente apoyo.

Índice

Síntesis	1
Capítulo 1	
Introducción	3
1.1 Antecedentes	3
Capítulo 2	
Planteamiento de problema	5
2.1 Descripción del Problema	5
2.2 Preguntas de Investigación	6
2.3 Hipótesis	6
2.4 Objetivos	7
2.4.1 Objetivo General	7
2.4.2 Objetivos Específicos	7
2.5 Justificación	8
2.6 Alcance y Delimitaciones	9
2.7 Aportación (Científica y Tecnológica)	10
2.7.1 Científica	10
2.7.2 Tecnológica	10

Capítulo 3

Marco teórico y Estado del arte	11
3.1 Marco Teórico	11
3.1.1 Tractores Agrícolas John Deere en México	11
3.1.2 Tratamientos Termoquímicos de Modificación Superficial	16
3.1.2.1 Boruración	21
3.1.2.2 Cementación	22
3.1.2.3 Nitruración	23
3.1.2.4 Nitruración de Aceros al Bajo Carbono	37
3.1.3 Conceptos de Difusión en Sólidos	40
3.1.4 Transferencia de Calor	42
3.1.5 Aceros	43
3.1.5.1 Aceros para nitruración	46
3.1.5.2 Nitruración de Aceros al Bajo Carbono	48
3.2 Estado del Arte.	50

Capítulo 4

Materiales y métodos	72
4.1 Metodología	72
4.2 Experimentación	74

Capítulo 5

Análisis de Resultados	80
------------------------	----

5.1 Caracterización del Material Sustrato	80
5.2 Caracterización de Probetas Nitruradas	81
5.2.1 Evaluación Química y Morfológica Superficial Mediante MEB	82
5.2.2 Análisis Transversal y Determinación de Espesores de Capa	87
5.2.3 Determinación y Cuantificación de Fases Cristalinas Mediante Difracción de Rayos X	92
5.2.4 Análisis Térmico de Fluidos Dinámicos por Computadora	97
Capítulo 6	
Conclusiones y Recomendaciones	102
Bibliografía	105
Índice de Figuras.	108
Indicie de Tablas	114
Glosario	115

Síntesis

En el presente estudio se planteó investigar la influencia de la densidad de corriente en el plasma y la temperatura de tratamiento durante el nitrurado iónico de un acero bajo carbono, sobre el espesor de la capa nitrurada y la proporción de nitruros de hierro ($\text{Fe}_3\text{N}/\text{Fe}_4\text{N}$) obtenidos.

El análisis de los resultados permitió establecer las condiciones para obtener una superficie modificada con características específicas. Se pretende que dicho tratamiento pueda ser usado para reducir la conductividad térmica del material cuando es empleado en aplicaciones de conducción de combustible en maquinaria agrícola.

El proyecto contempla la evaluación de la densidad de corriente (1, 1.5, 2, 2.5mA/cm²) y la temperatura de tratamiento (450, 500 y 550°C) como variables de entrada, así como la medición del espesor de la capa y la proporción de las fases como variables de respuesta.

Se incluyen como técnicas de evaluación la microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido y el análisis de fases mediante Difracción de Rayos X. Se realizó la validación de los resultados mediante un análisis de fluidos dinámico por computadora para evaluar el efecto térmico del nitruro de hierro obtenido depositado sobre las líneas de conducción de combustible en el motor sobre la variación en la temperatura del combustible.

El tiempo y la presión de proceso fueron fijados en 4h y 2 torr respectivamente y la concentración másica de gas fue establecida como 20% H₂ y 80%N₂. Los resultados arrojaron que fue posible la formación de películas de nitruro de hierro ϵ -Fe₃N y γ' -Fe₄N.

Los espesores medidos van desde los 2.91 μ m hasta los 9.87 μ m, temperaturas de proceso mayores favorecieron la formación de mayores espesores. En cuanto a proporción de fases se encontró predominancia de la fase γ' -Fe₄N en todas las muestras, favoreciendo mayor proporción en las muestras tratadas a la mayor temperatura, en cuanto a la influencia de la densidad de corriente en la formación de γ' -Fe₄N y ϵ -Fe₃N no se observa una tendencia lineal, pero si un comportamiento que podría relacionarse con alguna función.

Después de realizar el análisis de fluidos dinámico por computadora (CFD), se encontró que el espesor de capa de nitruro de hierro máximo obtenido con los experimentos realizados en este estudio, de hasta 9.87 μ m, no tiene el efecto en la temperatura buscado. Será necesario continuar con la evaluación del uso de distintas alternativas de diseño, en conjunto con el tratamiento de modificación superficial de las líneas, para alcanzar el objetivo planteado.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Para la integración y funcionamiento adecuados de un motor diésel en un tractor agrícola es necesario cumplir con especificaciones y delimitaciones previamente establecidas por el fabricante. Una de estas especificaciones limita la temperatura del combustible, justo en la entrada a la bomba de inyección a valores por debajo de 85°C.

La lubricación del mecanismo interno de la bomba de inyección es llevada a cabo por el mismo diésel y el aumento de su temperatura por encima del límite lleva a la disminución de la viscosidad del diésel y por consiguiente de su acción lubricante. Hoy existen casos de fallas en las bombas de inyección de motores en tractores que elevan la temperatura del combustible a alrededor de 90°C.

Las líneas de conducción de diésel empleadas en la manufactura de tractores serie 6000 en donde se han registrado problemas relacionados con sobrecalentamiento están en conformidad con la norma ISO 8535-1 que describe los métodos y materiales que deben ser empleados para la fabricación de tuberías de alta presión que conducen combustible. El

acero que es utilizado de forma específica en las líneas del tractor que presenta el problema se han identificado como AISI 1008.

Gracias al análisis de la problemática mencionada y en la búsqueda de una solución práctica algunos posibles caminos se han planteado, destacando la colocación deflectores del calor producido durante el funcionamiento del tractor, la adición de un enfriador de combustible al sistema de enfriamiento, cambio de ruteo de las líneas conductoras de diésel en el motor o la aplicación de recubrimientos que limiten la transferencia de calor en las líneas que transportan el combustible desde el tanque hacia el motor.

En la búsqueda de la solución a dicha problemática, y enmarcado en el concepto de limitar la transferencia de calor en las líneas que transportan el combustible, en el presente trabajo se plantea como alternativa, el empleo de un tratamiento superficial a las líneas de conducción. Este tratamiento permitirá la generación de una capa superficial constituida por nitruros de hierro de baja conductividad térmica que tienen como propósito actuar como un aislante térmico y limitar la transferencia de calor desde el motor, a través de las líneas de combustible, hacía el diésel.

CAPÍTULO 2

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1 Descripción del Problema

El calor generado por el funcionamiento de un motor diésel en un tractor agrícola en condiciones extremas de operación hace que la temperatura del combustible aumente en su trayecto desde el tanque de almacenamiento hasta la entrada a la bomba de inyección. Esto trae como consecuencia el sobre calentamiento del combustible excediendo la temperatura máxima permitida en la bomba de inyección, 85°C. La viscosidad del combustible disminuye conforme aumenta la temperatura y con esto su acción lubricante provocando que la bomba de inyección falle durante su trabajo en campo. Este tipo de fallas acarrea gastos adicionales para el fabricante del tractor relacionados con pagos de garantías.

Para esta investigación se plantea la alternativa de limitar la transferencia de calor que ocurre desde el motor hacia el combustible en su recorrido desde el tanque de almacenamiento hacia la bomba de inyección. El planteamiento se considera a través de la síntesis en la superficie del acero del que están fabricados los tubos, un material de menor conductividad térmica que el acero, a través de un tratamiento de nitrurado iónico. Se plantea sintetizar nitruros de hierro los cuales se caracterizan por tener una mayor

resistividad térmica que el acero y en consecuencia limitar el incremento en la temperatura del combustible.

2.2 Preguntas de investigación

¿Cuáles son los parámetros de nitrurado iónico que se deben aplicar a un acero AISI 1008 para la obtención de una superficie modificada que incluya una zona de compuestos rica en una fase específica de nitruro de hierro?

¿Cuál es la influencia de la temperatura y la densidad de corriente sobre las características físicas y químicas de la zona de compuestos obtenida durante el nitrurado iónico de un acero AISI 1008?

¿Cuál será la temperatura máxima que se alcanzará en la entrada de la bomba si se aplica un proceso de nitrurado iónico a la tubería de conducción de combustible?

2.3 Hipótesis

Es posible, a través de la síntesis superficial de nitruros de hierro de baja conductividad térmica sobre las líneas de conducción de diésel en un tractor agrícola, limitar el incremento de la temperatura alcanzada en la entrada de la bomba de inyección.

2.4 Objetivos

2.7.1 Objetivo General

Identificar los parámetros de nitrurado iónico de un acero bajo carbono AISI 1008, que permitan la obtención de una capa blanca, con predominancia de una fase de nitruro de hierro con baja conductividad térmica.

2.7.2 Objetivos Específicos

- Establecer los parámetros de nitrurado iónico que deben aplicarse a un acero bajo carbono AISI 1008 para la obtención de una zona de compuestos rica en una fase específica de nitruro de hierro.
- Evaluar la influencia de la densidad de corriente y la temperatura de tratamiento durante el nitrurado iónico, sobre el espesor de capa blanca y las fases cristalinas presentes en un acero bajo carbono AISI 1008.
- Establecer de forma teórica, y sobre la base de parámetros operativos, la temperatura alcanzada en la entrada de la bomba de inyección, considerando las características de la capa de nitruros de hierro obtenida por nitrurado iónico.

2.5 Justificación

El propio funcionamiento de máquinas con motores diésel en condiciones de operación adversas con temperaturas ambientales elevadas emite grandes cantidades de calor que trae como consecuencia que la temperatura de sus componentes circundantes sea alta. Uno de esos componentes son las líneas que transportan combustible desde el tanque hacia la bomba de inyección

Con la finalidad de cumplir con uno de los requerimientos de aplicación establecidos por el fabricante de motores que limita la temperatura del combustible en la entrada a la bomba de inyección a una temperatura máxima de 85°C (**John Deere, 2021**), se busca encontrar una alternativa que limite la transferencia de calor en las líneas de combustible. De esta manera se mejoraría la condición actual de fallas en campo y así se podría asegurar la fiabilidad del funcionamiento de los componentes internos en la bomba de inyección debido a que los componentes internos de la bomba de combustible usan como lubricante al combustible mismo, por encima de 85°C el diésel pierde su acción lubricante.

Con la síntesis de nitruros en la superficie de los tubos de conducción de combustible, los cuales son fabricados de acero AISI 1008 se planea limitar la transferencia térmica entre el ambiente y el combustible. Hecho que traería como consecuencia la limitación del incremento en la temperatura del combustible.

Mantener la temperatura del combustible por debajo de límite máximo de 85°C (**John Deere, 2021**) en condiciones extremas de operación aseguraría el cumplimiento de las especificaciones técnicas para el adecuado funcionamiento del motor.

2.6 Alcance y Delimitaciones

El presente proyecto de tesis plantea una alternativa tecnológica para limitar el incremento en la temperatura del combustible durante su trayectoria entre el tanque de almacenamiento y la bomba de inyección en un tractor industrial. Dicho límite plantea la síntesis de una capa de nitruros de baja conductividad térmica sobre las líneas de conducción de diésel. Sobre esta base, se puntualiza a lo siguiente:

- El proceso de nitruración iónica se realizó en hornos nivel laboratorio.
- El tratamiento de nitrurado iónico se realizó sobre probetas de ensayo cilíndricas obtenidas de una barra de acero comercial AISI 1008.
- El cálculo de temperaturas tomó en cuenta mediciones de temperaturas de combustible y ambiente de tractores agrícolas John Deere serie 6000.

2.7 Aportación (Científica, Tecnológica)

2.7.1. Científica.

Evaluación de la influencia de la temperatura y la densidad de corriente empleadas durante el nitrurado iónico de un acero bajo carbono AISI 1008 sobre las características físicas y las fases cristalinas obtenidas en la zona de compuestos.

2.7.2. Tecnológica.

Establecer el tratamiento de nitrurado iónico sobre la superficie externa de las tuberías de alta presión para conducción de diésel en tractores agrícolas, como una alternativa para limitar la temperatura del combustible a la salida de la bomba de inyección.

CAPÍTULO 3

MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

3.1 Marco Teórico

Para planear correctamente esta investigación es necesario repasar diversas bases de conocimiento, a continuación, se abordan y describen brevemente diversos conceptos relacionados con el tema de interés.

3.1.1. Tractores Agrícolas

En 1837 en Moline Iowa, el herrero John Deere creó un arado de hierro que facilitó el trabajo de los agricultores debido a que este arado era eficiente para arar la tierra además de que era autolimpiable, esto eliminó la necesidad de que los productores tuvieran que detener sus labores para hacerlo. Este invento cambió radicalmente la manera de trabajar la tierra en el medio oeste estadounidense que años después evolucionó en un tractor parecido al que se conoce el día de hoy.

Un elemento esencial del tractor a finales del siglo XIX era un motor a gasolina de 2 cilindros de cabeza chata que era fácil de mantener y reparar. En 1960 se comenzó una

fuerte tendencia hacia el uso de motores diésel en los tractores agrícolas (**Carroll E. Goering, 2008**), hoy en día la mayor parte de los tractores modernos usan motores a diésel incluyendo los producidos por John Deere (Fig. 3.1).



Fig. 3.1 Tractor triciclo del siglo XX (**Carroll E. Goering, 2008**).

Los tractores agrícolas son máquinas que proporcionan potencia y torque para realizar trabajos de preparación de suelos, cultivo, control y cuidado de plantas y hierbas invasivas (**Srivastava, 2006**). Han sido un elemento clave en la mecanización e incremento en la productividad del trabajo en el campo (**Carroll E. Goering, 2008**). Para 1930 el 15% de los agricultores poseían un tractor haciendo más competitivo y eficiente el trabajo en el campo.

El funcionamiento propio de un motor diésel genera pérdidas de energía y parte de esta es liberada en forma de calor al ambiente. El calor liberado por el motor afecta directamente diversos sistemas del vehículo los cuales deben considerar esta condición para ser diseñados.

La metodología para abordar el diseño de componentes del vehículo incluye en primera instancia realizar un análisis dinámico de fluidos térmico por computadora, CFD por sus siglas en inglés, de los que se obtienen modelos en los cuales identifican zonas de concentración de calor y pueden obtenerse las temperaturas de operación de distintos fluidos en variadas condiciones de operación y ambientales.

En la Fig. 3.2 se muestra la imagen del resultado de un análisis CFD realizado un a tractor John Deere de la serie 6000 en donde se identifican las zonas de principal concentración de calor en el vehículo.

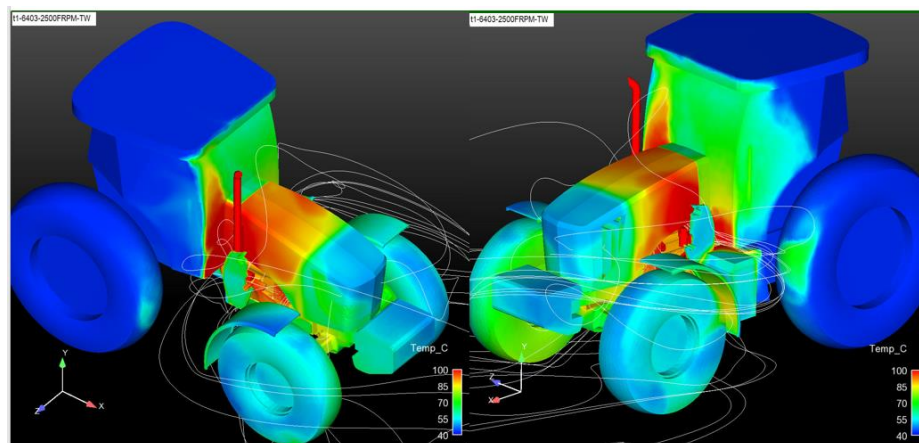


Fig. 3.1 Análisis dinámico de fluidos térmico por computadora realizado a un tractor de la serie 6000.

Un acercamiento a la zona con mayores temperaturas encontrada en el análisis puede observarse en las imágenes de la Fig. 3.3. Una importante concentración de calor proveniente principalmente del múltiple del escape y turbocompresor del motor se muestra en colores de la gama del rojo. El calor eleva de manera significativa la temperatura de piezas como el cofre, diversos componentes del motor como filtros y líneas además del tanque de combustible, estos últimos partes del sistema de suministro de combustible.

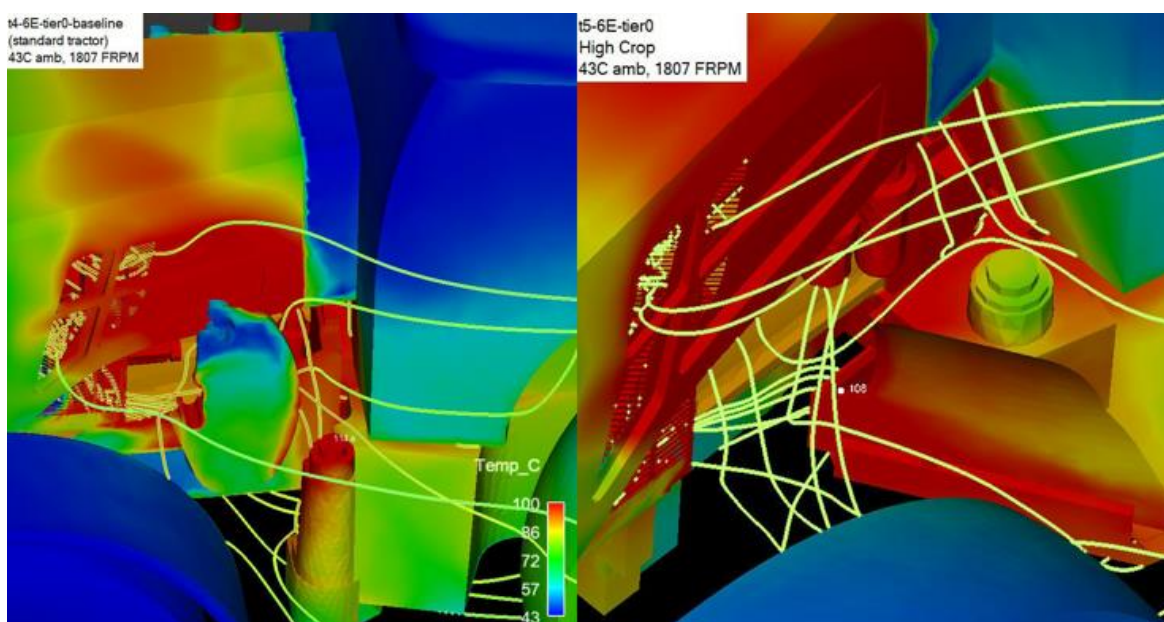


Fig. 3.3 Zona de alta concentración de calor obtenido por medio de CFD.

Para la integración y funcionamiento adecuados de los motores diésel John Deere en un tractor agrícola es necesario cumplir con especificaciones y delimitaciones previamente establecidas en el documento Requerimientos de Aplicación de motor (EAR por sus siglas

en inglés) proporcionado por la división “John Deere Power Systems” encargada del diseño de los motores utilizados en maquinaria John Deere.

EAR (John Deere, 2021) establece en su sección G6 – “Temperatura Máxima de entrada de combustible” (Fig. 3.4), la temperatura máxima a la cual el combustible debe ser suministrado a la bomba de inyección del motor, este está fijado para el caso específico del tractor de estudio en 85°C para la condición de operación del tractor con registro de mayores temperaturas.

G6. Maximum Fuel Inlet Temperature	
6135.....	65°C
HPCR.....	80°C
Mechanical Fuel Injection Systems.....	85°C

Requirement Type: Performance, Reliability
Applicable Tier level – APPLIES TO ALL

Fig. 3.2 Extracto del requerimiento de aplicación G6 – Máxima temperatura de entrada de combustible (John Deere, 2021).

La importancia del cumplimiento de este requerimiento radica en la prevención de fallas en la bomba de inyección de combustible e inyectores del motor. Operando en condiciones extremas el aumento la temperatura del diésel genera la disminución su viscosidad y al ser este la única fuente de lubricación de la bomba, sus componentes

internos son sometidos a mayor desgaste con el paso del tiempo, ocasionando gastos por reparación en las maquinas en el campo.

3.1.2. Tratamientos Termoquímicos de Modificación Superficial.

Los tratamientos termoquímicos de modificación superficial son tratamientos térmicos que además de provocar modificaciones en la estructura del material base promueven cambios en su composición química. Tienen como objetivo proveer a una pieza de propiedades o acabado superficial distintos del que posee como material base. Estos se realizan para mejorar la protección contra la corrosión, motivos decorativos o estéticos o, modificación de las propiedades físicas de la superficie (Czerwinski, 2012).

Los tratamientos térmicos de modificación superficial constan de los siguientes pasos, la preparación de las superficies de las piezas a tratar y el tratamiento superficial propiamente dicho. En los revestimientos metálicos, se recubre la pieza a tratar con una capa delgada de un metal o aleación de metales. Los recubrimientos por deposición electrolítica se realizan sumergiendo la pieza a tratar en contacto con un cátodo en un depósito en la que se produce dicha deposición electrolítica. Los tratamientos térmicos de superficie y los tratamientos termoquímicos de difusión son los que se realizan más

frecuentemente con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de las piezas tratadas **(Czerwinski, 2012)**.

Los tratamientos termoquímicos son denominados así debido a que se requiere de calor para intensificar la difusión de los elementos en el sustrato. La profundidad de la difusión depende de la temperatura y el tiempo de proceso.

En la Fig. 3.5. se muestra la clasificación de los tipos de tratamientos termoquímicos dependiendo de los elementos usados en el proceso.

En los métodos de saturación por difusión de elementos no metálicos se emplea la difusión térmica para incorporar elementos atómicos en la superficie del sustrato con el fin de modificar su composición química y microestructura. El proceso puede llevarse a cabo en medios sólidos, líquidos o gaseosos de uno o varios elementos químicamente activos que luego serán absorbidos en una red metálica reaccionado dentro de la estructura del sustrato para modificar fases o crear nuevas.

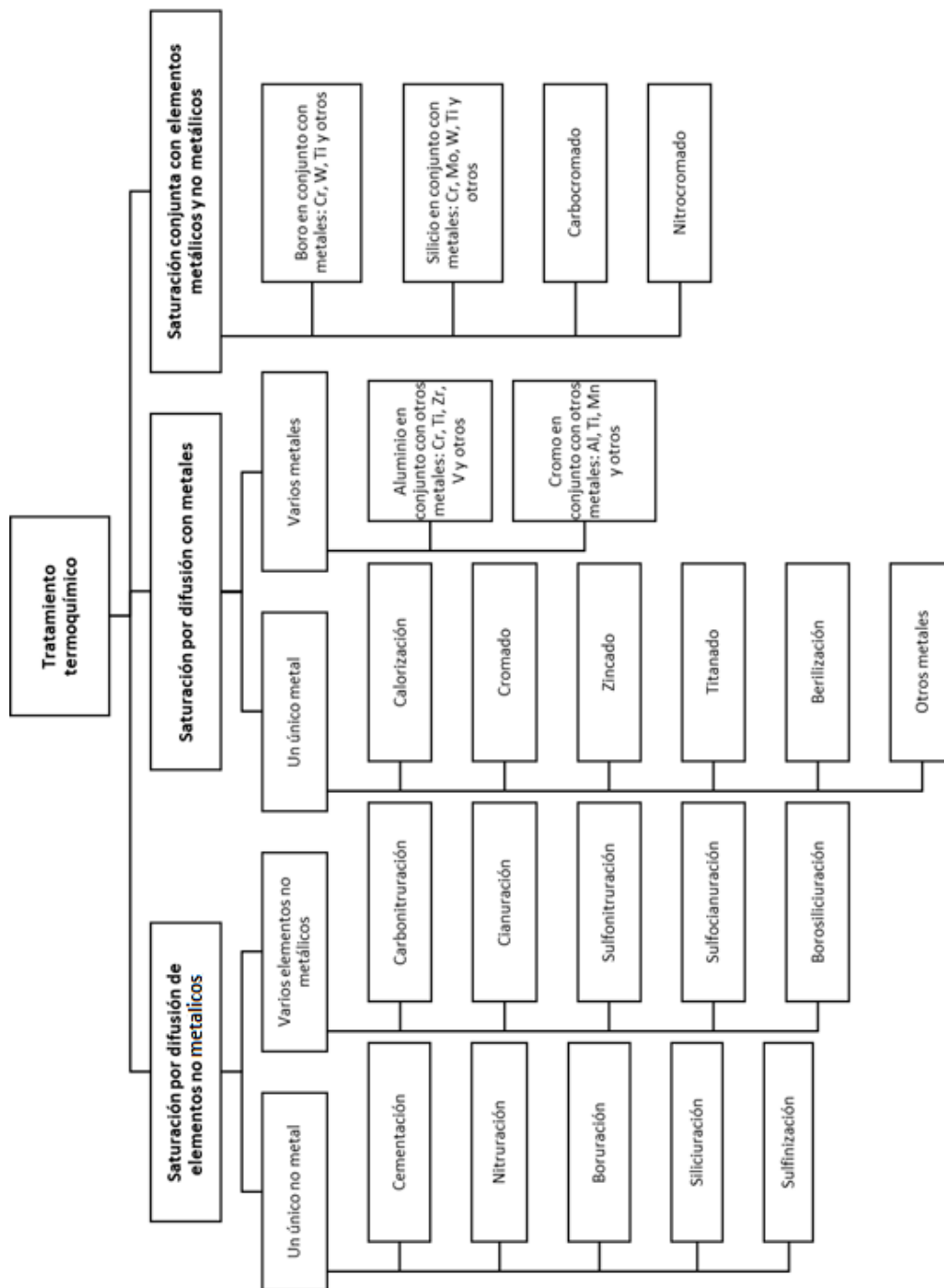


Fig. 3.3. Esquema de clasificación general de los tratamientos termoquímicos (Castro, 1999).

Elementos como el boro, carbono y nitrógeno atómicos se caracterizan por tener un tamaño más pequeño que el del hierro, por lo que ocuparan espacios intersticiales y son comúnmente usados en tratamientos termoquímicos de modificación superficial con elementos no metálicos, estos elementos pueden, con tiempos y temperaturas razonables, difundirse fácilmente en aceros para crear capas duras superficiales.

Los tratamientos termoquímicos de saturación por difusión de elementos metálicos utilizan procesos con temperaturas bajas y diferencia de voltaje para depositar elementos como el cromo, zinc o titanio en la superficie de piezas para dotarlas de acabados superficiales que mejoran sus propiedades como la resistencia a la corrosión, dureza o resistencia a la abrasión.

Es también posible realizar tratamientos termoquímicos que empleen en conjunto la saturación tanto de elementos metálicos como de elementos no metálicos. Esta investigación se aborda únicamente los tratamientos difusivos de elementos no metálicos.

Los métodos de modificación superficial varían dependiendo del elemento usado, el proceso elegido para difundir el átomo en la superficie del sustrato, sus parámetros, así como el tipo de sustrato, lo que trae como resultado la precipitación de diferentes compuestos, espesores de capa y propiedades físicas de la superficie.

En la Tabla 3.1 se describen las características típicas de tratamientos por difusión de los elementos no metálicos boro, carbono y nitrógeno.

Tabla 3.1. Características típicas de tratamientos de difusión (Davis, Surface Hardening of Steels: Understanding the basics, 2002)

Proceso	Naturaleza de la capa	Temperatura de proceso °C (°F)	Espesor típico de capa	Dureza superficial HRC	Metales base típicos	Características del proceso
Carburización						
Paquete	Carbon difundido	815-1090 (1500-2000)	125µm-1.5mm	50-63	Aceros bajo carbono, aceros aleados bajo carbono	Bajo costo de equipo, dificultad para controlar el espesor de capa resultante. Facilidad para controlar el espesor de capa resultante. Apropriado para operación continua, requiere buen control de gases, puede ser peligroso.
Gas	Carbon difundido	815-980 (1500-18000)	75µm-1.5mm	50-63	Aceros bajo carbono, aceros aleados bajo carbono	Más rápido que procesos de empaquetamiento y gas, problemas de disposición de sales, el baño de sales requiere mantenimiento frecuente.
Líquido	Carbon difundido y posibilidad de nitrógeno	815-980 (1500-18000)	50µm-1.5mm	50-65	Aceros bajo carbono, aceros aleados bajo carbono	Excelente control de proceso, partes brillantes, más rápido que proceso con gas, altos costos de equipo.
Vacío	Carbon difundido	815-1090 (1500-2000)	75µm-1.5mm	50-63	Aceros bajo carbono, aceros aleados bajo carbono	
Nitruración						
Gas	Nitrógeno difundido, compuestos de nitrógeno	480-590 (900-1100)	125µm-0.75mm	50-70	Aceros aleados, aceros nitrurados, aceros inoxidables	Capas más duras, templado no necesario, poca distorsión, proceso lento, usualmente proceso de lotes.
Sal	Nitrógeno difundido, compuestos de nitrógeno	510-565 (950-1050)	2.5µm-0.75mm	50-70	Metales ferrosos incluyendo hierro fundido	Usado para capas delgadas < 25µm, no forma capa blanca.
Ion	Nitrógeno difundido, compuestos de nitrógeno	340-565 (650-1050)	75µm-0.75mm	50-70	Aceros aleados, aceros nitrurados, aceros inoxidables	Más rápido que procesos con gas, altos costos de equipo, control sobre formación de capa.
Carbonitruración						
Gas	Nitrógeno y carbono difundido	760-870 (1400-1600)	75µm-0.75mm	50-65	Aceros bajo carbono, aceros aleados bajo carbono, aceros inoxidables	Bajas temperaturas de proceso (menor distorsión), capas más duras, control de gas crítico.
Líquido	Nitrógeno y carbono difundido	760-870 (1400-1600)	2.5-125µm	50-65	Aceros bajo carbono	Bueno para capas delgadas para partes no críticas, procesos de lotes, problemas con disposición de sales.
Nitrocarburation ferrítica	Nitrógeno y carbono difundido	565-675 (1050-1250)	2.5-25µm	40-60	Aceros bajo carbono	Baja distorsión, capas delgadas en aceros bajo carbono.
Otros						
Boruración	Boro difundido, compuestos de boro	400-1150 (750-2100)	12.5-50µm	40->70	Aceros aleados, aceros herramienta, aleaciones de níquel y cobalto.	Produce zona compuesta dura, usado sobre aceros herramienta endurecidos, altas temperaturas de proceso pueden causar distorsión.
Difusión Termica	Capas de carburo por medio de baño de sales	800-1250 (1475-2285)	2-20µm	>70	Aceros herramienta, aceros aleados, aceros al carbono medio	Produce zona compuesta dura, usado sobre aceros herramienta endurecidos, altas temperaturas de proceso pueden causar distorsión.

A continuación, se describen con mayor detalle algunos de los tratamientos termoquímicos por difusión de elementos no metálicos boro, carbono y nitrógeno, de interés para este estudio:

3.1.2.1. Boruración

Es el tratamiento termoquímico que consiste en la difusión atómica del Boro sobre la superficie de un metal aumentando la dureza y la resistencia al desgaste y a la corrosión a través de la formación de boruros. Este procedimiento puede ser usado en una variedad de materiales que incluyen el acero, hierros fundidos y algunas otras aleaciones.

Normalmente la boruración se hace en estado sólido mediante polvos de distintas granulometrías o pastas. El donante de Boro suele ser carburo de Boro mezclado con un relleno y activador, las temperaturas a las que se hace este tratamiento están entre los 800 y 1050°C. La pieza con el polvo o la pasta se introducen en un recipiente, se sella y se introduce en un horno, este procedimiento se debe realizar en atmosferas libres de oxígeno y las piezas que fueron tratadas mediante este método deben seguir así hasta que se hayan enfriado.

Las ventajas obtenidas de este tratamiento térmico son valores de dureza altos, puede aplicarse en un gran número de aceros, mejoran la resistencia a la corrosión y mejoran la

resistencia a la oxidación. Entre sus desventajas podrían mencionarse el procedimiento es costoso y cambian las dimensiones de la pieza (**Castro, 1999**).

3.1.2.2. Cementación

Es el tratamiento termoquímico más antiguo que consiste en la saturación de la superficie de aceros de bajo contenido de carbono con carbono, hasta de 0.25% que trabajan bajo condiciones de desgaste por contacto bajo la acción de carga por ejemplo casquillos, engranajes, cigüeñales, etc.

La cementación se realiza a temperaturas de entre 900 y 950°C, cuanto menos carbono contenga el acero, mayor debe ser la temperatura de calentamiento. En algunas ocasiones se deben utilizar piezas con excedente de medidas ya que posteriormente podría existir necesidad de ser rectificadas. Para la cementación en medio sólido se utiliza carbón vegetal activado, semicoque de hulla y coque de turba. Las piezas preparadas son colocadas en una caja cuyo fondo ha sido previamente recubierto con una capa de cementante, cada capa de las piezas se cubre con más cementante, una vez lleno el contenedor, se debe sellar con arcilla refractaria o una mezcla de arcilla y arena.

La duración de la permanencia en el horno a la temperatura de cementación depende de que espesor de la capa se desea obtener. Se calcula que dicha capa penetra una décima de milímetro por hora.

Algunas ventajas que ofrece la cementación son: Aumenta la resistencia al desgaste, las partes cementadas pueden ser expuestas a esfuerzos elevados, valores de dureza altos, aumenta la tenacidad. Su principal desventaja es que durante el proceso se desprenden humos que irritan las vías respiratorias. **(Martín Ortiz, 2020)**

3.1.2.3. Nitruración

Es un proceso termoquímico fue desarrollado a inicios de 1900 usado ampliamente en la industria aeronáutica, de cojinetes, de turbinas, componentes automotrices, maquinaria textil entre otros. Su objetivo principal es enriquecer la superficie de aceros con nitrógeno intersticial para aumentar la dureza en las piezas tratadas mediante la formación de compuestos duros denominados nitruros. La nitruración mejora también propiedades como la resistencia al torque, la resistencia a la abrasión, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la compresión en la superficie.

Como puede observarse en el diagrama de equilibrio hierro-carbono de la Fig. 3.6, el acero permanece en fase ferrita cuando este se encuentra a temperaturas inferiores a los 723°C. A diferencia de algunos otros procesos termoquímicos, la nitruración no requiere de cambio de fases de ferrita a austenita o austenita a martensita debido a que se lleva a cabo a temperaturas de proceso por debajo de la temperatura eutectoide.

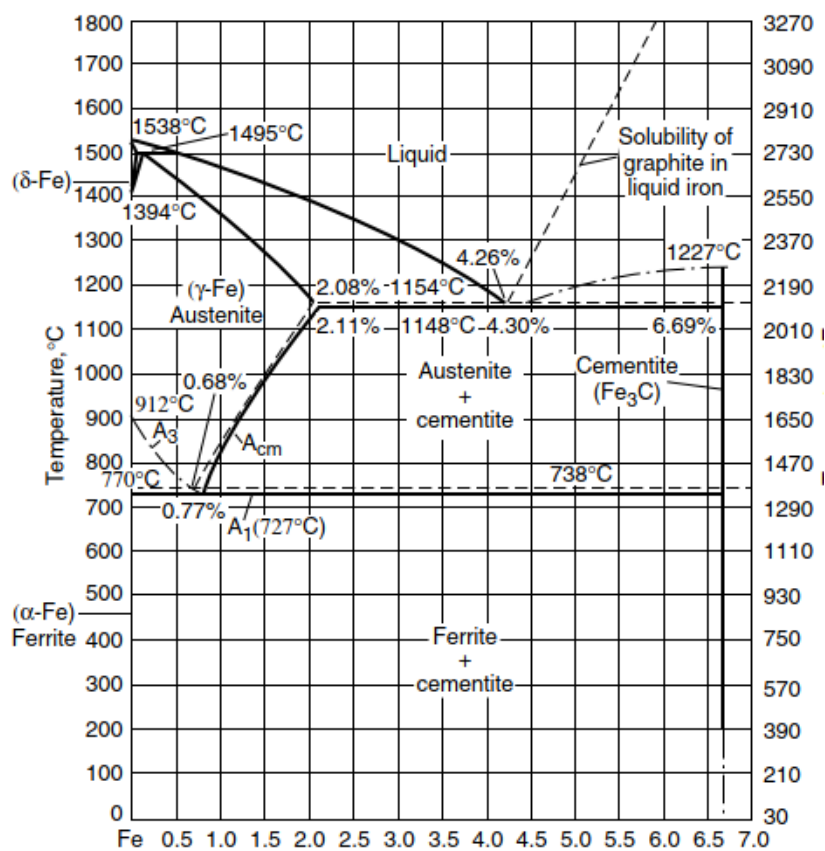


Fig. 3.4. Diagrama de equilibrio hierro-carbono. Los procesos de nitruración se llevan a cabo a temperaturas debajo de la línea A_1 (Pye, 2003).

Durante el proceso completo el acero permanece en fase ferrita α -Fe (BCC) que promueve la difusión más rápida y debido que la tasa de enfriamiento es baja, no se produce una transformación de austenita ni se producen cambios de dimensiones o en la composición en la estructura del sustrato. No es necesario ningún tratamiento térmico adicional subsecuente a la nitruración.

En la Fig. 3.7 se comparan los perfiles de profundidad dureza para diferentes tratamientos termoquímicos, la nitruración ofrece capas delgadas más duras en comparación con otros tratamientos.

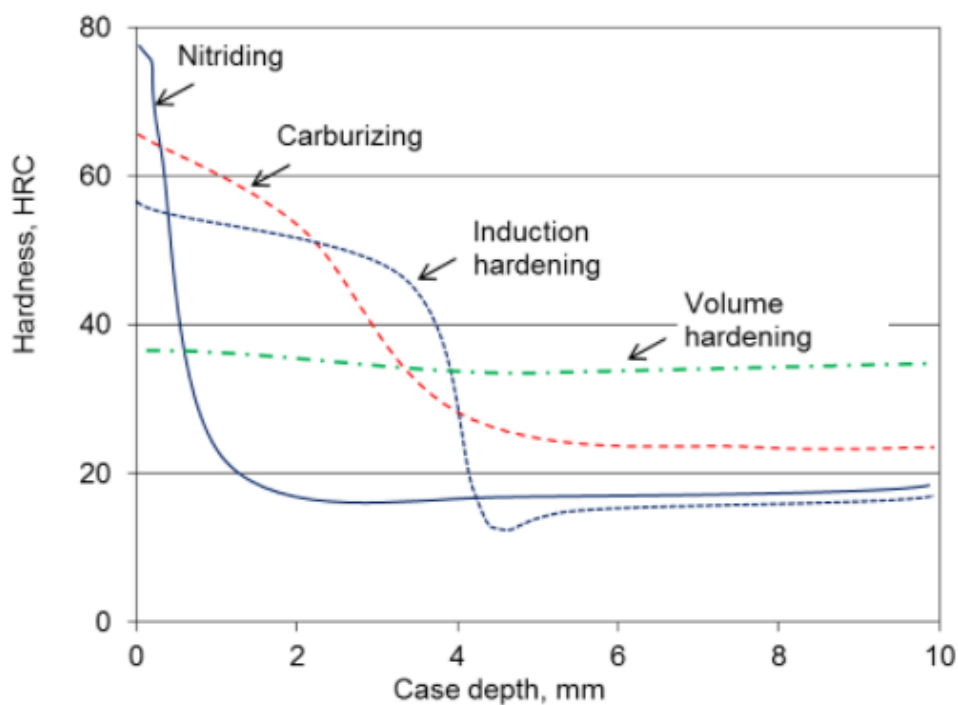
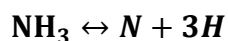


Fig. 3.5 Perfil de profundidad de dureza para tratamientos térmicos y termoquímicos seleccionados enfatizando diferencias en la dureza máxima y profundidad de penetración (Czerwinski, 2012).

Para asegurar un tratamiento exitoso, deben controlarse los parámetros del proceso como son la fuente y flujo de nitrógeno, la temperatura del proceso (450 a 600°C), el tiempo transcurrido (hasta 120h, presión de trabajo y la composición del sustrato. Para que la difusión del nitrógeno en el sustrato sea posible es necesario que el nitrógeno se encuentre en estado atómico y la temperatura de proceso sea adecuada. Las temperaturas altas favorecen la rapidez con que sucede la difusión.

Existen diversos métodos comerciales para llevar a cabo la nitruración, los más usados para producción a gran escala son nitruración por gas, nitruración por baño de sales, nitruración iónica o por plasma.

El proceso de nitruración por gas se lleva a cabo usualmente a temperaturas entre 550 y 580°C (Czerwinski, 2012) en un horno o cama con atmosfera de amoniaco e hidrogeno ($H_2 + NH_3$), típicamente en proporciones de 80:20 o 90:10 con mayores concentraciones de hidrógeno. Para este proceso es fundamental la descomposición del amoniaco NH_3 para formar nitrógeno atómico que pueda usarse en la difusión y así formar nitruros en la superficie del sustrato:



La elevada dureza superficial que resulta de este proceso ronda los 1000HV y resulta conveniente para aplicaciones como engranes, válvulas, herramientas de corte, piñones, herramientas de perforación, componentes de bombas de inyección de combustible entre otras.

El nitrurado por gas se lleva a cabo en hornos como el de la Fig. 3.8, la mezcla de gases $H_2 + NH_3$ es alimentada al horno donde se lleva a cabo la disociación de los gases para nitrógeno atómico. Luego se llevará a cabo la difusión del nitrógeno en la superficie de la pieza a tratar. La superficie de la pieza debe ser calentada a un rango de temperatura controlado para favorecer la reacción.

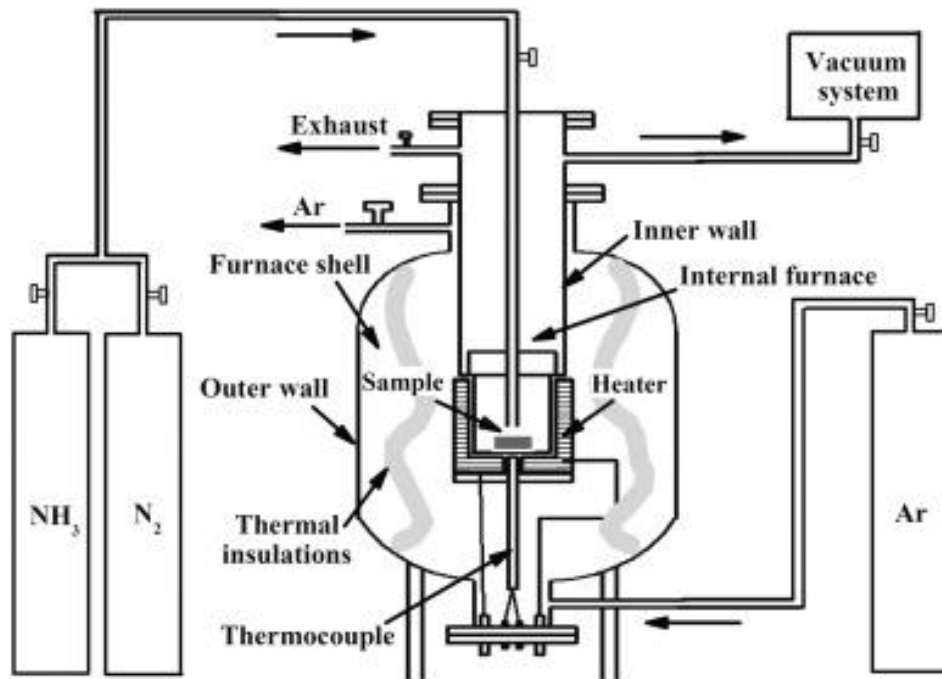


Fig.3.6 Horno de nitruración por gas (Bo Wang, 2015).

La Fig. 3.9 muestra de manera gráfica como sucede la difusión de los átomos de nitrógeno durante el proceso de nitruración. El nitrógeno con un diámetro atómico menor al de hierro es disuelto en posiciones intersticiales de huecos octaédricos en la microestructura del hierro α (BCC) y el hierro γ (FCC), mientras se aplica calor al material tratado, lo que da lugar a diversas fases de nitruro dependiendo de la cantidad de nitrógeno difundido.

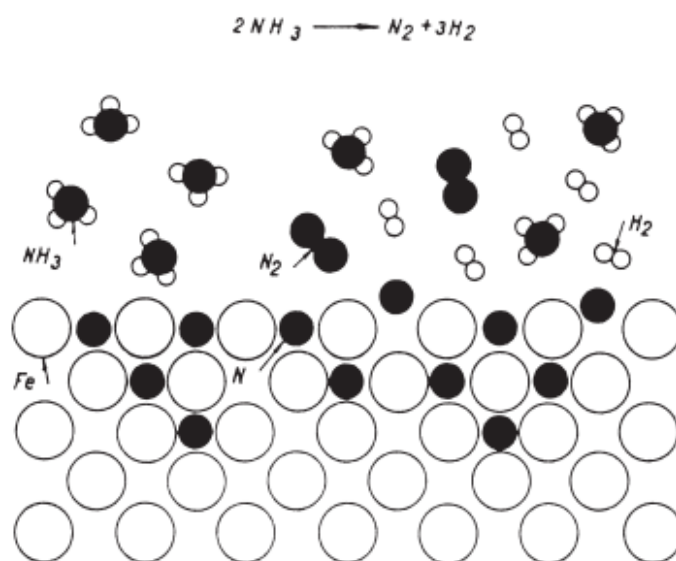


Fig. 3.7 Esquema de difusión intersticial durante el proceso de nitruración (Pye, 2003).

El nitrurado por baño de sales se usó por primera vez en 1930 como una opción para obtener capas de nitruro más uniformes. El principio del baño de sales es el mismo que el del proceso de nitruración por gas, la diferencia radica en el medio usado. La nitruración por baño de sales usa sales a base de cianuro, cianatos o carbonatos como fuente de nitrógeno, cuando el sustrato a temperatura elevada entra en contacto con la sal, en estado líquido libera el nitrógeno activo necesario para la difusión y la precipitación de nitruros en la superficie de la pieza tratada:



Usualmente el proceso de nitrurado por baño de sales forma capas compuestas con predominancia de la fase ϵ -Fe₃N lo que provee a la pieza tratada mayor dureza, mejor resistencia a la corrosión y al desgaste.

Una de las ventajas del baño de sales es que logra mayor difusión y profundidades homogéneas en el mismo periodo de tiempo comparado con otros métodos. Este proceso opera a con costos relativamente bajos, requiere de poco mantenimiento, es fácil de operar, el equipo ocupa poco espacio y sus tiempos de difusión son relativamente rápidos, pero es importante tomar en cuenta diferentes precauciones de seguridad debido a la toxicidad del medio líquido.

Existen diversos tipos de equipos donde puede llevarse a cabo la nitruración por baño de sales, en la Fig.3.10 se muestran distintos tipos de hornos, con calefacción interna o externa. La pieza para tratar es precalentada y limpiada de cualquier humedad antes de sumergirla en el baño de sales. Cuando la pieza es sumergida, la sal alrededor de la muestra inmediatamente se solidifica, esta sal solida actúa como barrera del calor excesivo lo que reduce el riesgo de que la pieza pueda distorsionarse durante el proceso. Como se mencionó antes, las sales usadas son altamente tóxicas por lo que debe haber ventilación adecuada en el área de operación, tener a la mano antídoto para cianuro, además, el operador debe usar equipo de protección personal adecuado cuando se opera el proceso: al menos guantes que cubran los brazos, zapatos de seguridad, careta y delantal.

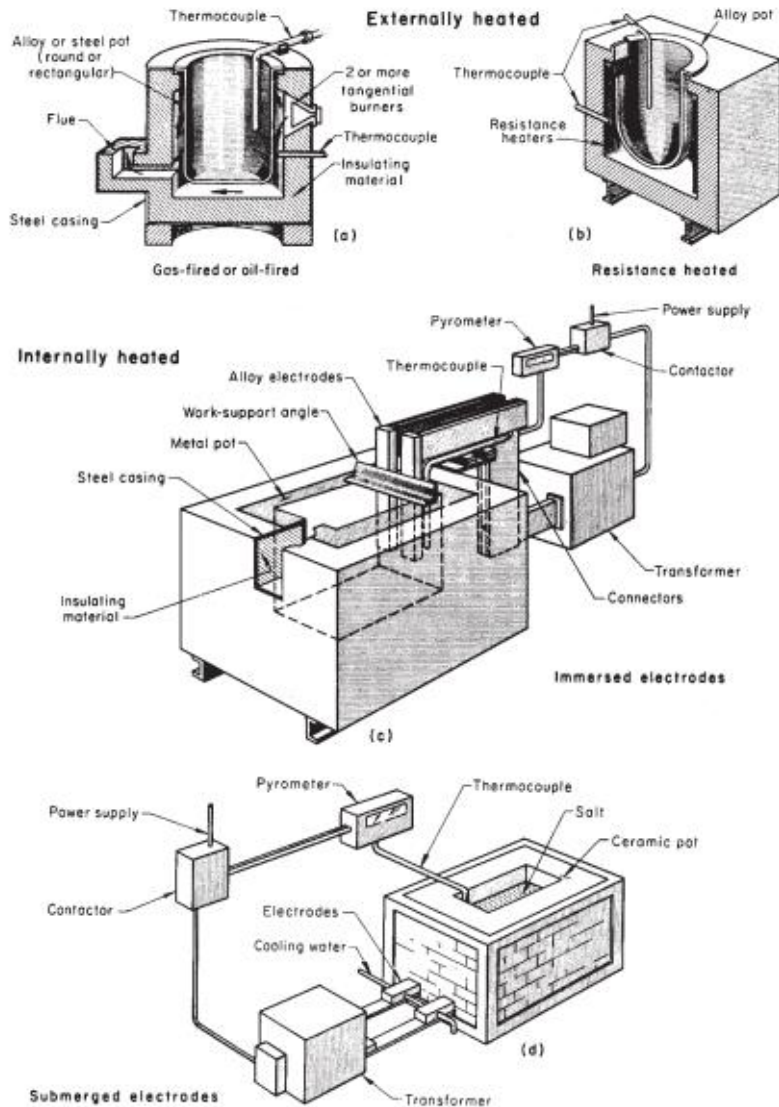


Fig.3.8 Principales tipos de hornos para nitruración por baño de sales (a) y (b) calentados desde el exterior, (c) y (d) calentados desde el interior (Pye, 2003).

El proceso de nitruración iónica o por plasma es llamado también proceso de descarga luminosa debido al resplandor violeta rodeando la pieza tratada que puede ser observado durante el proceso (Fig. 3.11), esta luminiscencia proviene de partículas ionizadas.



Fig. 3.9 Probetas durante proceso de nitruración iónica.

Un plasma es un gas cuasi-neutro de partículas con carga y neutras que exhiben un comportamiento colectivo como partículas cargadas que producen su propio campo eléctrico e interactúan con cualquier campo eléctrico externo aplicado al plasma.

El proceso de nitruración por plasma se lleva a cabo en una cámara a baja presión (menor a la presión atmosférica, típicamente de 50 a 500Pa) conteniendo una atmosfera de gas nitrógeno. Típicamente la temperatura de la cámara es elevada hasta un rango de entre 450 a 595°C.

Usualmente en el proceso de nitruración por plasma se usa mezcla premezclada de gases N_2/H_2 con porcentajes de contenido de nitrógeno de 80 a 95% e hidrogeno con porcentajes de contenido entre 5 y 20%.

Las piezas que son sometidas al tratamiento son conectadas a un cátodo dentro de la cámara y esta última hace las veces de ánodo. La mezcla de gases N_2/H_2 que actúa como conductor eléctrico, lleva la corriente de un lado a otro, es ionizado y excitado mediante la aplicación de un campo eléctrico adecuado a temperatura elevada para crear plasma que contiene iones, electrones y partículas neutras. Los átomos de nitrógeno disociados son ionizados y colisionan unos con otros liberando energía y entonces se genera el proceso de luminiscencia. Cuando la presión es baja en la cámara, el movimiento de las moléculas es favorecido y así los átomos de nitrógeno ionizados contenidos en el plasma además de colisionar entre sí, son atraídos al sustrato con carga positiva conectado al cátodo y posteriormente difundidos en el sustrato (Fig. 3.12). El control adecuado de los parámetros de presión, densidad de corriente, voltaje y temperatura durante el proceso son esenciales para la efectividad de tratamiento en las piezas.

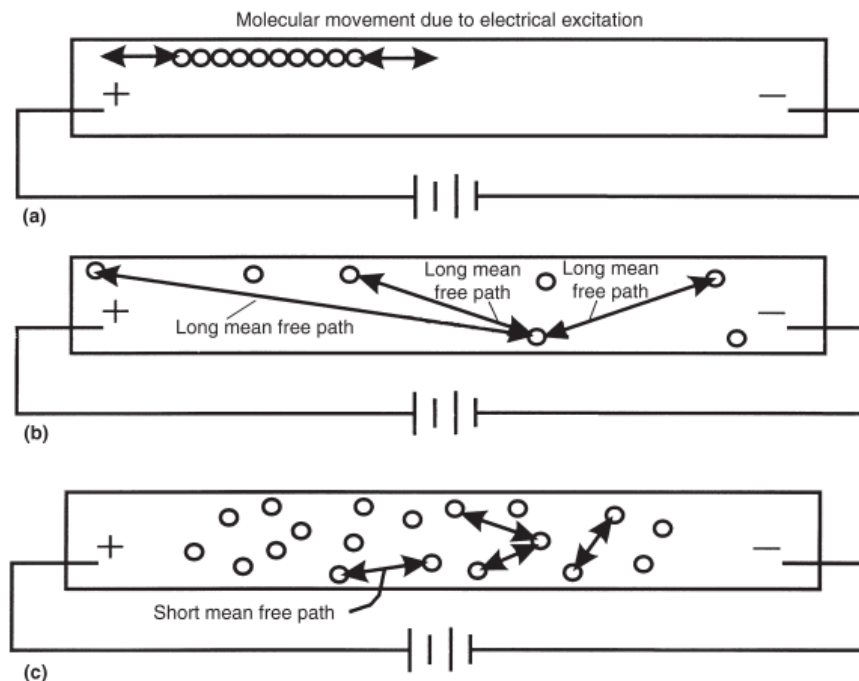
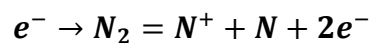


Fig.3.10. Influencia de la presión en la descarga luminiscente. (a) Un tubo de vidrio sellado conteniendo un gas a presión atmosférica, temperatura y presión de 100kPa o 15psi conduce una corriente eléctrica. El gas brilla, pero no libera energía aprovechable. (b) A baja presión (0.013Pa o 2×10^{-6} psi) muy pocas moléculas del gas existen y colisionan poco frecuentemente liberando poca energía. La luminiscencia simula niebla. (c) a mayor presión (1.3 o 13 Pa) las moléculas de gas se mueven libremente e impactan con frecuencia liberando energía brillante (Pye, 2003).

Durante la nitruración iónica se llevan a cabo cuatro reacciones en la superficie del acero tratado:

- I. Electrones energizados por la diferencia de potencial generan átomos de nitrógeno ionizados y neutrales



- II. Se presenta el fenómeno de erosión catódica (sputtering), átomos de nitrógeno impactando la superficie, que remueve contaminantes de la pieza a tratar que luego son succionados por el sistema de vacío del equipo. La superficie limpia favorece la difusión del nitrógeno en la superficie de trabajo

$N^+ \rightarrow$ *superficie de trabajo*

= *erosion catodica Fe y contaminacion erosionada*

- III. Como resultado de la erosión catódica, se inicia la formación de nitruros en la superficie

$Fe \text{ erosionado} + N = FeN$

- IV. Bajo el continuo bombardeo de iones de nitrógeno (plasma) se precipitan distintas fases de nitruros de hierro (Fig. 3.13)

$FeN \rightarrow Fe_2N + N$

$Fe_2N \rightarrow Fe_3N + N (\epsilon)$

$Fe_3N \rightarrow Fe_4N + N (\gamma')$

$Fe_4N \rightarrow FeN + N$ (*zona compuesta*)

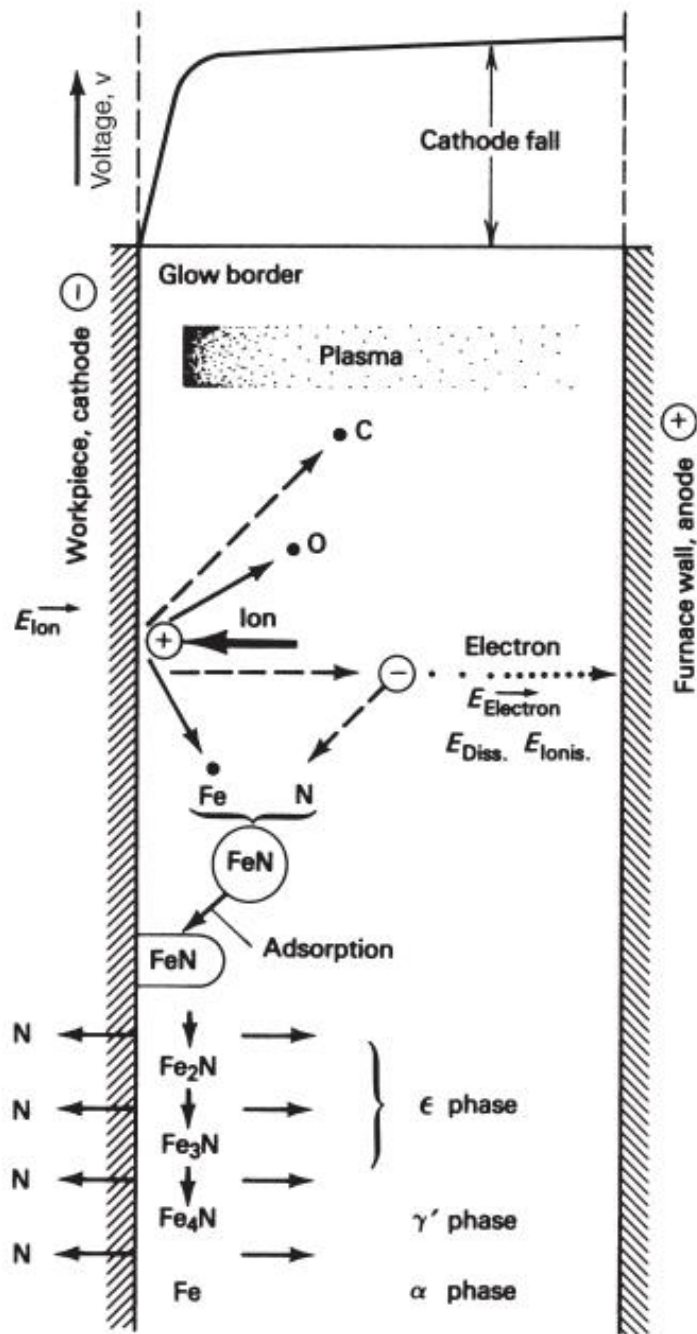


Fig. 3.11. Mecanismo de nitruración de descarga luminiscente (modelo de Koelbel). El perfil de voltaje en la parte superior. La caída de potencial es mayor cerca de la pieza de trabajo, es ahí donde los iones tienen la mayor energía cinética y donde el plasma brillara más intensamente (Hosseing Aghajani, 2016).

Como resultado se obtienen piezas con mayor dureza y resistencia al desgaste y se mejoran las propiedades de resistencia a la fatiga y a la corrosión. Debido a que la exposición de las piezas a altas temperatura es limitada y a que tratamientos térmicos posteriores no son necesarios, no existen cambios de dimensionales significativos en las piezas tratadas.

Es necesario también que los equipos dispongan de una fuente de poder y mezclador de gases con sistema de bombeo para generar la ionización. En la Fig. 3.14 se muestra un esquema de equipos usados para la nitruración por plasma.

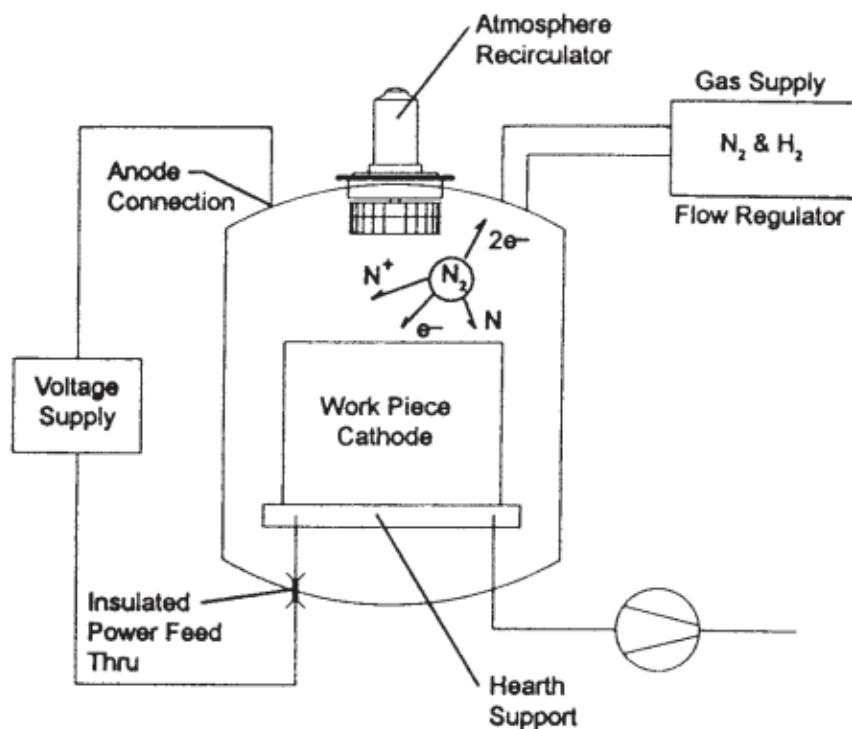


Fig. 3.12. Esquema de un típico sistema de nitruración de plasma de corriente continua de pared fría (Pye, 2003).

La nitruración iónica es un proceso ampliamente usado en la industria debido sus tiempos relativamente cortos y bajos costos, se lleva a cabo en hornos de vacío equipado con controles automáticos para diferentes métodos con temperaturas constantes, que además sean capaces de controlar el diferencial de potencial y corriente, pueden también poseer un procedimiento de enfriamiento constante y la velocidad y dirección de enfriamiento pueden ser cambiadas de acuerdo con los requerimientos.

Una de las principales ventajas del proceso de nitruración por plasma es que es respetuoso con el medio ambiente ya que utiliza gases puros en menor proporción que no son dañinos para la salud y no emite gases invernadero a diferencia de los procesos de nitruración por gas y por baño de sales. Además de esto sus costos de operación son bajos y requiere de una mínima intervención de operadores.

3.1.2.4. Nitruración de Aceros al Bajo Carbono.

La formación de nitruros en aceros inicia como pequeñas zonas de crecimiento en la superficie del acero que van creciendo hasta convertirse en lo que se conoce comúnmente como “capa blanca”. Esta capa es caracterizada por ser muy dura y permanece en la superficie del acero. Su espesor depende del tiempo, temperatura y composición del gas usado durante el proceso de nitruración (Fig. 3.15). La capa exterior de nitruros formada se denomina capa blanca. Debido a que los nitruros proporcionan resistencia a la corrosión,

cuando una muestra es atacada para revelar su microestructura, los nitruros resisten cualquier ataque químico y además refleja la luz que incide lo que da como resultado que bajo el microscopio óptico la capa de nitruros se observa como una capa color blanco. Bajo la capa blanca se encuentra la zona de difusión que es también una zona endurecida y subsecuentemente el material del sustrato sin modificación química.

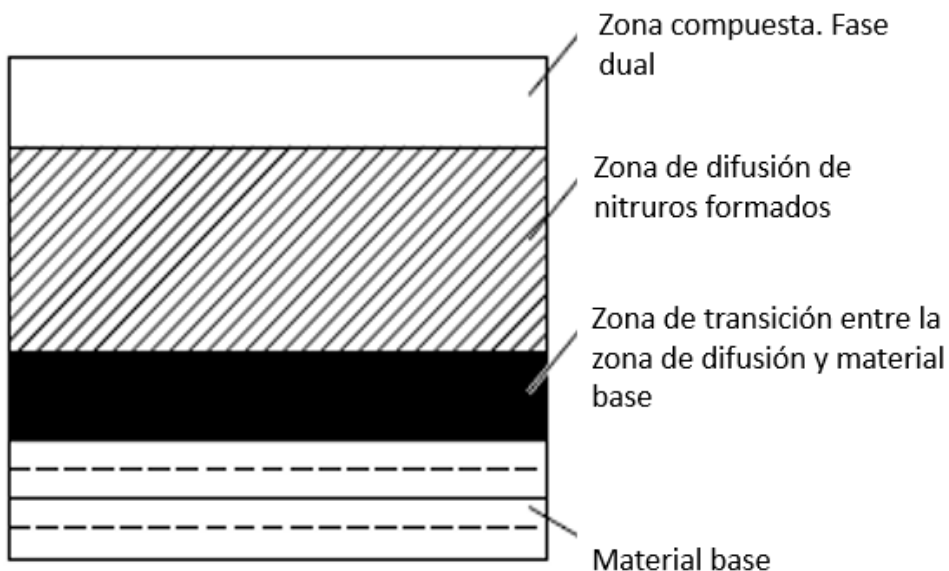


Fig. 3.13 Formación de capas en la nitruración (Pye, 2003).

Teniendo esto en cuenta se puede decir que el nitrógeno puede ser difundido en el acero a partir de los 450°C y su contenido de carbono juega un papel de gran importancia en la formación de fases. De acuerdo con el diagrama de equilibrio hierro-nitrógeno en la Fig. 3.16, existen tres tipos de nitruros que pueden formarse en los aceros:

1. γ' -Fe₄N se forma a partir de un contenido de nitrógeno de entre 0.1 y 6.1%
2. ϵ -Fe₃N se forma a partir de un contenido de nitrógeno de entre 8 y 11%
3. ζ -Fe₂N se forma a partir de un contenido de nitrógeno de 11% (no mostrado en el diagrama)

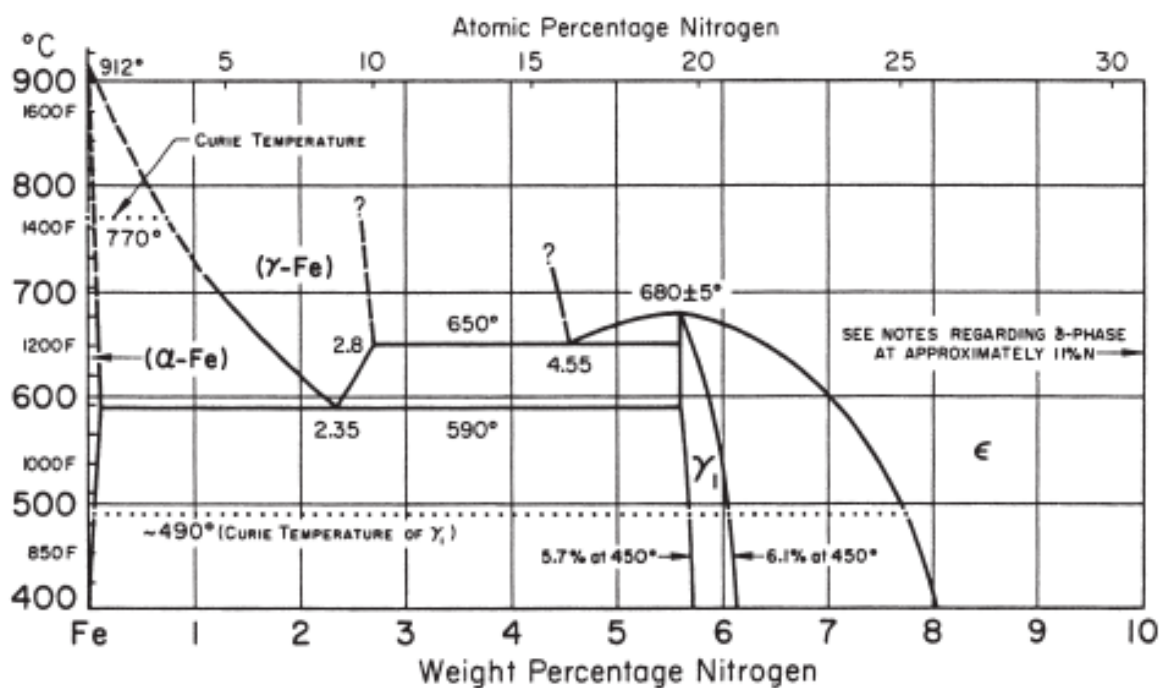


Fig. 3.14 Diagrama de equilibrio hierro-nitrógeno (Pye, 2003).

En términos de carbono, para una mayor concentración de carbono en la composición del acero es mayor el potencial de formación de la fase ϵ , a menor cantidad de carbono mayor es el potencial de formación de γ' . El diagrama de equilibrio muestra formación de fases de nitruros (Fig. 3.6) sin embargo el contenido de carbono en el acero no debe exceder

los 0.5% en aceros con contenido de aluminio, el cromo, el manganeso, el molibdeno y el vanadio ya que estos elementos forman carburos que limitan la unión del hierro con nitrógeno.

Para asegurar el desempeño en uso de las partes deseado es importante tomar en consideración diversos aspectos entre ellos costos, facilidad de fabricación, funcionalidad, condiciones de operación, condiciones de uso, entre otros.

3.1.3. Conceptos de Difusión en Sólidos.

La difusión es un proceso que ocurre en los fluidos. Es el movimiento de los átomos en un fluido desde zonas donde la concentración es mayor a zonas donde la concentración es menor (soluto) hasta tener una solución homogénea. La difusión en estado sólido se puede dar por vacantes, que se da cuando el soluto ocupa huecos en la estructura cristalina de los átomos o por difusión intersticial que se da cuando el soluto ocupa intersticios en la estructura cristalina de los átomos

Este fenómeno se da debido a que un fluido constituido de diferentes átomos que tienen enlaces que no son suficientemente rígidas que permiten el movimiento constante de una molécula respecto de otra. Esos movimientos aleatorios permiten el movimiento del soluto en una solución, lo que implica que el equilibrio que va a establecerse será un equilibrio dinámico.

La tasa de difusión conocida como la primera ley de Fick indica la rapidez con la que se alcanza el equilibrio. Se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$J = -D \frac{d\phi}{dx}$$

Donde:

J es el flujo difusivo expresado en mol/m²s

ϕ es la concentración expresada en mol/m³

D es el coeficiente de difusión o difusividad expresada en m²/s

El flujo difusivo y el gradiente de concentración varían con el tiempo, generando acumulación o agotamiento de las sustancias difusivas, por lo tanto, es necesario estudiar el flujo de difusión en función del tiempo. La segunda ley de Fick predice este comportamiento, es una ecuación diferencial que en una dimensión se expresa como:

$$\frac{d\phi}{dt} = D \frac{d^2\phi}{dx^2}$$

donde

ϕ es la concentración expresada en mol/m³

t es el tiempo expresado en s

D es el coeficiente de difusión o difusividad expresada en m^2/s

x es la posición (una longitud) expresada en m.

3.1.4. Transferencia de Calor

La conductividad térmica es una propiedad de los materiales sólidos en la cual el calor fluye a través el material por conducción, esta transferencia de calor viaja de molécula a molécula siempre desde el lugar de mayor temperatura hacia el de menor temperatura.

En un material aislante el calor es transportado por los átomos de la estructura cristalina, quienes se empujan entre sí, en este caso los átomos de la red cristalina realizan un pequeño trabajo al desplazarse cierta amplitud desde las posiciones de equilibrio generando intercambios microscópicos de energía, el transporte de calor es lento. En un material conductor, el calor es transportado tanto por las vibraciones de la red, así como por los electrones libres (conductividad térmica electrónica), en este caso el calor fluye rápidamente sobre distancias grandes.

La Ley de Fourier determina la magnitud el flujo de calor de la siguiente manera:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{k A}{X} (T_1 - T_2)$$

Donde:

$\frac{dQ}{dt}$ es el calor transmitido por unidad de tiempo expresado en W/s

k (λ) es el coeficiente de conductividad térmica expresado en (W/mK)

A es el área de la superficie de contacto m^2

$(T_1 - T_2)$ Es el gradiente de temperaturas expresadas en K

x es el espesor del material expresado en m

3.1.5. Aceros

Los materiales metálicos se pueden clasificar en materiales ferrosos y no ferrosos. Los materiales no ferrosos son los que no contienen hierro en su composición tales como la plata, el plomo, el cobalto, el cromo, el oro etc., pueden ser elementos puros o aleaciones. Los materiales ferrosos son aquellos que tienen como principal componente al hierro.

El acero es un material ferroso y una aleación. La composición del acero consiste principalmente de hierro y carbono hasta en 2%. La variación del porcentaje de carbono hace que varíen la resistencia mecánica, la tenacidad y la maleabilidad. A mayor porcentaje de carbono mayor resistencia mecánica, menor tenacidad y maleabilidad.

Los aceros pueden agruparse de acuerdo con su contenido de carbono en: aceros bajo carbono, donde el contenido de carbono se encuentra entre un 0.15% y hasta un 0.25%, aceros medio carbono que contienen un porcentaje desde 0.20% y hasta 0.60% de carbono y aceros alto carbono con un rango de 0.60% hasta 1%. La fundición es un material con un contenido superior al 2% de carbono, se caracteriza por tener una alta resistencia mecánica pero una baja tenacidad y maleabilidad.

El acero es una solución sólida de hierro y carbono, donde los átomos de carbono ocupan lugares intersticiales en la red cristalina del hierro. El hierro es un metal alotrópico, lo que significa que puede existir en más de un tipo de microestructura dependiendo de su temperatura. La temperatura a la cual los cambios alotrópicos toman lugar está influenciada por elementos aleantes en el acero uno de ellos es el carbono. El hierro tiene principalmente dos tipos de estructura cristalina α llamada ferrita cuya estructura es cubica centrada en el cuerpo (BCC) y γ llamada austenita que tiene una estructura cubica centrada en las caras (FCC) (Fig. 3.17).

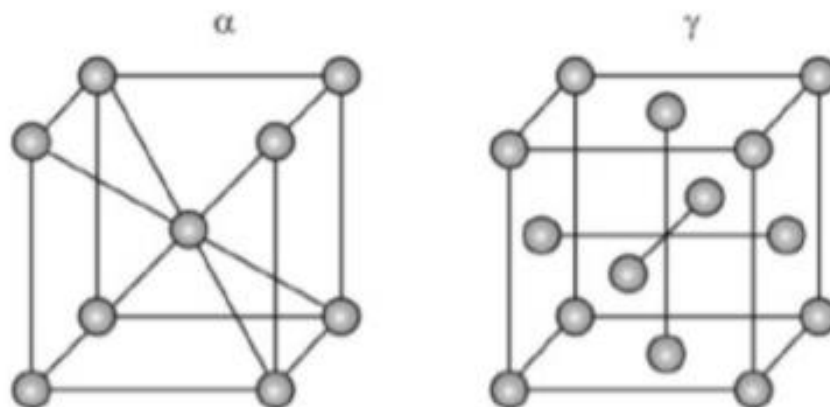


Fig.3.15 Arreglo atómico de las estructuras cristalinas BCC (α) y FCC (γ) (Mandal, 2014).

Cuando otros elementos aleantes se encuentran presentes en el acero como vanadio, manganeso, silicio, cromo, níquel, etc., estos toman lugares de acuerdo con su tamaño atómico formando soluciones sólidas. Cuando el tamaño atómico entre el solvente y el soluto difiere menos que 15%, se forma solución sólida sustitucional, cuando el átomo del soluto es más pequeño puede llenar lugares intersticiales de los átomos del solvente. El arreglo de los átomos en la estructura cristalina ya sea por sustitución o intersticial generan esfuerzos que contribuyen al fortalecimiento del acero y al desarrollo de diferentes propiedades tales como la conductividad eléctrica, tenacidad, dureza, entre otras. El carbono es considerado uno de los elementos en el acero más importantes ya que influencia de una manera significativa las propiedades resultantes del acero.

El diagrama de equilibrio hierro carbono de la Fig. 3.6 muestra las diferentes fases del acero dependiendo de su contenido de carbono y su solubilidad en diferentes temperaturas. La fase ferrita α se encuentra presente debajo de la temperatura eutéctica (723°C), a partir de esta temperatura diferentes fases toman lugar en la estructura cristalina del acero.

Los aceros pueden ser clasificados en:

Aceros al carbono: contienen un porcentaje inferior al 2% de carbono, son los más comúnmente usados en la industria.

Aceros Aleados: son aceros que contienen en su composición química uno o más elementos como el cromo, níquel, molibdeno, aluminio, tungsteno, vanadio, etc. agregados con el propósito de mejorar propiedades mecánicas.

Aceros Inoxidables: contienen Cromo como principal elemento de aleación con el propósito de suministrar una alta resistencia a la corrosión.

Aceros para herramienta: son aceros de alta aleación que son usados en herramientas industriales de corte, dados y moldes debido a su gran dureza y alta resistencia al desgaste.

3.1.5.1 Aceros para nitruración

Los aceros con contenido de carbono entre 0.2 y 0.6% aleados al aluminio, cromo, molibdeno y vanadio son típicamente usados para los procesos de nitruración. El contenido de carbono en los aceros nitrurados tiene un leve efecto sobre el espesor de capa que puede llegar a lograrse durante el tratamiento, a menores % C menores espesores de capa blanca.

En cuanto a los elementos aleantes mencionados, el cromo y vanadio tienden a aumentar el espesor de la capa blanca, el efecto del aluminio y el molibdeno para aumentar la dureza superficial es significativo, al mismo tiempo el aluminio logra capas nitruradas frágiles mientras que molibdeno mejora las propiedades de tenacidad en el sustrato y evita la fragilidad de los aceros.

Otros elementos como el tungsteno favorecen la formación de nitruros estables y permite que el acero mantenga su dureza y mejorando su resistencia al desgaste cuando es sometido a funcionamiento de altas temperaturas (hasta 590°C).

Muchos aceros comerciales pueden ser nitrurados, en la Tabla 3.2 se muestran las composiciones químicas de aceros típicamente usados en el proceso de nitruración.

Tabla 3.2. Composición de aceros típicamente usados para la nitruración (Pye, 2003).

Alloy steels(a)	Composition, %								
	C	Cr	Mo	Si	Mn	Ni	V		
SAE 4137	0.35	1	0.2	0.25	0.8		
SAE 4142	0.42	1	0.2		
SAE 4140	0.40	1	0.2	0.25	0.85		
SAE 4150	0.5	1	0.2		
28 Ni Cr Mo V 85	0.3	1.3	0.4	2	0.1		
32 Ni Cr Mo 145	0.32	1	0.3	3.3	...		
30 Cr Ni Mo 8	0.3	2	0.4	2	...		
34 Cr Ni Mo 6	0.34	1.5	0.2	1.5	...		
SAE 4337	0.38	0.8	0.4	1.5	...		
SAE 4130	0.26	1	0.2		
Low-alloy steels	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	V	Al
Nitralloy	0.20–0.30	0.10–0.35	0.40–0.65	0.05 max	2.90–3.50	0.40–0.70	0.40 max
Nitralloy M	0.30–0.50	0.10–0.35	0.40–0.80	0.05 max	2.50–3.50	0.70–1.20	0.40 max	0.10–0.30	...
Nitralloy 135	0.25–0.35	0.10–0.35	0.65 max	0.05 max	1.40–1.80	0.10–0.25	0.40 max	...	0.90–1.30
Nitralloy 135M	0.35–0.45	0.10–0.35	0.65 max	0.05 max	1.40–1.80	0.10–0.25	0.40 max	...	0.90–1.30
Special-purpose tool steels	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	W	
F2	1.45	0.3	0.3	3.0	
L6	0.55	1.1	0.5	1.7	0.1	...	
Dimensionally stable tool steels(b)	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	W	
D2	1.55	11.5	0.8	...	1.0	...	
D3	2.0	12.0	
A2	1.0	5.0	1.0	...	0.2	...	
O1	0.95	...	10.5	0.1	0.5	...	
O2	0.9	...	20.4	0.2	
D6	2.1	11.5	0.2	0.7	
D2	1.65	11.5	0.6	...	0.1	0.5	
S1	0.59	1.1	0.2	1.9	
Hot-work tool steels	C	Cr	Mo	Ni	V	W	Co		
H12	0.36	5.2	1.4	...	0.4	1.3	...		
H13	0.4	5	1.3	...	1		
H11	0.4	5	1.3	...	0.6		
H21	0.3	2.7	0.4	8.5	...		
H19	0.4	4.3	0.4	...	2	4.3	4.3		
H10	0.32	2.8	2.8	...	0.5	0.3	...		
High-speed steels	C	Cr	Mo	V	W	Co			
T5	0.75	4	0.6	1.6	18	9.5			
T4	0.8	4	0.7	1.6	18	5			
T1	0.75	4	...	1	18	...			
T15	1.5	5	...	5	12.5	5			
M42	1.08	4	9.5	1.2	1.5	8			
M41	0.92	4	5	1.8	6.5	5			
M3	1.2	4	5	3	6.5	...			
M2	0.87	4	5	1.8	6.5	...			
M2	1.0	4	5	1.8	6.5	...			
M7	1.0	4	8.7	2	1.8	...			
M1	0.83	4	9	1.2	1.8	...			

(a) These are typical alloy steels that will gas or salt bath nitride. (b) The core hardness will diminish in these steels if a low tempering temperature is used during the prehardening and temper operation.

No obstante, para óptimos resultados en la mejora de propiedades debe tomarse en cuenta que existen aceros con composiciones químicas especialmente diseñados para ser nitrurados que contienen elementos que favorecen la precipitación de nitruros como el aluminio, el cromo, el manganeso, el molibdeno y el vanadio.

3.1.5.2 Propiedades del acero AISI 1008

El material identificado en los tubos de conducción del combustible usado en los motores del vehículo de estudio es el AISI 1008. El acero al bajo carbono AISI 1008 es un acero estándar que usualmente es laminado en frío. Es un acero económico de uso general que ofrece una resistencia y tenacidad moderadas, es generalmente usado en aplicaciones sometidas a bajos esfuerzos que además es ampliamente usado en uniones soldadas por punto, proyección, a tope y de fusión debido a su excelente soldabilidad. De acuerdo con UNS G10080 sus propiedades se encuentran listadas en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Propiedades del acero AISI 1008.

Composición Química	Contenido (%)
Hierro, Fe	99.31-99.7 %
Manganeso, Mn	0.30-0.50 %
Carbono, C	0.10 %
Azufre, S	0.050 %
Fosforo, P	0.040 %
Propiedades Físicas	
Densidad (0.06% C, 0.38% Mn, 0.01% Si, recocido a 925°C)	7.872 g/cm ³
Propiedades Mecánicas	
Fuerza de tensión	340 MPa
Limite elástico	285 MPa
Módulo de elasticidad	190-210Gpa
Módulo de carga elástico	200GPa
Coefficiente de Poisson	0.27-0.30
Resistencia a la rotura (50 mm)	20%
Área de reducción	45%
Dureza, Brinell	95
Dureza, Knoop	113
Dureza, Rockwell B	55
Dureza, Vickers	98
Propiedades Térmicas	
Coefficiente de expansión térmica (@0.000-100°C/32-212°F)	12.6 µm/m°C
Conductividad térmica (0.06% C, 0.4% Mn; 0°C)	65.2 W/mK

3.2 Estado del Arte.

El nitrurado por plasma es uno de los procesos más estudiados y adoptados en la industria en el que se difunde nitrógeno por medio de plasma mientras se eleva la temperatura del material a tratar. Cuando el 0.1% de solubilidad máxima de nitrógeno permitida en α -Fe es excedida, resulta la formación de nitruros de hierro.

Diversos trabajos de investigación se han realizado focalizando el análisis en las propiedades mecánicas superficiales de aceros de bajo carbono. De Andrade y cols (**Ana Paula de Andrade Manfridini, 2017**) hicieron ensayos de nitruración por plasma en muestras de acero comercial libre de intersticios estabilizado con Ti, variando su temperatura: 450, 475 y 500°C para estudiar la formación de nitruros de hierro en las muestras en función de la temperatura. En su estudio remarco que la formación de nitruros ocurre en secuencia: α'' -Fe₁₆N₂ \rightarrow ϵ -Fe₃N \rightarrow γ' -Fe₄N y que bajas concentraciones de nitrógeno conducen a la precipitación de α'' -Fe₁₆N₂, mientras que ϵ -Fe₃N y γ' -Fe₄N suceden en altas concentraciones de nitrógeno. La Fig. 3.18 muestra las imágenes de secciones transversales SEM de la zona compuesta de las muestras tratadas a diferentes temperaturas.

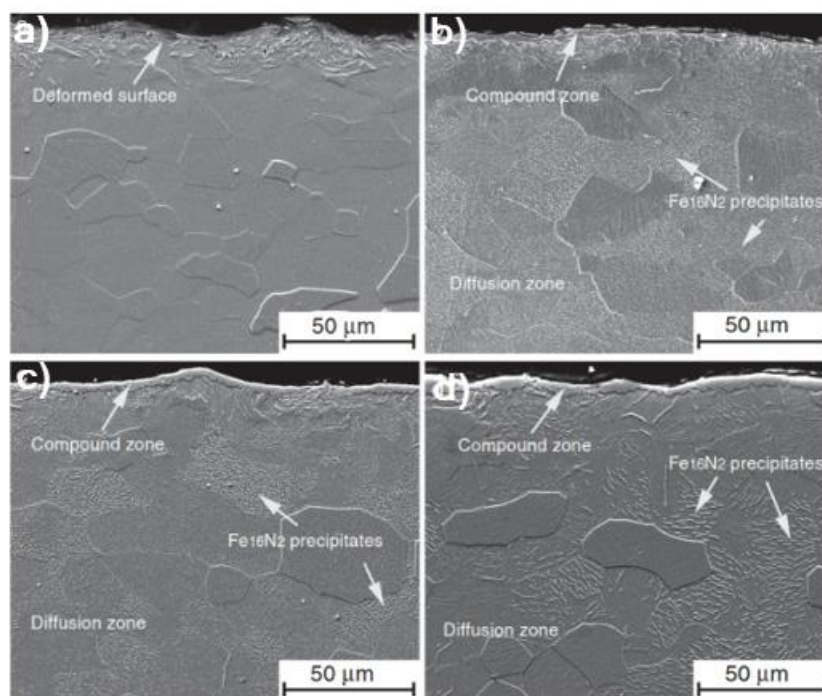


Fig. 3.16. Vistas transversales de la evolución de zonas nitruradas en función de la temperatura (a) muestra sin tratamiento (b) muestra tratada a 450°C (c) muestra tratada a 475°C (d) muestra tratada a 500°C. (Ana Paula de Andrade Manfridini, 2017)

Se observa que existen dos subcapas en la capa de nitruro, zona compuesta y zona de difusión. La compuesta contiene ϵ -Fe₃N y γ' -Fe₄N y precipitados de α'' -Fe₁₆N₂. La fase γ' -Fe₄N se relaciona con altas temperaturas y tiempos más largos de nitruración, se presenta en forma de agujas largas. α'' -Fe₁₆N₂ se relaciona con bajas temperaturas y velocidades de enfriamiento cortas. Además, en las muestras tratadas a 450 y 475°C la cantidad de ϵ -Fe₃N disminuye, pero a 500°C aumenta en comparación con las temperaturas menores. En las tres condiciones ϵ -Fe₃N está presente en menor cantidad que γ' -Fe₄N (Fig. 3.19).

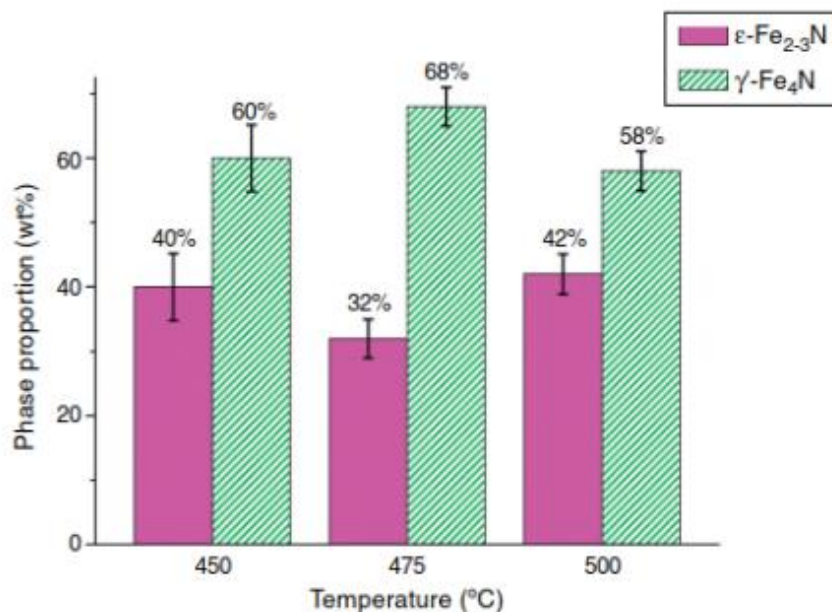


Fig. 3.17. Proporción de fases en la zona compuesta en función de la temperatura de nitrurado (Ana Paula de Andrade Manfridini, 2017).

El proceso para tratamiento de nitruración iónica sobresale debido su eficiencia en costos, bajo impacto ambiental y un alto nivel de control para la modificación química de la superficie de diversos materiales aleados, que permite además el incremento en la resistencia al desgaste, fatiga y corrosión.

Jorge Abdalla y colaboradores (Antonio Jorge Abdalla, 2010) presentan los resultados relacionados con el comportamiento de fatiga, dureza y tracción de muestras de aceros bajo carbono AISI 1010, sometidos a nitruración por plasma, carbonitruración y carbonitruración con una posterior oxidación en ciclos de tratamiento cortos variando su

temperatura (673, 773y 873K o 399.85, 499.85, 599.85°C), su tiempo de proceso (10, 15, 30 y 60 min) y mezcla de gases (50% H₂/ 50% N₂, 25% H₂/ 75% N₂, 13.5% H₂/ 85% N₂/ 1.5% CH₄ y 90% H₂/ 10% O₂) . Los patrones de difracción de rayos X de las muestras se observa la formación de nitruros Fe₄N (γ') y Fe₃N (ϵ) con predominancia de ϵ - Fe₃N y una fina capa de γ' - Fe₄N en las muestras tratadas a mayores temperaturas. De este trabajo puede concluirse que a bajas temperaturas bajas (673K o 399.85°C) de nitrurado la dureza y espesor de la capa compuesta superficial incrementan linealmente, la dureza de todas las muestras tratadas es mayor que la del acero sin tratar y que esta dureza es mayor a mayor tiempo de tratamiento(>30min). (Fig. 3.20):

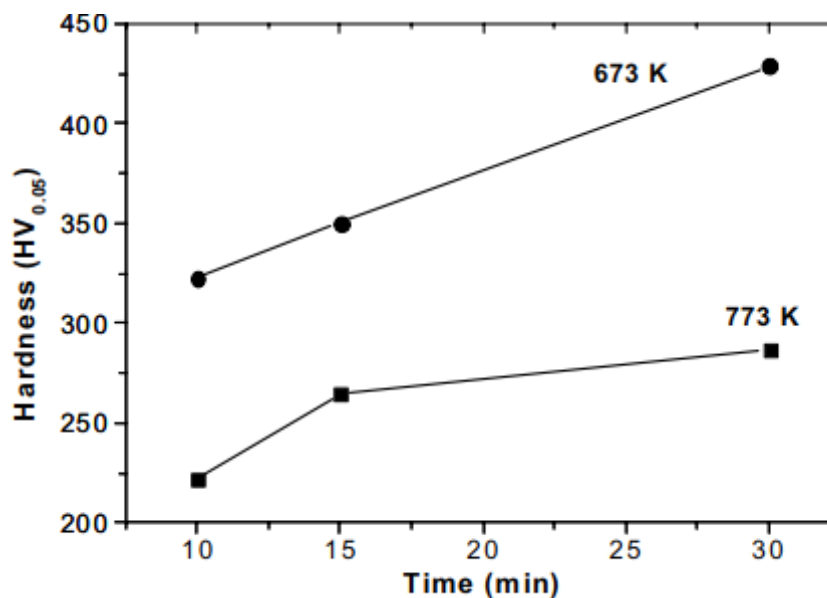


Fig. 3.18. Dureza superficial en función del tiempo de nitrurado para muestras tratadas a 673 y 773K en H₂-50%N₂ (Antonio Jorge Abdalla, 2010).

El espesor de la capa compuesta juega un rol importante en la cedencia y la resistencia a la tensión y el mejoramiento en fatiga. El esfuerzo de compresión de la capa compuesta necesario para iniciar grietas aumentó en ciclos de vida dados por lo que se plantea que la vida del material aumenta al incrementarse el espesor de la capa compuesta y su dureza. En las Fig. 3.21 Abdalla y cols reportaron un incremento en la fuerza a la cedencia y en la resistencia a la tensión conforme aumentó la temperatura de tratamiento.

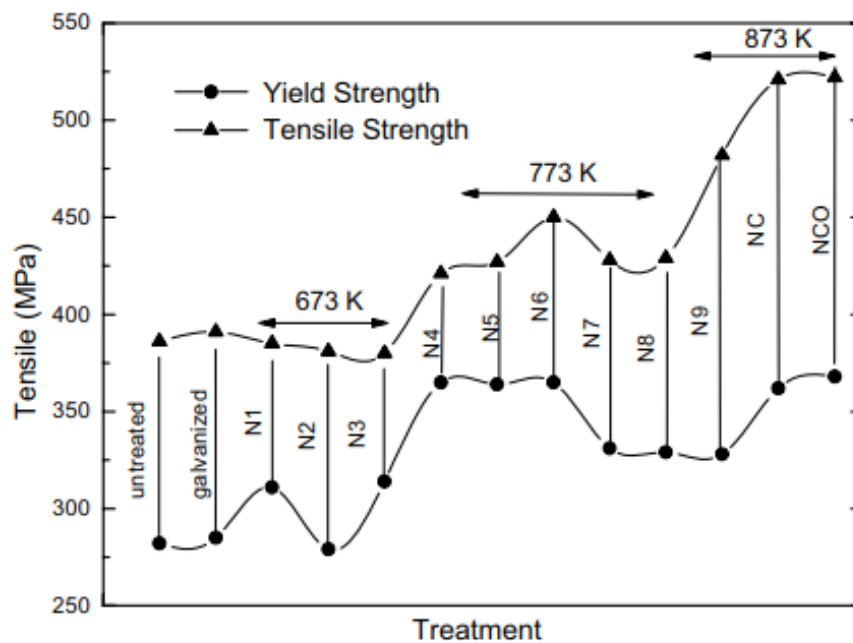


Fig. 3.19 Esfuerzo de cedencia y resistencia a la tensión de diferentes tratamientos (Antonio Jorge Abdalla, 2010).

En su ensayo Abdalla y cols también reportaron que el esfuerzo necesario para iniciar una grieta en la superficie de una pieza con una capa de nitruro, carburo o nitrocarburo es mayor que en la del material base, por consiguiente, la vida útil de un componente sometido a fatiga aumenta conforme aumenta el espesor y la dureza de la capa de nitruro, carburo o nitrocarburo. La Fig 3.22 muestran las curvas de esfuerzo máximo en fatiga como función del número de ciclos hasta la fractura de las muestras procesadas.

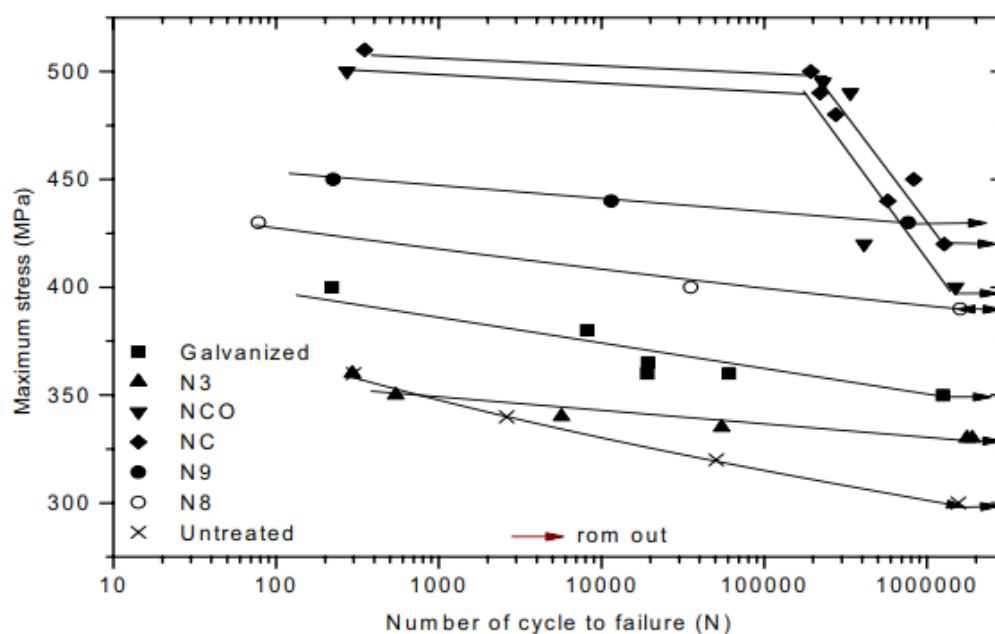


Fig. 3.20. Esfuerzo máximo en fatiga en función de números de ciclo hasta la falla (Antonio Jorge Abdalla, 2010).

F.Z. Benlahreche y cols (F.Z. Benlahreche, 2017) reportaron como la dureza superficial de un espécimen de acero de baja aleación experimental C15 nitrado incrementa sustancialmente al ser sometida a una nitruración por baño de sal procesada a

una temperatura de 580°C durante 6 h, y como estos valores de dureza disminuyen hasta llegar al sustrato sin tratamiento (Fig. 3.23).

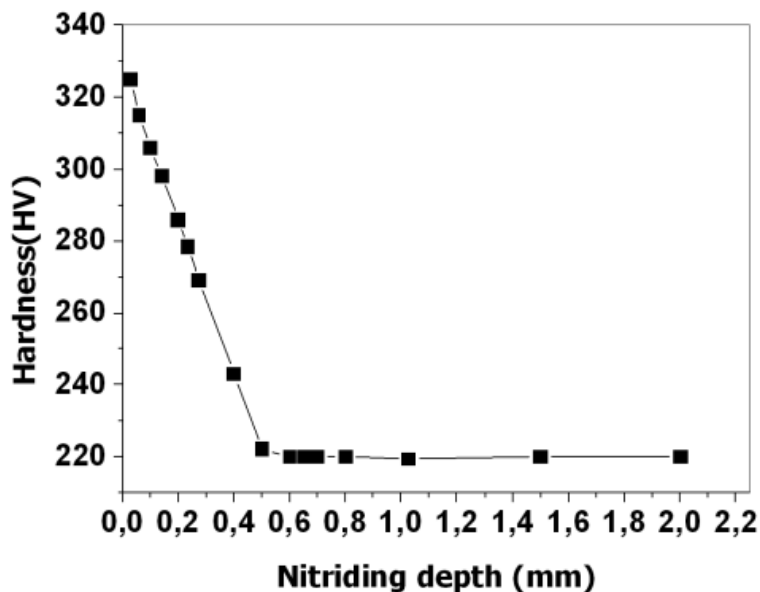


Fig. 3.21. Perfil de micro dureza de un corte transversal de una muestra nitrurada con sustrato acero C15

(F.Z. Benlahreche, 2017).

Un importante factor que se recomienda tomar en cuenta en la obtención de diferentes fases de nitruros es la velocidad de enfriamiento, Alves y cols (C. Alves Jr., 2007) usaron muestras de acero AISI 1010 para estudiar la influencia sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de la velocidad de enfriamiento. De las muestras tratadas a una misma temperatura (500 y 580°C), pero enfriadas en tres diferentes maneras se encontraron que diferentes zonas de estructuras son obtenidas, las muestras enfriadas lentamente mostraron dos zonas de difusión, una sin presencia de nitruros y otra con precipitación de

ϵ -Fe₃N y γ' -Fe₄N. Para muestras enfriadas más rápidamente la zona de difusión era única con presencia de nitrógeno en solución sólida (Fig. 3.24)

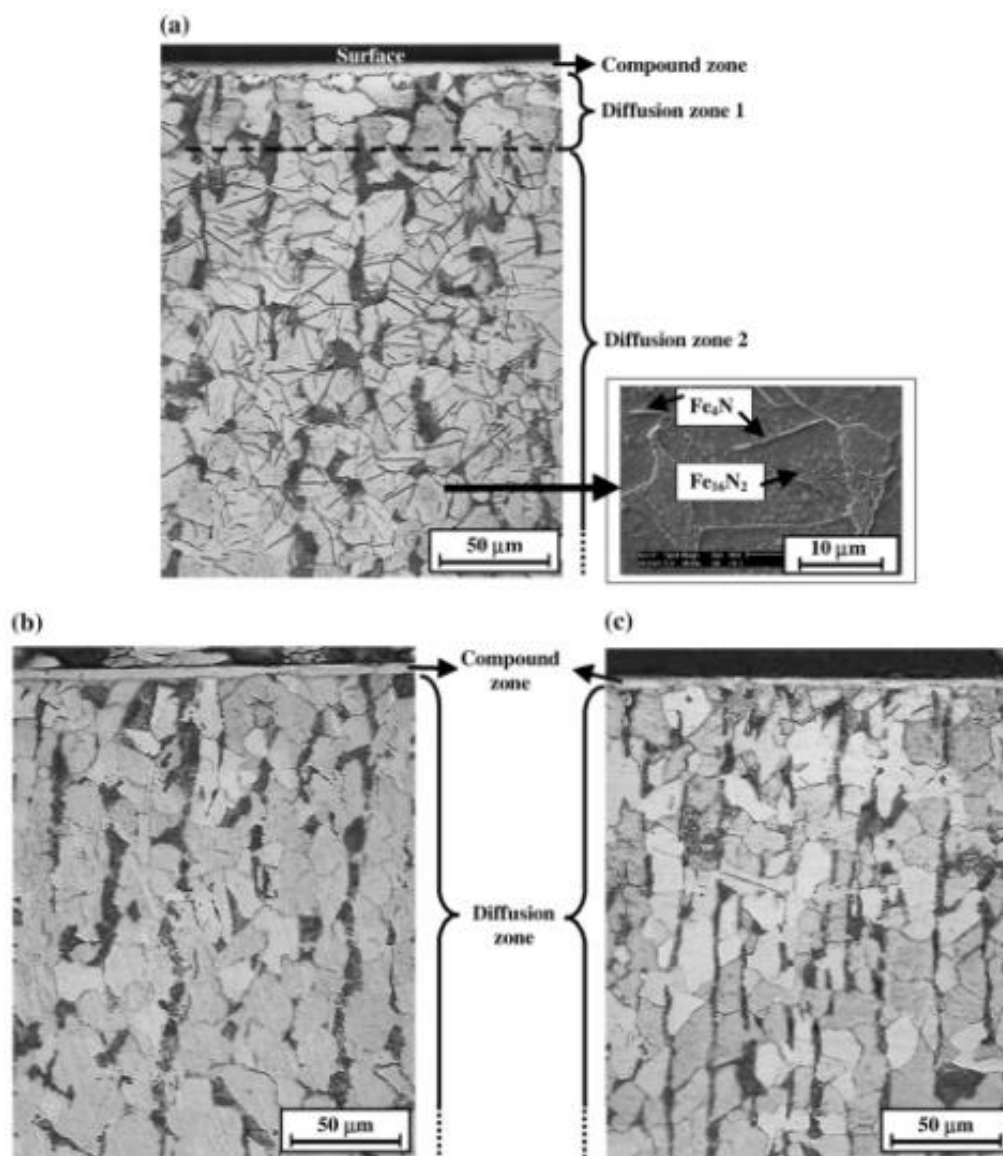


Fig. 3.22. Sección de muestras nitruradas a 500°C y enfriadas (a) en el soporte del sustrato (b) en el fondo del horno (c) en un depósito de aceite (F.Z. Benlahreche, 2017).

Si el proceso de enfriamiento es rápido, no ocurre la transformación de ϵ -Fe₃N en γ '-Fe₄N y la concentración de ϵ -Fe₃N permanece en la muestra, mientras que en enfriamientos lentos la transformación de ϵ -Fe₃N en γ '-Fe₄N continua y la cantidad de ϵ -Fe₃N disminuye. La velocidad de enfriamiento debe ser mayor a 0.95°C/s para obtener solución sólida de nitrógeno en la zona de difusión.

Otro de los parámetros que modifican las características de la capa de nitruros en aceros bajo carbono es el tiempo de proceso, Ozkan Ozdemir y cols (**Ozkan Ozdemir, 2007**) realizaron experimentos de un tratamiento en dos etapas iniciando con un nitro-cromado por medio de baño de sales a muestras de acero bajo carbono AISI 1010 a una temperatura de proceso de 575°C durante 2h y posterior cromado por empaquetamiento en una mezcla de polvos de cloruro de hierro- cromo y amonio y alúmina a 1000°C por 1-4h.

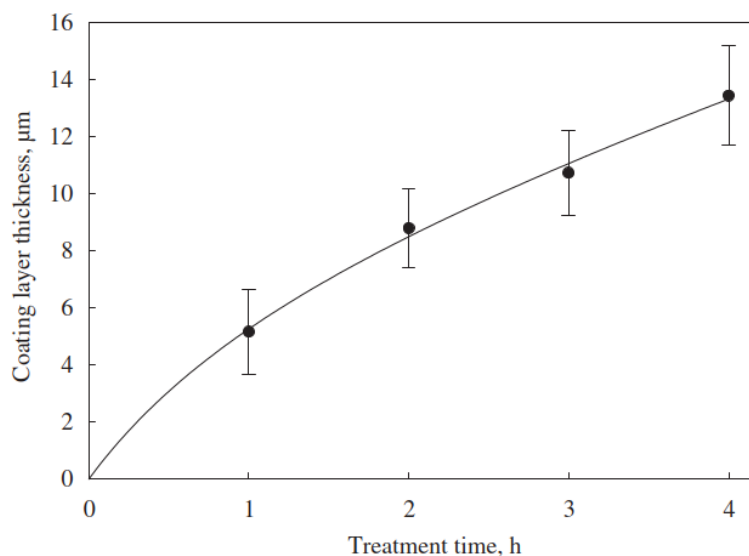


Fig. 3.23. Espesor de capa de nitruro de cromo con tiempo de proceso de 1000°C (**Ozkan Ozdemir, 2007**).

De este experimento concluyeron que a mayores tiempos de proceso (4h), mayor será el espesor de la capa nitrurada, en su experimento encontró espesores de la capa de nitruro de cromo desde $5.16 \pm 1.48 \mu\text{m}$ hasta $13.45 \pm 1.73 \mu\text{m}$, (Fig. 3.25).

En los procesos termoquímicos, entre mayor sea el tiempo de procesos y conforme aumente también su temperatura, la capa superficial se volverá más gruesa, como también se demuestra en el experimento realizado por Chengming y cols (**Chengming Li, 2004**) donde un acero bajo carbono AISI 1010 fue sometido a un proceso de carburización por plasma variando la temperatura (950 y 1050°C) y el tiempo de proceso (15min, 20min, 30min y 40min) (Fig. 3.26).

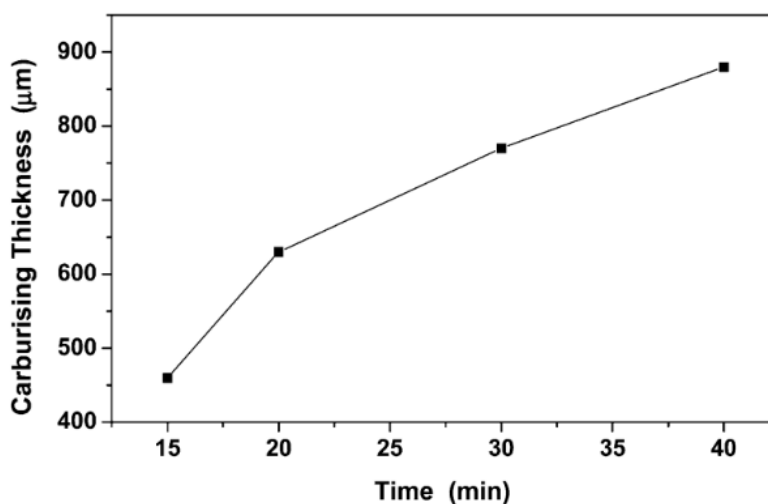


Fig. 3.24. Dependencia del tiempo de proceso con el espesor de capa carburizada (**Chengming Li, 2004**).

En este mismo estudio se realizaron variaciones en el voltaje (rango entre 500V - 1500V) y corriente (rango entre 60A y 90A) aplicados al proceso. Con ello se encontró que

el espesor de capa carburizada incremento conforme lo hizo también la corriente de la fuente de arco. Altos valores de corriente del arco producen plasma de alta densidad lo que resulta en flujos grandes de especies activas bombardeando la superficie de la muestra y, por tanto, rápida formación de capas gruesas de carburos (Fig. 3.27)

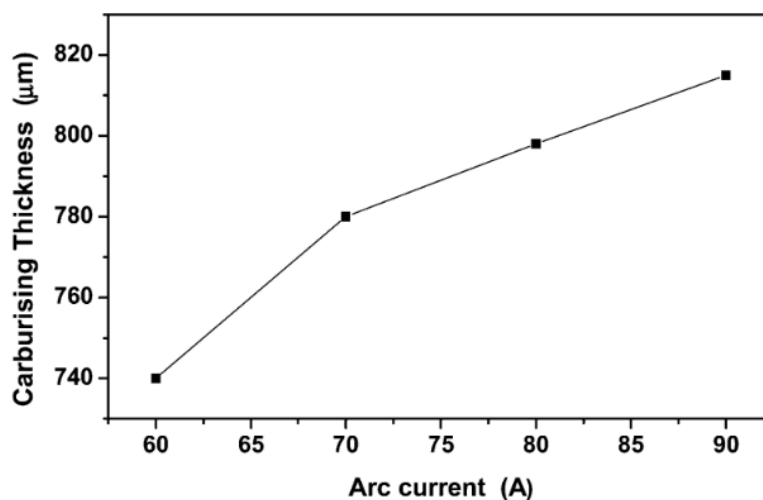


Fig. 3.25. Dependencia de la corriente usada en el proceso con el espesor de capa carburizada
(Chengming Li, 2004).

La influencia de la mezcla de gases usada durante el proceso de nitruración iónica en aceros ha sido observada en diversos estudios. Irala y cols (D.R. Irala, 2014) realizaron experimentos de nitrurado iónico como pretratamiento en muestras de acero AISI 1015 variando el parámetro de mezcla de gases, 20%N₂ + 80%H₂ y 80%N₂ + 20%H₂, manteniendo una temperatura de 350°C durante 5h con un voltaje de entre 440V y 350V

para mantener una corriente de 45mA, reportando que las muestras tratadas en una atmosfera rica en N_2 favoreció la formación de la fase ϵ - Fe_3N .

También T.G.R. Clarke y cols (T.G.R. Clarke, 2005) realizaron experimentación DRX In situ donde se midió el tiempo que tardó en aparecer la primera difracción de la fase de nitruros de hierro durante un proceso de nitruración por plasma en un acero AISI 1045 variando entre otros, el parámetro de concentración de mezcla de gases, se usaron 3 distintas composiciones: 100% N_2 , 76 N_2 - 24% H_2 y 5 N_2 - 95% H_2 .

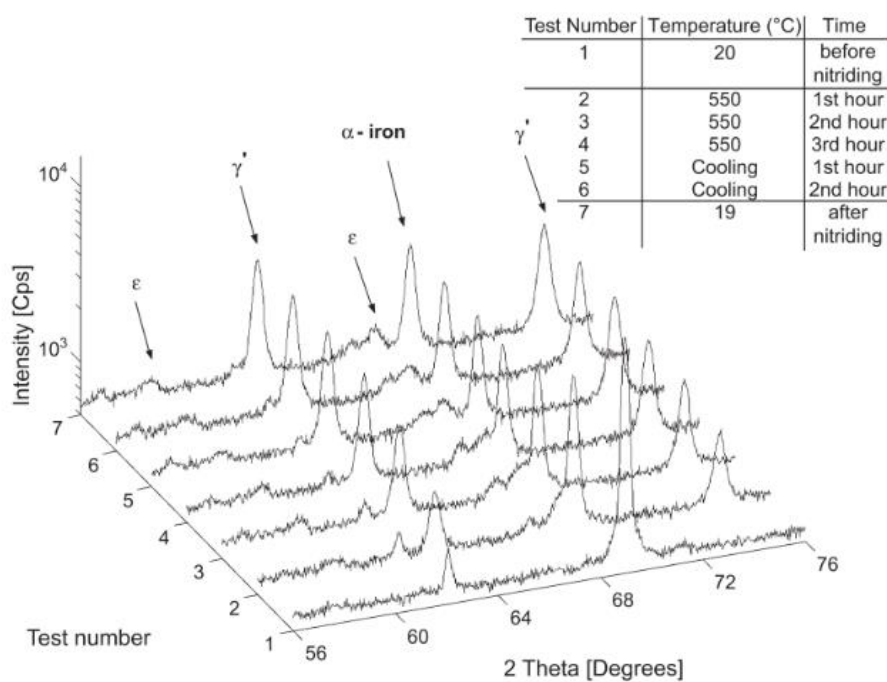


Fig. 3.26. Análisis DRX In situ para un proceso de nitruración por plasma con una mezcla de gases 76 N_2 - 24% H_2 (rad. Cr- $K\alpha$) (T.G.R. Clarke, 2005).

Con la concentración de 100% N₂ la formación de nitruros no fue favorecida. Mientras que en las concentraciones de 76N₂ - 24% H₂ y 5N₂ - 95% H₂, la primera línea de difracción de la fase γ' -Fe₄N fueron detectadas a los 19.55min y 50.75min respectivamente (Fig. 3.28).

En este mismo sentido, C. Ruset y cols (**C. Ruset, 2003**) demostraron que la composición del gas tiene una importante influencia en la formación de diferentes fases de nitruros en la capa blanca y en la zona compuesta.

Con una proporción de 20% de N₂ en la mezcla de gases se obtuvo una predominancia de la fase γ' -Fe₄N, mientras que con un 80% de N₂ en la mezcla de gases se obtuvo una predominancia de la fase ϵ -Fe₃N en muestras tratadas de acero bajo carbono C45 (Fig. 3.29).

La erosión catódica es responsable del proceso de decarburización que ocurre durante la nitruración por plasma, cuando se tienen valores bajos de presión o porcentaje de N₂ en la mezcla de gases se generan altas tasas de erosión catódica que origina una intensa decarburización.

La superficie de las muestras (cátodo) contienen una baja concentración de carbono y de acuerdo con el diagrama de fases Fe-N-C, se favorecerá la formación de la fase γ' -Fe₄N. Si por el contrario se tienen valores altos de presión o porcentaje de N₂, la tasa de erosión catódica disminuirá para producir el nivel necesario de decarburización y por consecuencia se formará la fase ϵ -Fe₃N en conjunto con γ' -Fe₄N

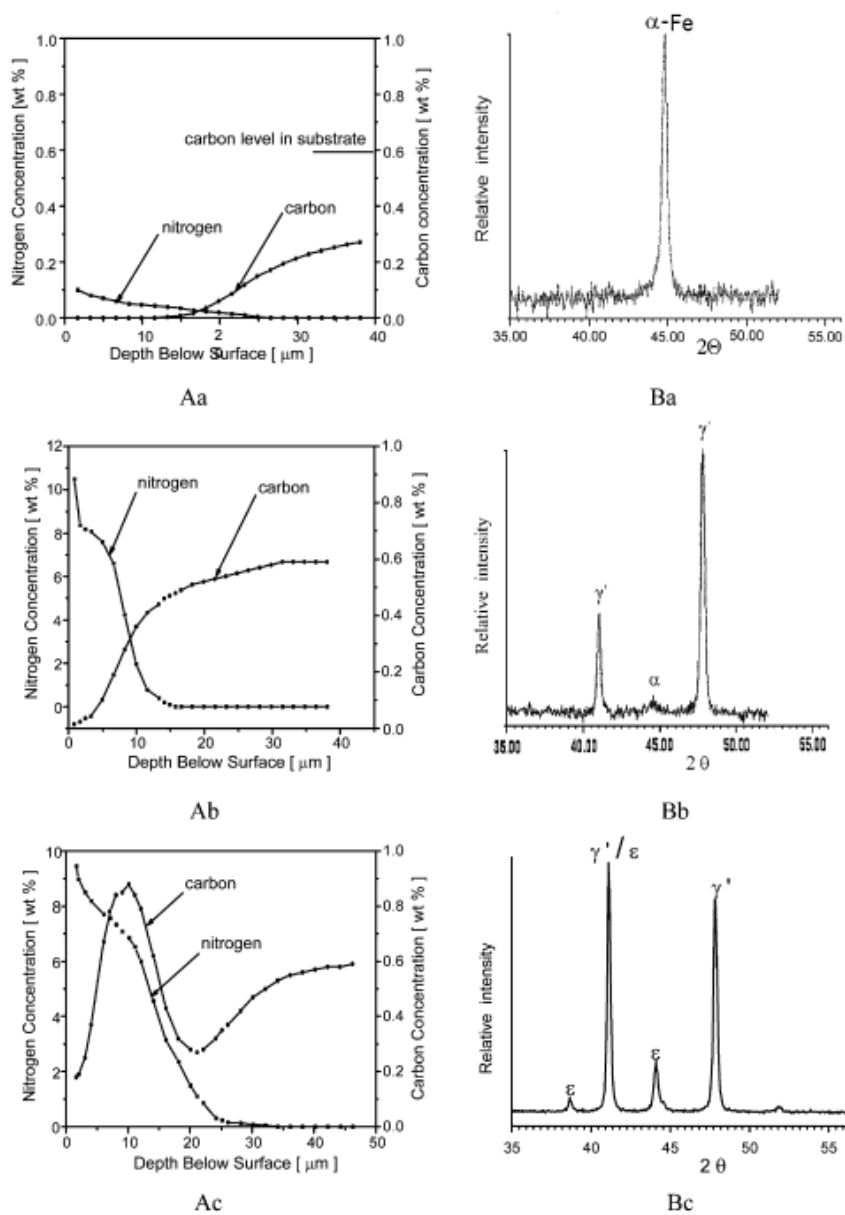


Fig. 3.27. Influencia de la composición de la mezcla de gases hidrogeno-nitrógeno en los perfiles de carbón nitrógeno (A) y constitución (B) de las capas compuestas para acero C45. (a) 100% N_2 ; (b) 75% H_2 + 25% N_2 ; (c) 20% H_2 + 80% N_2 (C. Ruset, 2003).

Dentro de los parámetros del proceso de nitruración por plasma, temperatura juega un papel sumamente relevante. En el artículo de Zagonel y cols (L.F. Zagonel, 2006) se

reportó el estudio de la influencia de la temperatura en la microestructura y dureza de nitruros formados en acero para herramientas de trabajo en caliente AISI H13, donde la temperatura varió en un rango de 260-510°C. En los resultados de difracción de rayos X en muestras nitruradas con temperatura de proceso partir de 330°C, la fase ϵ -Fe₃N está presente y que la difusión en muestras nitruradas a altas temperaturas (490 y 510°C) es suficientemente rápida para generar la formación de γ' -Fe₄N (Fig. 3.30).

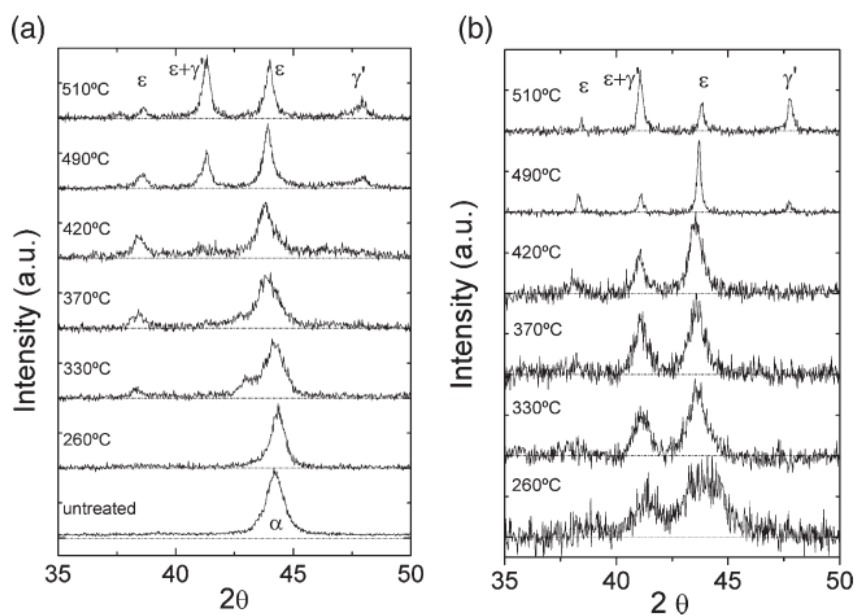


Fig. 3.28. (a) Difracción de rayos X Bragg-Brentano de las muestras estudiadas. La temperatura de proceso está indicada. Las fases α (BCC), ϵ (HCP Fe₃N) y γ' (FCC, Fe₄N) están indicadas. (b) Difractogramas obtenidos por medio de GID de las muestras estudiadas muestra picos correspondientes a la superficie externa de la capa nitrurada (L.F. Zagonel, 2006).

El contenido de carbono dentro del acero del sustrato necesario para la formación de fases de nitruro es un factor que debe tomarse en cuenta. Ratajski y cols (**J. Ratajski, 2003**) investigaron la evolución de la microestructura de la capa de nitruro formado en los aceros comerciales listados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Composición química de materiales investigados y tratamiento térmico realizado previo a la nitruración (**J. Ratajski, 2003**).

	Heat treatment before nitriding	Composition, wt.-%						
		C	Si	Cr	Mn	Mo	Ni	P
Fe-Armco	Annealing at 1223 K, 1 h	0.020	0.003	...	0.01	0.001	...	0.001
1020 (AISI) C22 (DIN)	Normalising at 1163 K, air cooled	0.20	0.27	...	0.50	<0.04
1090 (AISI) C 85 W1 (DIN)	Hardening at 1043 K, water quenched, tempering at 873 K.	0.90	0.25	0.20	0.25	<0.03
4340 (AISI) 40NiCrMo6* (DIN)	Hardening at 1118 K, oil quenched, tempering at 893 K.	0.40	0.25	0.80	0.70	0.25	1.85	<0.035

*1.15Cr, 1.55Ni (wt.-%)

Los resultados mostraron que la formación de la fase ϵ -Fe₃N es favorecida en sustratos de acero 1020 y 4340 debido a su bajo contenido de carbono comparado con el acero 1090. La presencia de carbono en el sustrato cambio la secuencia de formación de fases de $\alpha \rightarrow \gamma' \rightarrow \epsilon$ en aceros con bajo contenido de carbono a $\alpha(\Theta) \rightarrow \epsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \epsilon$ en aceros con alto contenido de carbono.

En su investigación, Tao y cols (**Zhikuo Tao, 2018**) reportan el crecimiento de películas de nitruros de hierro de única fase puros ricos en nitrógeno (γ' -FeN, ϵ -Fe₃N) con las que se investigaron propiedades magnéticas y de transporte. Las películas de nitruro de hierro fueron depositadas en c- Al₂O₃ usando pulverización por microondas variando la temperatura de proceso (100, 200 y 300°C) y el flujo de gas (10, 20, 30, 40sccm) durante

un tiempo de 7.5 a presión constante. Se comprobó que la fase γ' -FeN es más fácil de obtener a temperaturas bajas, y que la fase ϵ -Fe₃N se obtiene a temperaturas altas. Para los átomos N es más difícil ocupar los intersticios octaédricos a temperaturas altas. (Fig. 3.31)

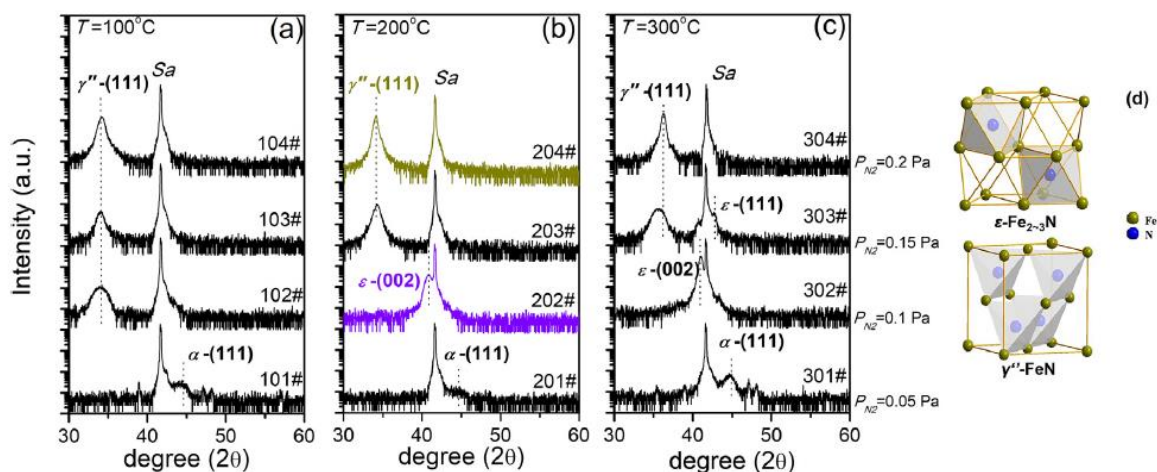


Fig. 3.29. Espectro de DRX de muestras crecidas a (a) 100°C , (b) 200°C y (c) 300°C . (d) estructuras cristalinas de ϵ -Fe₃N y γ' -FeN (Zhikuo Tao, 2018).

Una propiedad que interesa conocer en este estudio es la conductividad térmica de los nitruros. En una búsqueda exhaustiva, a la fecha no se ha podido encontrar los valores de la conductividad térmica del nitruro de hierro ϵ -Fe₃N. Pero de acuerdo con Naganuma y cols (Hiroshi Naganuma, 2004) se comprobó que los nitruros de hierro tienen buenas propiedades magnéticas y que la resistividad eléctrica de nitruros de hierro es mayor que la del hierro. La resistividad eléctrica es el inverso de la conductividad eléctrica.

Es sabido que la conductividad eléctrica varía de forma análoga con la conductividad térmica, es decir, con algunas excepciones, un buen conductor eléctrico será un buen conductor térmico. La Fig. 3.32 muestra la saturación magnética de las muestras de las películas de nitruro de hierro de diferentes espesores en función de la temperatura. La saturación magnética disminuye a medida que la temperatura se incrementa y aumenta cuando disminuye la temperatura. También se muestra que la disminución de la saturación magnética debido a la temperatura depende del espesor, conforme este disminuye la saturación magnética aumenta en varios espesores de capas de nitruro de hierro γ' -Fe₄N.

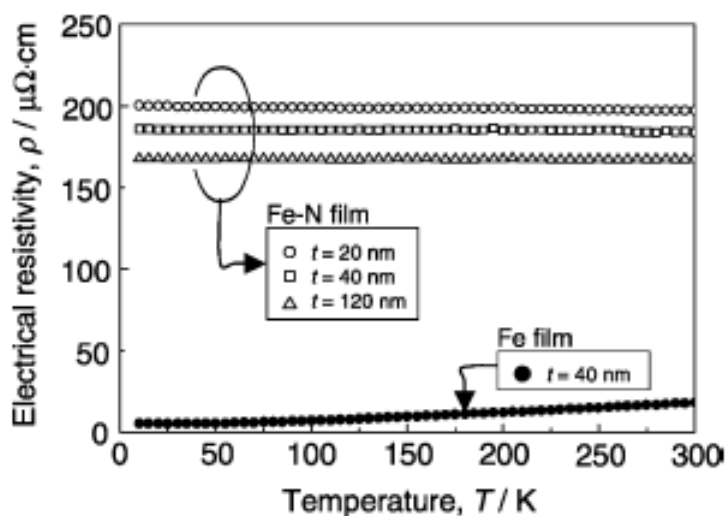


Fig. 3.30 Resistividad eléctrica en función de la temperatura de varios espesores de capas de nitruros de hierro (Hiroshi Naganuma, 2004).

Y. Zhuang y cols (Yukai Zhuang, 2021) reportaron la conductividad térmica del nitruro de hierro ζ - Fe₂N sometido a diferentes niveles de presión (Fig. 3.33), determinada

mediante la ley Wiedemann-Franz a partir de la conductividad eléctrica medida en su estudio

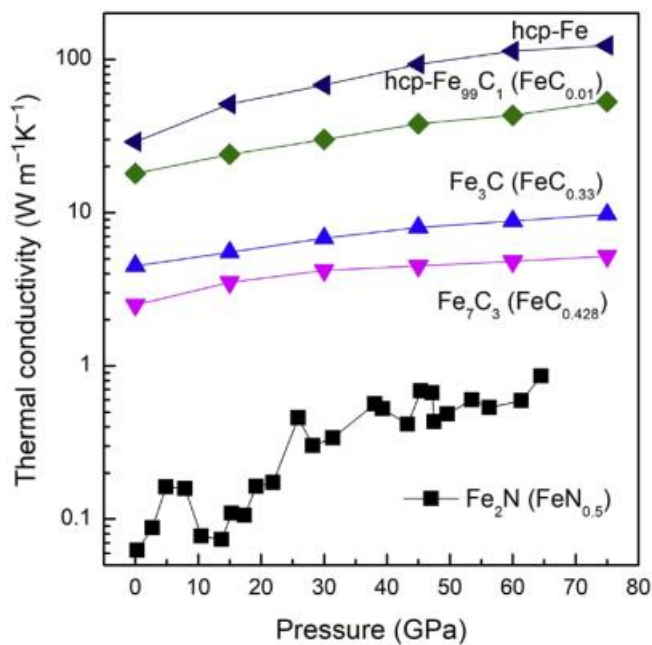


Fig. 3.31 Conductividad térmica de Fe_2N con respecto de la presión. Los datos fueron calculados a partir de la conductividad eléctrica relativa usando la ley de Weidemann-Franz a 300K (Yukai Zhuang, 2021).

También Tao y cols (Zhikuo Tao, 2018) describen que el comportamiento de las estructuras cristalinas $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ y $\gamma''\text{-FeN}$ es diferente en cuanto a su conductividad térmica. La Fig. 3.34 se muestra como dos muestras de los mencionados nitruros varían su resistividad eléctrica en función de la temperatura.

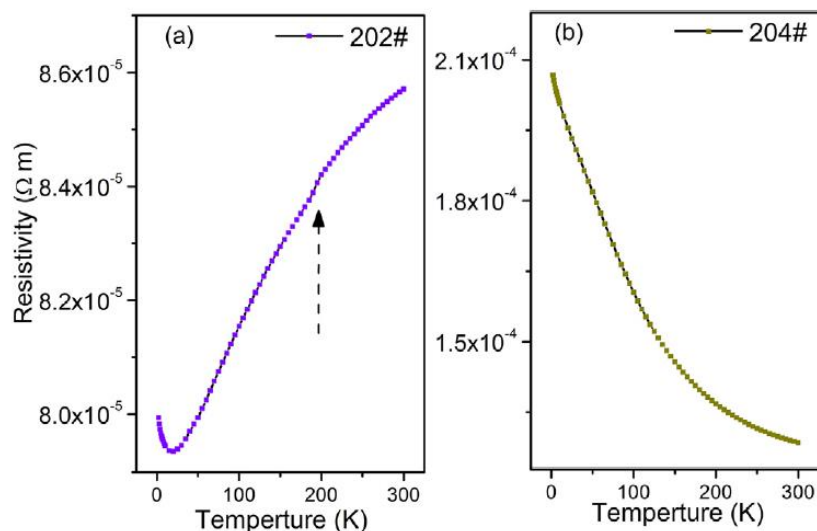


Fig. 3.32 Gráfica de la dependencia de la resistividad electrica en relación con la temperatura de dos muestras (a) ϵ -Fe₃N y (b) γ'' -FeN. (Zhikuo Tao, 2018).

Es importante considerar que las propiedades mecánicas, eléctricas y microestructura de los materiales sometidos a procesos de modificación superficial usando plasma sufrirán transformaciones.

Las fases y estructura de los nitruros de hierro cambian conforme aumenta la concentración de nitrógeno desde α' -Fe_xN ($x \geq 8$, tetragonal), α'' -Fe₁₆N₂ (bct), γ' -Fe₄N (fcc), ϵ -Fe₃N ($2 \geq x \geq 3$) (hcp) hasta ζ -Fe₂N (ortorrómbica). Naganuma y cols (Hiroshi Naganuma, 2004) comprobaron que conforme el espesor de la película de nitruro de hierro aumenta, la cantidad de granos y tamaño de este también aumenta y esto trae como consecuencia el aumento de la coercividad y saturación magnética de los nitruros de hierro.

Distintos estudios fueron revisados para esta investigación que abordan la nitruración de aceros con distintos propósitos entre ellos el mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas del material base, medir el efecto de ciertos parámetros del proceso en las propiedades finales, precipitación de fases de la probeta, entre algunas otros.

A. Andrade (**Ana Paula de Andrade Manfridini, 2017**) y cols realizaron ensayos de nitruración por plasma en muestras de acero IF bajo carbono (0.005% C) aleado con titanio variando su temperatura: 450, 475 y 500°C para estudiar la formación de nitruros de hierro en las muestras libres de intersticios en función de la temperatura, sus estudios concluyeron que la fase γ' -Fe₄N se relaciona con altas temperaturas y tiempos más largos de nitruración.

A. Abdalla y cols (**Antonio Jorge Abdalla, 2010**) estudiaron el comportamiento de fatiga, dureza y tracción de aceros AISI 1010 sometidos a nitruración por plasma de duración corta (menos de una hora). Se reportó el crecimiento de fases ϵ -Fe₃N y γ' -Fe₄N, con predominancia de ϵ a temperaturas superiores a 500°C y por consiguiente una dureza, resistencia a la fatiga y tracción que aumentaron en comparación con el acero sin tratar.

T. Clarke y cols y (**T.G.R. Clarke, 2005**) C. Alves jr. y cols (**C. Alves Jr., 2007**) reportaron que una concentración de gas rica en nitrógeno (76N₂-24% H₂/80N₂-20% H₂) favorece el crecimiento de fases ϵ -Fe₃N y γ' -Fe₄N en las zonas compuestas de los nitruros formados en la superficie de aceros AISI 1045 y 1010 respectivamente.

Z. Tao y cols (**Zhikuo Tao, 2018**) reportaron el crecimiento de películas de ϵ -Fe₃N y γ'' -FeN en sustratos de alúmina en las que se investigaron propiedades magnéticas.

Comprobó que γ'' es más fácil de obtener a temperaturas bajas, ϵ -Fe₃N se forma a temperaturas altas.

De acuerdo con H. Naganuma (**Hiroshi Naganuma, 2004**) los nitruros de hierro tienen buenas propiedades magnéticas y la resistividad eléctrica de nitruros de hierro es mayor que la del hierro y demostró que la saturación magnética disminuye a medida que la temperatura se incrementa y aumenta cuando disminuye la temperatura.

Z. Tao (**Zhikuo Tao, 2018**) describió como las estructuras cristalinas ϵ -Fe₃N y γ'' -FeN tienen un comportamiento diferente en cuanto a su conductividad térmica y midió como dos muestras de ϵ -Fe₃N y γ'' -FeN varían su resistividad eléctrica en función de la temperatura.

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y METODOS

4.1. Metodología

La metodología seguida para este estudio se presenta en el diagrama de la Fig. 4.1, esta incluye el acondicionamiento y caracterización del acero AISI 1010, la preparación de probetas para tratamiento de modificación superficial, el tratamiento de nitrurado iónico bajo diferentes condiciones, la caracterización de muestras nitruradas iónicamente y la selección de condiciones de nitrurado.

A la par se realizaron actividades para llevar a cabo el análisis térmico de fluidos dinámico por computadora (CFD) que permitió evaluar el efecto de distintos valores de espesor de capa de nitruro de hierro depositada sobre las tuberías conductoras de combustible dado un valor k de coeficiente de transferencia de calor, sobre la variación de la temperatura del combustible.

La caracterización de las muestras procesadas incluye: morfología superficial y transversal mediante MEB y determinación de fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos X en modo normal.

En la fase de análisis y discusión de resultados se realizó una revisión bibliográfica para definir cuál es la fase cristalina que se prefirió y se estableció de forma teórica, y sobre

la base de parámetros operativos, la diferencia de temperaturas alcanzada al utilizar un nitruro de hierro en la superficie de las líneas conductoras de combustible.

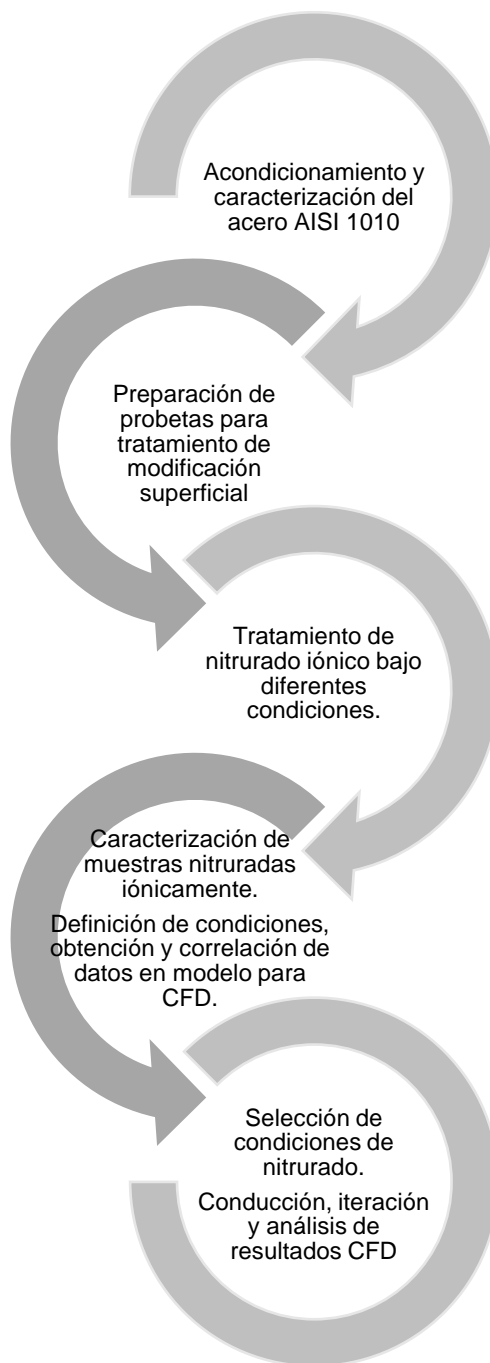


Fig. 4.1 Diagrama de bloques de metodología.

4.2. Experimentación

Para el presente estudio se utilizaron probetas cilíndricas obtenidas de una barra de acero comercial con un diámetro de 12.5mm y una altura de 10mm. Previo al tratamiento termoquímico, las probetas fueron desbastadas utilizando lijas de carburo de silicio grano 120 a grano 1200 y pulidas hasta acabado espejo ($R_a=60\text{nm}$) en un paño de terciopelo utilizando pasta de diamante como abrasivo

La Tabla 4.1 presenta la composición química del acero AISI 1008 que se utilizó para la investigación. Esta fue determinada mediante espectrometría de emisión óptica (espectrómetro Oxford Instruments PMI MASTER PRO).

Tabla 4.1. Composición química de acero AISI 1008.

Material	Composición %				
	C	Si	Mn	P	S
AISI SAE 1008	0.10 max		0.30-0.50	0.040	0.050
Real medido	0.08	0.30	0.30	0.040	0.050

La Tabla 4.2 presenta la identificación de las muestras y los valores de temperatura y densidad de corriente correspondientes para cada experimento elegidos con el propósito de verificar el efecto de cada uno de los parámetros sobre el espesor de la capa modificada y

la fracción en peso de las fases ϵ -Fe₃N y γ' -Fe₄N en la capa blanca. El tiempo y la presión de proceso fueron fijados en 4h y 2 torr respectivamente y la concentración másica de gas fue establecida como 20% H₂ y 80%N₂. Los parámetros fueron seleccionados en base al análisis bibliográfico realizado para la obtención de las fases de nitruro de hierro ϵ -Fe₃N y γ' -Fe₄N.

Tabla 4.2 Parámetros usados la experimentación de nitruración por plasma de acero AISI 1008.

Corrida ID	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (mA/cm²)
T4	450	1
T5	500	1
T6	550	1
T7	450	1.5
T8	500	1.5
T9	550	1.5
T10	450	2
T11	500	2
T12	550	2
T13	450	2.5
T14	500	2.5
T15	550	2.5

Las muestras se procesaron mediante nitruración iónica, en un reactor nivel laboratorio desarrollado en COMIMSA el cual inicialmente se evacuó a una presión base de 2.7×10^{-2} Torr (266Pa).

Las piezas bajo tratamiento fueron polarizadas negativamente haciendo la función del cátodo, mientras que la carcasa del equipo de nitruración actuó como ánodo. La densidad de corriente (mA/cm^2) fue determinada como el cociente de la corriente en el plasma y el área total del cátodo (suma del área de la platina, de las muestras y de una pieza testigo).

El calentamiento de las probetas fue realizado mediante resistencias eléctricas conectadas a un sistema de control en circuito cerrado con un termopar tipo K en contacto con una pieza testigo colocada en la platina junto a las probetas. El control de la temperatura se llevó a cabo mediante el controlador conectado al sistema del horno de plasma.

Durante el calentamiento de las muestras desde temperatura ambiente hasta la temperatura fijada para el experimento (aproximadamente 30 min), se realizó un proceso de limpieza por bombardeo iónico, empleando un plasma 50% Ar - 50% H₂ a 266Pa.

Una vez alcanzada la temperatura de tratamiento y concluida la limpieza se realizó el tratamiento por nitruración iónica con una mezcla de gases 80% N₂ y 20% H₂ conservando una presión de 266Pa durante 4h.

Una vez concluido el tratamiento de nitruración las muestras se dejaron en el reactor para enfriamiento en una atmósfera inerte de Ar hasta temperatura ambiente.

La caracterización de las muestras procesadas incluye la morfología superficial y transversal de cada una de las probetas mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un Microscopio Electrónico marca Tescan Mira 3. La determinación de composición química de una manera semicuantitativa se llevó a cabo por medio de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

La Determinación de espesores de capa nitrurada se realizó mediante Microscopia Óptica (Nikon Eclipse MA200) a 1000 y 2000 aumentos, acondicionada con el software NIS Elements-d para el análisis de imágenes,

Las fases cristalinas presentes se determinaron mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Malvern Panalytical modelo Empyrean en modo normal, realizado un escaneo de forma continua a temperatura ambiente de 25°C. se utilizó una radiación Cu K α a 40mA y 45kV en un rango 2 Θ de 30° a 70° y empleando un paso de 0.023°. La cuantificación de las fases cristalinas presentes se realizó mediante refinamiento Rietveld utilizando el software HighScore plus.

Las probetas metálicas para caracterización previo al tratamiento y nitruradas fueron cortadas transversalmente, desbastadas utilizando lijas de carburo de silicio grano 120 a grano 1200 y pulidas hasta acabado espejo (Ra=60nm) en un paño de terciopelo utilizando pasta de diamante como abrasivo y se prepararon en condiciones de ataque químico con reactivo NITAL al 5% durante 15 segundos.

Como soporte a la investigación en paralelo se realizó un análisis térmico por computadora de fluidos dinámico (CFD) con el software ANSYS v19.1, usando las condiciones de operación a máxima temperatura ambiental (43°C) y máximo rechazo de calor (velocidad de motor máxima, circulación de aire ambiental desde la cola, carga máxima a en la toma de fuerza y carga máxima en el sistema hidráulico) en un tractor agrícola para evaluar el efecto de distintos valores de espesor de capa de nitruro de hierro depositada sobre las tuberías conductoras de combustible dado un valor k de coeficiente de transferencia de calor, sobre la variación de la temperatura del combustible.

No es la intención de este trabajo realizar la parametrización ni modelado del vehículo sino utilizar la información que incluye condiciones y parámetros de operación, flujos de calor y fluidos del vehículo en funcionamiento, geometría simplificada y materiales ya disponibles proporcionada por la compañía John Deere

El nitruro seleccionado para realizar el análisis termino es ϵ -Fe₃N al cual se asignó un valor de conductividad térmica k de 0.12W/mK. Este valor fue calculado usando la ley de Wiedemann-Franz $k_c = L\sigma T$, donde k_c es la conductividad térmica, L es el número de Lorenz, σ es la conductividad *eléctrica* y T es la temperatura (K). El valor del número de Lorenz L es $L_0 = 2.44 \times 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$ y el valor de conductividad eléctrica se fijó en 41000 S/m (Zhikuo Tao, 2018). El uso de esta ley ha sido reportado por Zhuang y cols (Yukai Zhuang, 2021). Estos datos fueron utilizados para calcular la conductividad equivalente de las tuberías de acero, esto debido a limitaciones del modelo y programa.

La temperatura inicial y final del combustible del sistema con líneas de acero AISI 1008 se determinó de acuerdo con mediciones físicas realizadas con anterioridad, temperatura inicial $T_0 = 72^\circ\text{C}$, temperatura final $T_f = 85^\circ\text{C}$, la temperatura de operación del vehículo utilizada para este análisis fue de 43°C , el resto de las condiciones y parámetros de operación, flujos de calor y fluidos del vehículo en funcionamiento, geometría simplificada y materiales no fueron modificados.

Se realizaron diferentes iteraciones de los siguientes escenarios obteniendo la diferencia de temperatura del combustible a la entrada y la salida de las líneas mencionadas anteriormente, esto con la finalidad de comprobar que el nitruro de hierro actúa como barrera de calor:

1. Con las líneas con $6\mu\text{m}$ de nitruro de hierro $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ depositado en la superficie.
2. Con las líneas con $9\mu\text{m}$ de nitruro de hierro $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ en la superficie.
3. Con las líneas con $30\mu\text{m}$ de nitruro de hierro $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ en la superficie.
4. Con las líneas con 2.5mm de nitruro de hierro $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ en la superficie.

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Caracterización del Material Sustrato

La Fig. 5.1 muestra el patrón de difracción obtenido de la caracterización de la muestra correspondiente al sustrato sin tratamiento mediante difracción de rayos X. Se identificaron únicamente las reflexiones correspondientes a la fase Fe (α) ferrita (BCC) de acuerdo con la carta de identificación ICDD:04-008-1441.

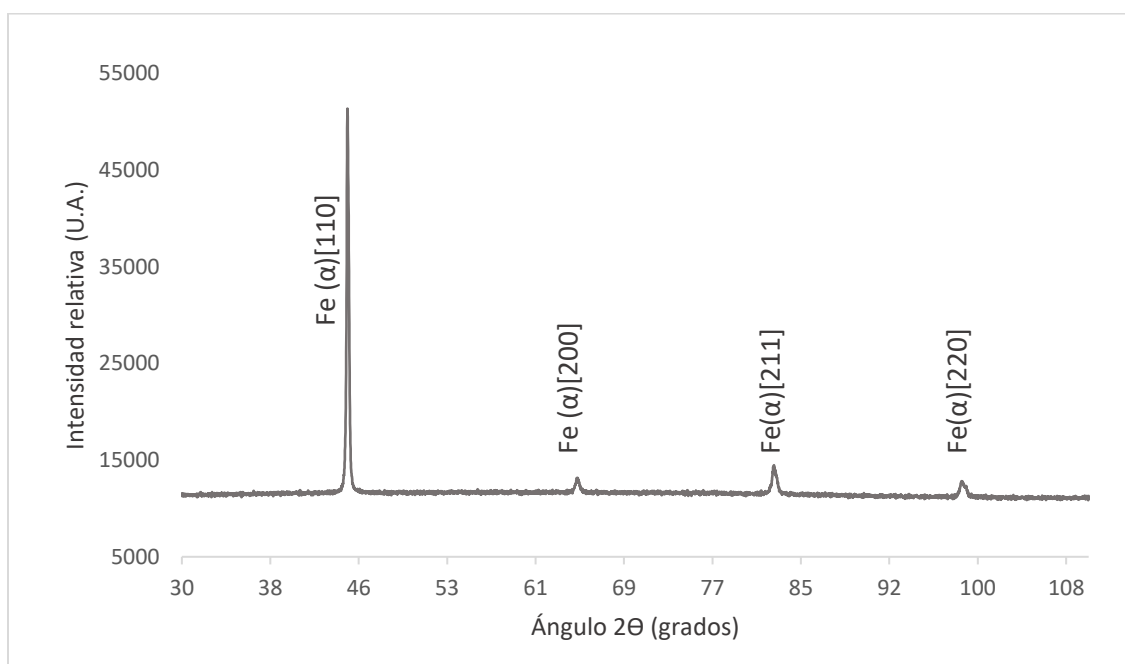


Fig. 5.1 Espectro de difracción de rayos X de la muestra de acero AISI 1008 sin tratar.

La Fig. 5.2 muestra la microestructura transversal (a) y longitudinal (b) con una magnificación de 200X, del acero AISI 1008 en condición de recepción. La microestructura consiste, de una matriz ferrítica con presencia menor de la fase perlita.

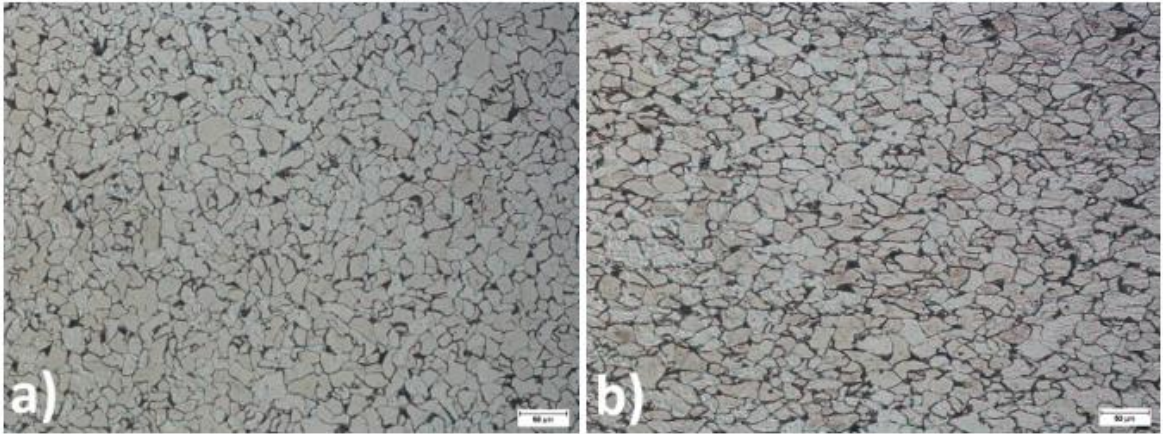


Fig. 5.2. Microestructura (a) transversal y (b) longitudinal de una muestra de acero AISI 1008 sin tratar en condición de recepción previo al nitrurado (Nital 5%).

5.2 Caracterización de Probetas Nitruradas

A continuación, se muestran los resultados de caracterización de las muestras nitruradas bajo el proceso y parámetros anteriormente descritos.

5.2.1. Evaluación Química y Morfológica Superficial Mediante MEB

La Fig. 5.3 presenta imágenes obtenidas mediante electrones secundarios en MEB de la superficie de muestras nitruradas a diferentes temperaturas. Se evidencian cambios morfológicos en la superficie con respecto del sustrato sin tratamiento (pulido acabado espejo) como consecuencia del tratamiento de nitrurado iónico.

A 450°C (Fig. 5.3a) se presentan superficies con morfología irregular, con pequeñas partículas dispersas y aparentemente baja rugosidad mientras que en las muestras tratadas a 550°C (Fig. 5.3c) la superficie presenta mayor afectación, se observan pequeñas partículas irregulares en forma de aglomerados, la rugosidad es aparentemente mayor en comparación con las muestras tratadas a menores temperaturas y a mayor densidad mayor rugosidad.

Este tipo de morfologías se han reportado con anterioridad para tratamientos asistidos por plasma y han sido vinculados a un mecanismo de erosión, reacción y re-depositación de nitruros.

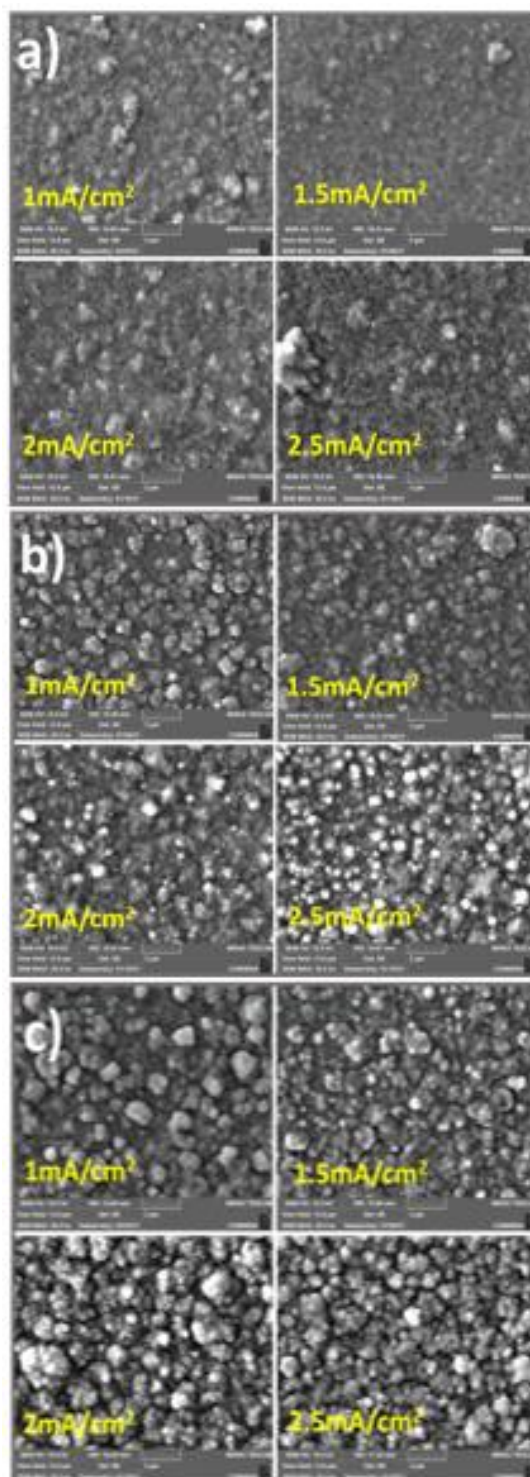


Fig. 5.3 Vistas superficiales obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras nitruradas a a) 450°C , b) 500°C y c) 550°C .

El fenómeno de erosión catódica (sputtering) estimula el desprendimiento hacia el plasma de átomos de la pieza tratada, que reaccionan con el nitrógeno activo en el plasma dando lugar a la formación de nitruros de hierro, los cuales se re-depositan sobre la superficie de la pieza bajo tratamiento con morfologías variadas (**E. Rolinski, 200**). La fase del nitruro depositado dependerá principalmente de la densidad del plasma y mientras se mantengan las condiciones de polarización, parámetros como la temperatura de tratamiento influyen en la intensidad de la erosión catódica. Una superficie menos rugosa como la obtenida a 450°C puede relacionarse con un bajo nivel de sputtering y re-depositación.

La composición química de la capa nitrurada de las probetas fue determinada en superficie nitrurada mediante análisis EDS en el MEB. El promedio de la composición química de las muestras analizadas se detalla en la Tabla 5.1. En el análisis fue identificada la presencia de los elementos hierro y nitrógeno en diferentes proporciones.

Aunque se sabe que el método para cuantificación química mediante EDS es semicuantitativo, se puede observar que la probeta tratada a 450°C y con 1mA/cm² contiene la mayor cantidad de nitrógeno (6.8%) comparada con las demás y por el contrario la muestra 15 tratada a la mayor temperatura 550°C y la mayor densidad de corriente 2.5mA/cm² (3.49%). Lo anterior se encuentra en concordancia con los resultados encontrados en la cuantificación de fases mediante el método Rietveld que será presentado posteriormente.

De acuerdo con las mediciones realizadas se tiene en promedio para las muestras tratadas a 450, 500 y 550°C, un porcentaje de contenido de nitrógeno de 5.51, 4.61 y 4.43% respectivamente, el contenido de nitrógeno disminuye conforme aumenta la temperatura.

Tabla 5.1 Composición química de la capa nitrurada de dos posiciones obtenida mediante análisis EDS de las muestras nitruradas.

Corrida ID	Posición 1		Posición 2		Promedio	
	Fe (%)	N (%)	Fe (%)	N (%)	Fe (%)	N (%)
T4	91.78	8.22	94.62	5.38	93.20	6.80
T5	94.35	5.65	95.43	4.57	94.89	5.11
T6	94.77	5.23	94.79	5.21	94.78	5.22
T7	94.44	5.56	96.60	3.40	95.52	4.48
T8	94.46	5.54	94.96	5.04	94.71	5.29
T9	94.11	5.89	96.53	3.47	95.32	4.68
T10	93.66	6.34	94.90	5.10	94.28	5.72
T11	95.48	4.52	97.22	2.78	96.35	3.65
T12	94.54	5.46	96.79	3.21	95.67	4.34
T13	93.68	6.32	96.24	3.76	94.96	5.04
T14	94.71	5.29	96.48	3.52	95.60	4.41
T15	96.50	3.50	96.53	3.47	96.52	3.49

En cuanto a la densidad de corriente, en promedio se tiene un contenido de 5.71, 4.82, 4.57 y 4.31% para las muestras tratadas a 1, 1.5, 2 y 2.5mA/cm² respectivamente, el contenido de nitrógeno es mayor para valores de densidad de corriente menores.

En la Fig. 5.4 se observa que para las muestras tratadas a 450°C y las tratadas con una densidad de corriente de 1mA/cm², el porcentaje de nitrógeno es mayor en comparación con las muestras tratadas a mayor temperatura y densidad de corriente.

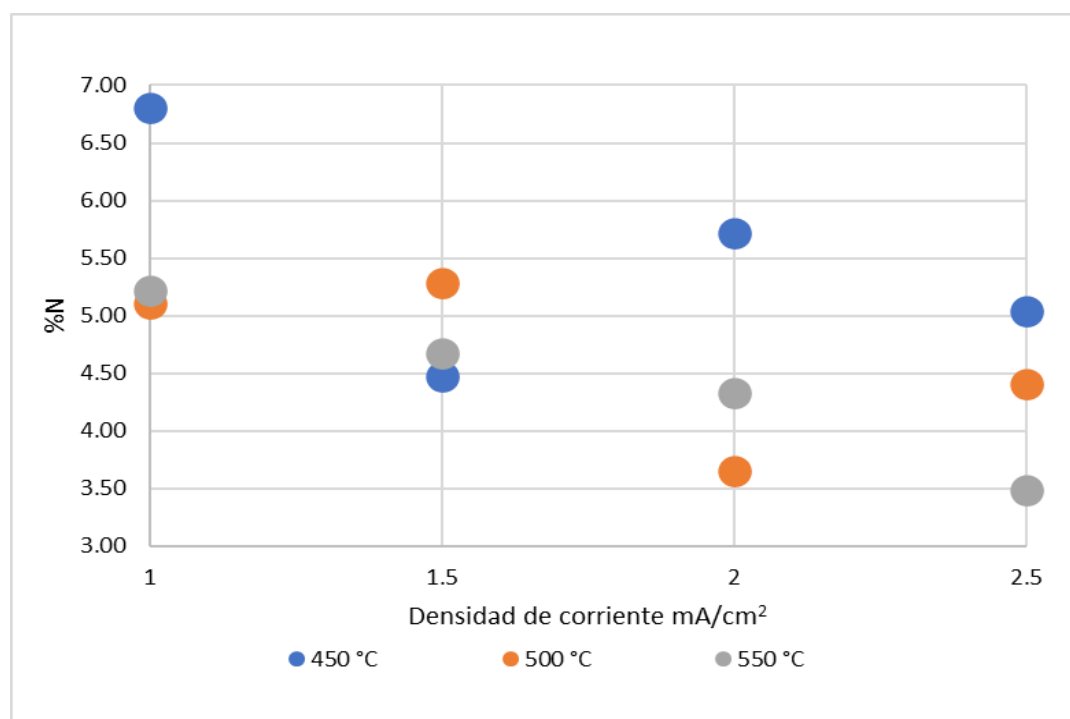


Fig. 5.4 Porcentaje de nitrógeno en la capa nitrurada de las muestras nitruradas como una función de las condiciones de tratamiento.

El análisis del mapa elemental y distribución del nitrógeno realizado en el corte transversal (Fig. 5.5) señala que la concentración de nitrógeno es mayor en la capa blanca y disminuye gradualmente hasta llegar a la zona de transición.

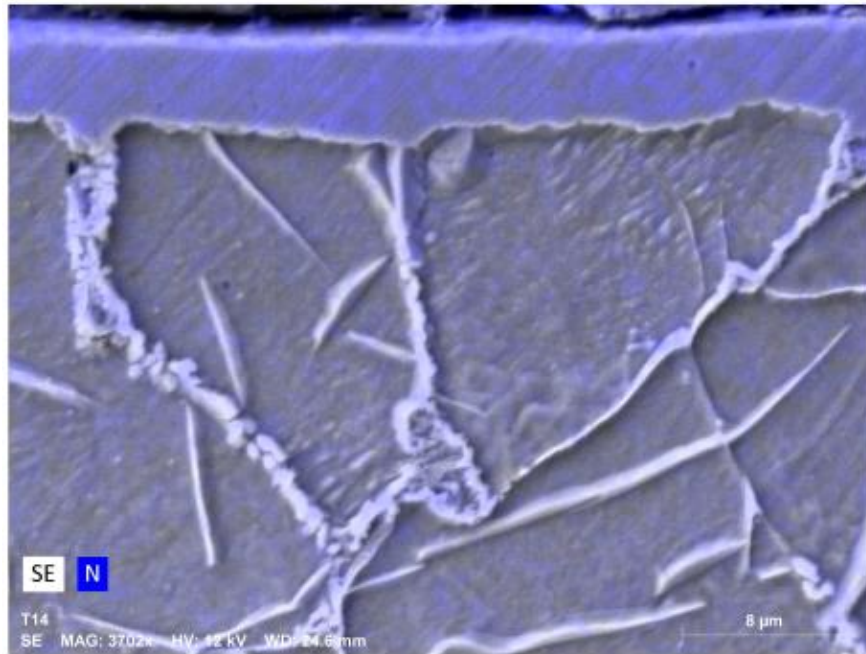


Fig. 5.5 Mapa elemental del elemento N en una sección transversal de una muestra nitrada.

5.2.2. Análisis Transversal y Determinación de Espesores de Capa Blanca

Se tomó una muestra nitrurada de cada corrida y se realizaron cortes transversales en cada una de ellas para luego prepararlas metalográficamente. En ellas se observó por medio de microscopia óptica la capa blanca formada durante el proceso de nitruración por plasma

en probetas de acero AISI 1008 (Fig. 5.6). Se aprecia una región de color claro, no atacada por el reactivo, sobre la matriz ferrita – perlita del acero bajo carbono.



Fig. 5.6 Micrografía 200X de una muestra nitrurada (Nital 5%).

En la Tabla 5.2 se enlistan cada uno de los espesores medidos en 9 distintas posiciones de las probetas cortadas transversalmente, en ella se encuentran los valores de promedio y la desviación estándar del espesor de las muestras.

En la Fig. 5.7 puede observarse el espesor de capa blanca de las probetas medidas para cada parámetro de temperatura fijado en relación con la densidad de corriente usados para cada experimento. Las probetas tratadas a 550°C y $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (T15) formaron la capa blanca uniforme más gruesa con un rango de espesor de 8.54 a $11.75\mu\text{m}$. Por el contrario,

las probetas tratadas a 450°C y 2mA/cm² (T10) formaron la capa blanca más delgada irregular con un rango de espesor que va desde los 2.06µm hasta los 3.51µm. Las probetas tratadas a 550°C formaron en promedio un espesor mayor al de las probetas tratadas a 450 y 500°C. En las probetas tratadas a 450°C se formó en promedio un espesor menor al del resto de las probetas.

Tabla 5.2 Espesores de capa blanca medidos en las probetas de cada experimento realizado.

Corrida ID	Espesor de capa nitrurada (µm)									Promedio	Desv. Est.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
T4	2.89	4.54	3.09	2.68	3.92	4.95	3.09	3.09	3.31	3.51	0.741
T5	5.15	5.16	4.54	4.54	5.78	4.75	5.60	5.15	5.36	5.11	0.413
T6	7.84	9.69	8.66	6.41	7.63	7.43	7.63	7.04	7.63	7.77	0.884
T7	2.47	2.89	2.47	3.51	3.51	3.30	2.47	3.09	2.68	2.93	0.413
T8	5.57	4.95	5.63	4.95	5.15	4.95	5.36	5.16	5.36	5.23	0.249
T9	7.01	6.60	5.36	5.57	5.57	5.98	6.19	6.39	6.19	6.10	0.506
T10	3.30	2.27	2.89	3.31	3.51	3.30	2.68	2.89	2.06	2.91	0.473
T11	7.42	7.43	6.19	5.57	4.74	5.16	4.75	6.19	6.19	5.96	0.954
T12	6.40	6.40	6.19	6.60	6.19	5.98	5.15	6.81	5.78	6.17	0.463
T13	3.92	3.51	5.16	3.51	4.13	4.33	3.51	3.71	4.13	3.99	0.505
T14	6.39	4.33	3.09	4.75	4.54	4.75	5.57	6.19	6.61	5.14	1.082
T15	11.75	10.35	9.07	8.54	11.55	8.66	10.11	8.46	10.31	9.87	1.188

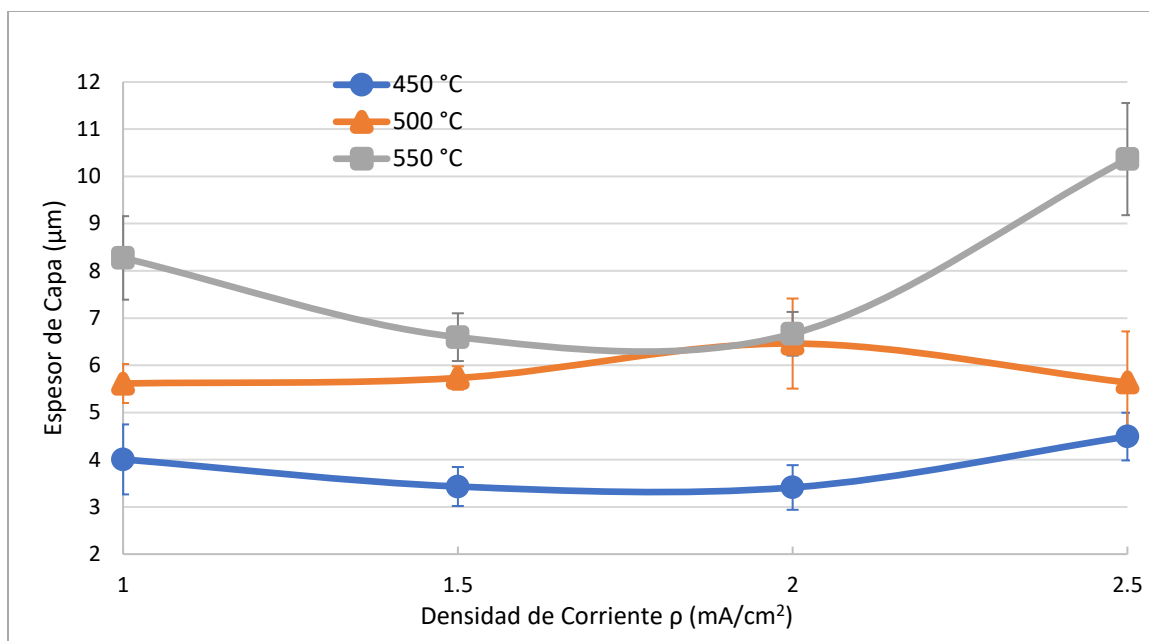


Fig. 5.7 Espesor de capa blanca de nitruro de hierro formado en probetas de acero AISI 1008 como función de la densidad de corriente tratadas a 450, 500 y 550°C.

Las imágenes transversales obtenidas por medio de MEB de las muestras nitruradas a diferentes temperaturas y densidades de corriente se muestran en la Fig. 5.8, en ella se observan los espesores de capa nitrurada de cada una de las muestras donde se advierte un incremento del espesor conforme aumenta la temperatura.

En las muestras tratadas a 450°C el espesor es notablemente menor que en el de las muestras a 550°C. También puede advertirse que el espesor de capa es menos uniforme conforme aumenta la densidad de corriente, para densidades de corriente de 2.5mA/cm², pueden observarse espesores de capa con menor uniformidad que en las muestras nitruradas a 1mA/cm².

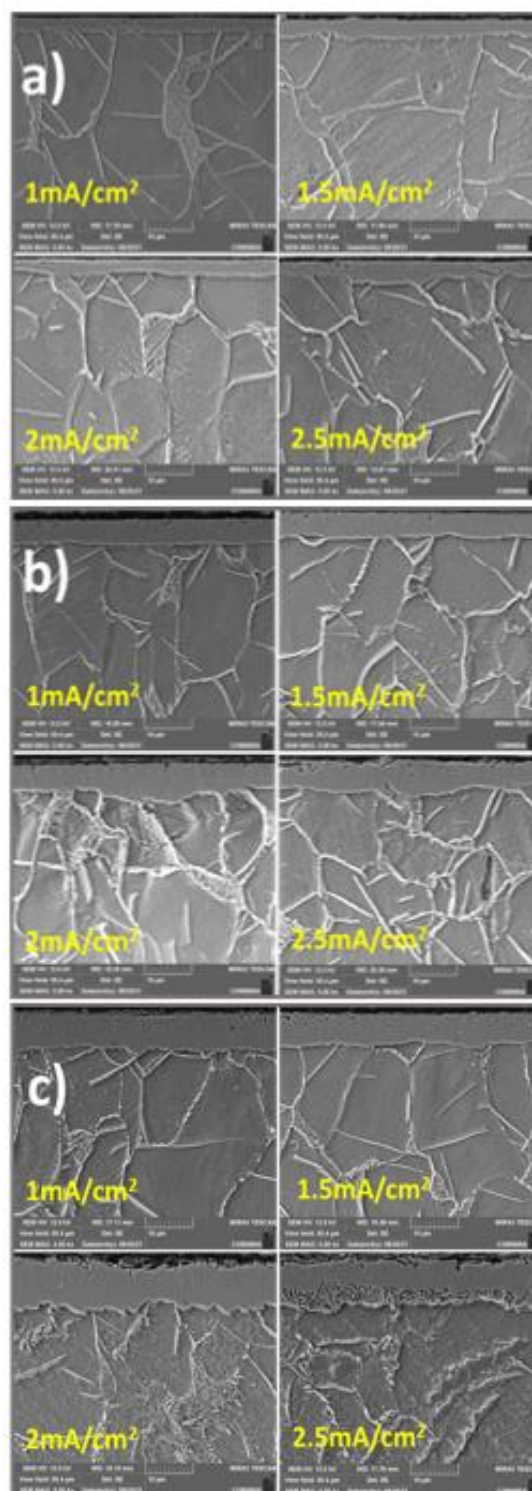


Fig. 5.8 Vistas transversales obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras nitridadas a temperaturas a) 450°C, b) 500°C y c) 550°C.

5.2.3. Determinación y Cuantificación de Fases Cristalinas Mediante Difracción De Rayos X

Los espectros DRX obtenidos en modo normal de las probetas nitruradas a temperaturas de (a) 450°C, (b) 500°C, (c) 550°C, se muestran en la Fig. 5.9. El análisis permite identificar en la mayoría de las muestras los picos correspondientes a las fases α -Fe (BCC), ϵ -Fe₃N (HCP) y γ' -Fe₄N (FCC) de acuerdo con las cartas de identificación de fases ICDD:04-008-1441 para α -Fe, ICDD:04-007-2250 para ϵ -Fe₃N e ICDD:04-005-8643 para γ' -Fe₄N. Según la intensidad de las reflexiones se puede observar una aparente predominancia de γ' -Fe₄N en todos los casos analizados.

En las probetas tratadas a 450°C (T4, T7, T10 y T13) (Fig. 5.9a) se observan reflexiones correspondientes a la fase ferrita α -Fe en el ángulo 44.6° (1 1 0), lo que apunta a la formación de una capa de nitruros delgada. Puede observarse que el pico de ferrita α -Fe tiene mayor intensidad en las muestras tratadas a 1.5 y 2 mA/cm² mientras que para 2.5mA/cm², el pico de ferrita α -Fe pierde intensidad.

En la mayoría de las probetas tratadas a 500°C (T5, T8, T11, T14) (Fig. 5.9b) se observan reflexiones correspondientes a las fases γ' -Fe₄N y ϵ -Fe₃N, solamente en la probeta tratada con una densidad de corriente de 1mA/cm² se puede observar con una muy baja intensidad el pico correspondiente a la fase ferrita α -Fe en el ángulo 44.6° (1 1 0).

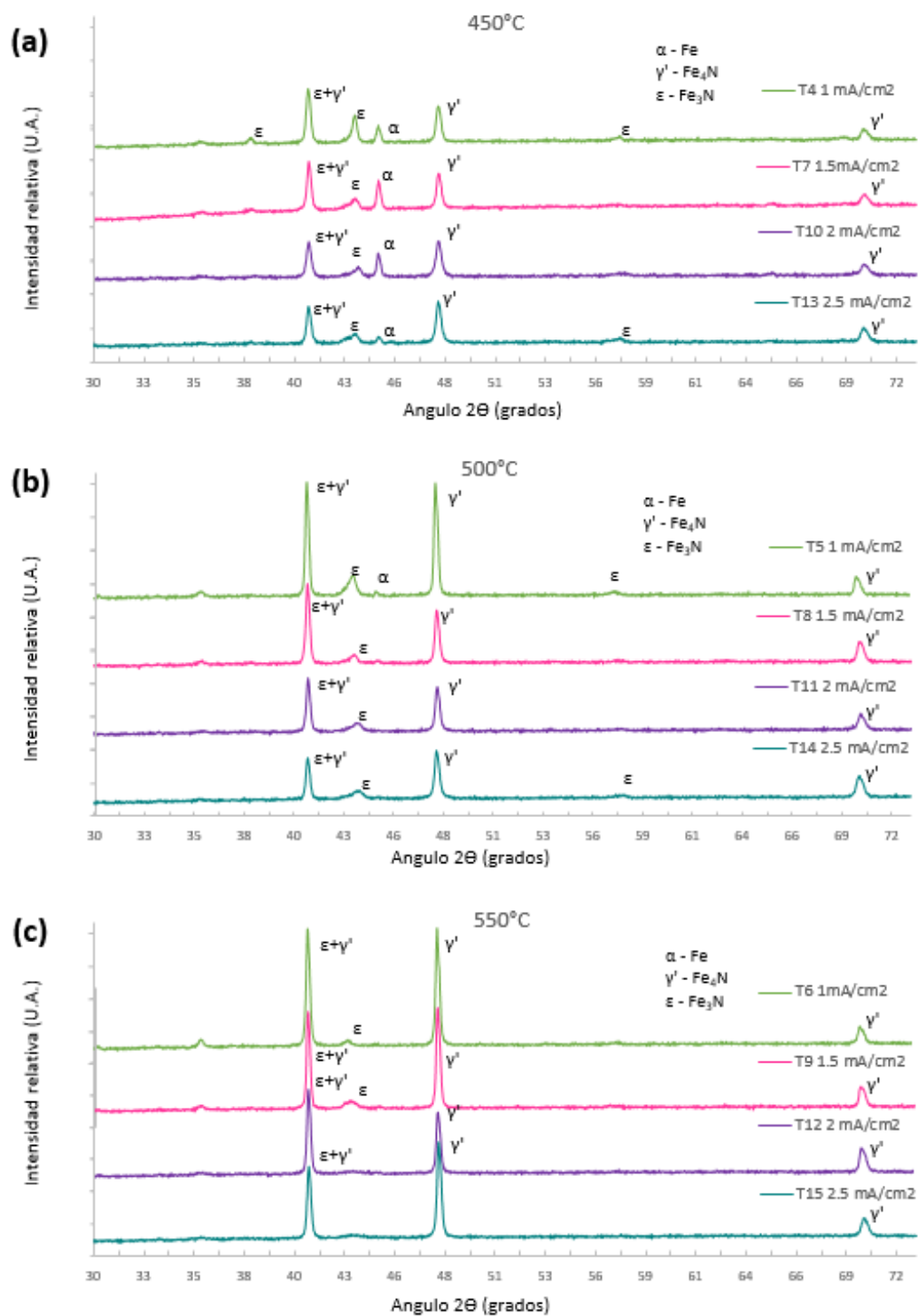


Fig. 5.9 Espectro de difracción de rayos X de muestras de acero AISI 1008 nitruradas a temperaturas de proceso de (a) 450°C, (b) 500°C y (c) 500°C.

En ninguna de las probetas tratadas a 550°C (T6, T9, T13 y T15) (Fig. 5.9c) se observa la aparición de la fase ferrita α -Fe lo que sugiere la formación de una capa de nitruro gruesa, las reflexiones observadas corresponden a γ' -Fe₄N en los ángulos 41.1° (1 1 1), 47.8° (2 0 0) y 69.9° (2 2 0) y ϵ -Fe₃N en los ángulos 41.05° (0 0 2), 43.5° (-1 -1 0) y 68.9° (3 0 0). A 2 y 2.5mA/cm² la capa que se obtiene es prácticamente monofásica, consistiendo únicamente de Fe₄N

En la Tabla 5.3 se presenta la cuantificación de fases realizado por el método de refinamiento Reitveld empleando las cartas ICDD:04-007-2250 para ϵ -Fe₃N e ICDD:04-005-8643 para γ' -Fe₄N para la cuantificación.

Tabla 5.3 Porcentaje de contenido de fases en la zona compuesta para cada una de las muestras.

Corrida ID	% γ' -Fe ₄ N	% ϵ -Fe ₃ N	Corrida ID	% γ' -Fe ₄ N	% ϵ -Fe ₃ N
T4	65.9	34.1	T10	83.3	16.7
T5	76.4	23.6	T11	76.4	23.6
T6	100	0	T12	100	0
T7	71.8	28.2	T13	71.8	28.2
T8	85.9	14.1	T14	71.5	28.5
T9	80.6	19.4	T15	93	7

La Fig. 5.10 muestra los resultados cuantitativos de la concentración de fases en función de la densidad de corriente para cada uno de los parámetros de temperatura fijados para el experimento.

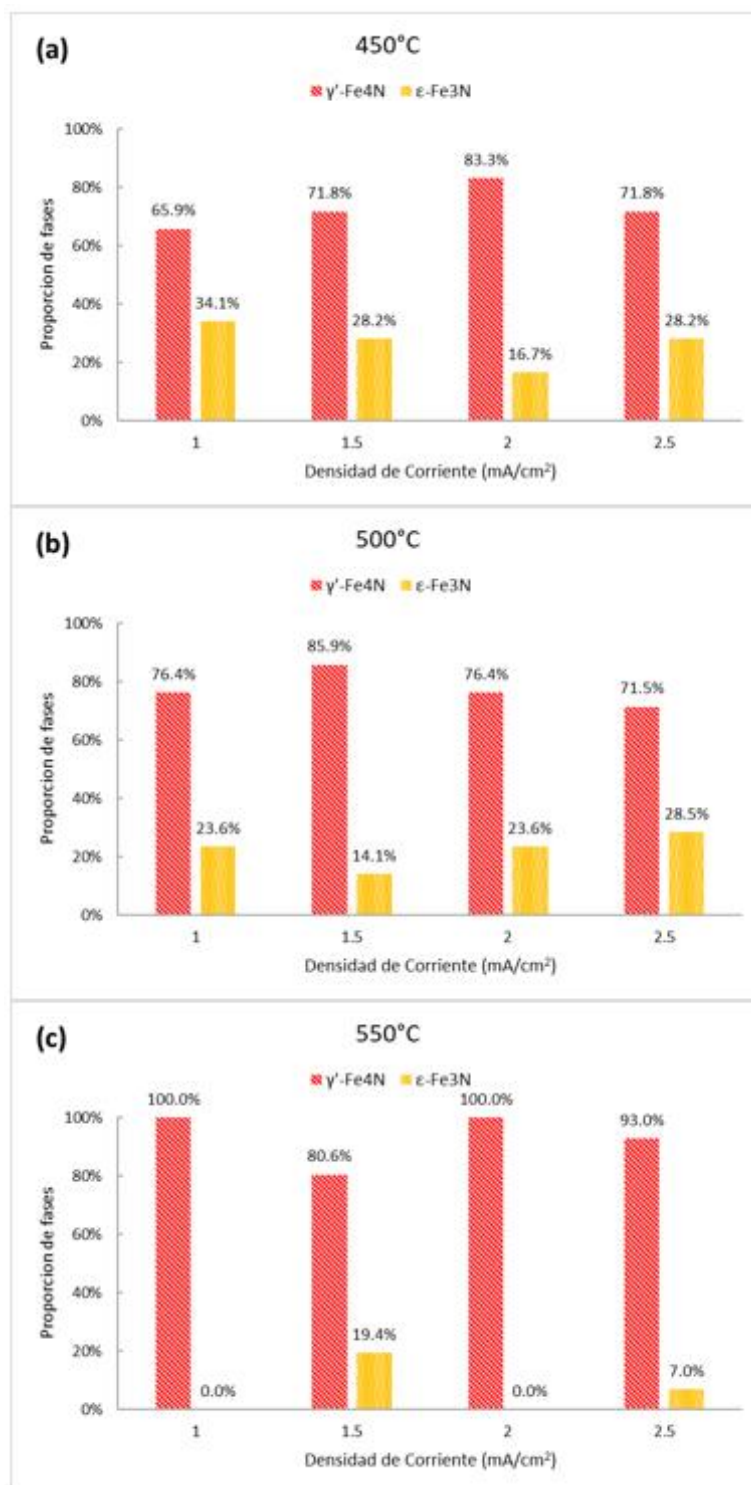


Fig. 5.10 Porcentaje (%) de contenido de fases obtenido en la zona compuesta como función de la densidad de corriente para cada una de las temperaturas de proceso (a) 450°C, (b) 500°C y (c) 550°C.

El siguiente comportamiento fue observado: en los experimentos realizados a 450 y 500°C la fase ϵ -Fe₃N se encuentra en todas las muestras en un rango del 14% hasta el 34%. En las mediciones realizadas en probetas tratadas a 550°C la fase γ' -Fe₄N es predominante encontrándose muestras con 100% de contenido en las probetas tratadas con densidades de corriente de 1 y 2 mA/cm² (T5 y T11).

No se observa una tendencia lineal de contenido de fases γ' -Fe₄N y ϵ -Fe₃N en relación con la densidad de corriente, pero si un comportamiento que podría relacionarse con alguna función.

A 450°C el contenido de ϵ -Fe₃N disminuye al incrementar la densidad de corriente de 1 hasta 2mA/cm² y parece incrementar nuevamente cuando la densidad de corriente se eleva a 2.5mA/cm².

A 500°C el porcentaje de la fase ϵ -Fe₃N disminuye al aumentarse la densidad de corriente de 1 a 1.5mA/cm², pero aumenta a partir de 1.5 hasta 2.5mA/cm². En las probetas tratadas a 550°C el contenido γ' -Fe₄N es prácticamente del 100% excepto para las muestras tratadas a 1.5 y 2.5mA/cm², donde para 1.5mA/cm² el contenido de ϵ -Fe₃N es mayor que en la probeta tratada con 2.5mA/cm². Las condiciones evaluadas en la experimentación del proceso de nitruración por plasma favorecieron la formación de la fase de del nitruro de hierro tipo γ' -Fe₄N.

5.2.4. Análisis térmico de fluidos dinámicos por computadora

Para la integración y funcionamiento adecuados de un motor diésel en un tractor agrícola es necesario cumplir con especificaciones y delimitaciones previamente establecidas por el fabricante. Una de estas especificaciones limita la temperatura del combustible, justo en la entrada a la bomba de inyección a valores por debajo de 85°C (Fig. 5.11).

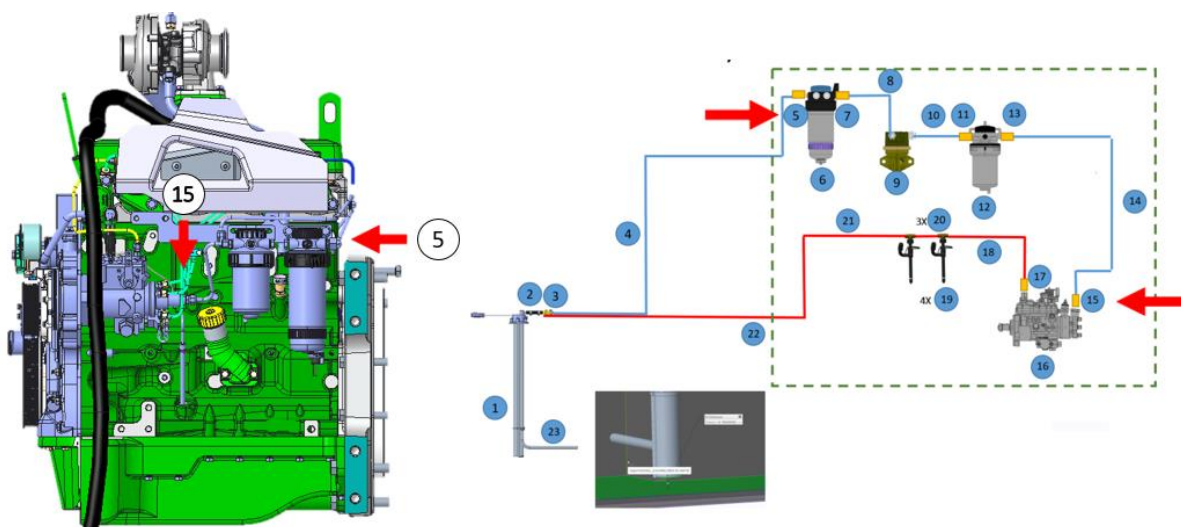


Fig. 5.11 Diagrama de sistema de combustible de un tractor agrícola, el punto 15 debe recibir combustible por debajo de los 85°C .

La lubricación del mecanismo interno de la bomba de inyección (FIP) se lleva a cabo por el diésel y el aumento de su temperatura lleva a la disminución de la viscosidad del diésel y por ende de su acción lubricante. Hoy existen casos de fallas en las bombas de

inyección de motores en tractores que elevan la temperatura del combustible hasta alrededor de 90°C.

El acero que es utilizado de forma específica en las líneas del tractor de estudio se ha identificado como AISI 1008, en conformidad con la norma ISO 8535-1 que describe los métodos y materiales que deben ser empleados para la fabricación de tuberías de alta presión para combustible.

Para esta investigación se plantea la alternativa de limitar la transferencia de calor que ocurre en el recorrido del combustible desde el tanque de almacenamiento hacia la FIP a través de la síntesis en la superficie del acero de los tubos, de un material de menor conductividad térmica que el acero, a través de un tratamiento de nitrurado iónico. En las imágenes de la Fig. 5.12 se puede observar la arquitectura del motor y las líneas conductoras de combustible en color azul.

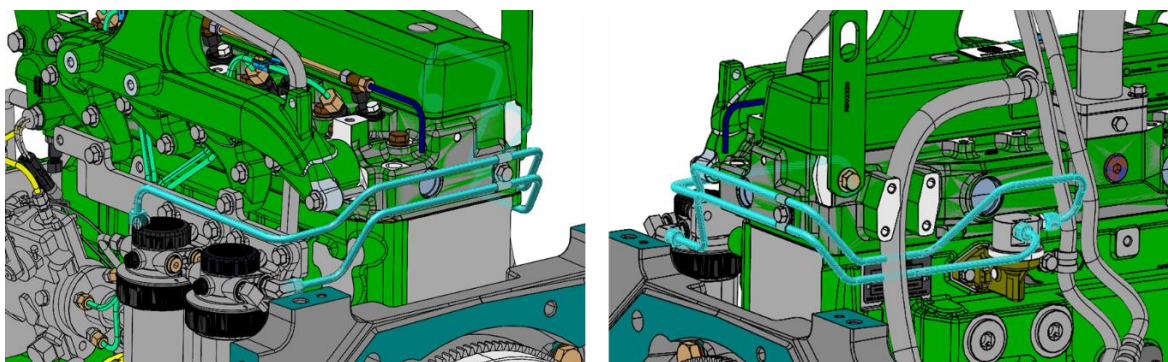


Fig. 5.12 Líneas conductoras de combustible fabricadas con acero AISI 1008 en conformidad con ISO 8535-1.

Las líneas en cuestión se encuentran localizadas en una zona de importante concentración de calor como puede observarse en la Fig. 5.13. Se han hecho diversas mediciones físicas en el vehículo operando en condiciones extremas de temperatura máxima aprobada por diseño y se ha identificado que el combustible aumenta su temperatura en su camino desde el tanque hasta la bomba de inyección. Los datos recolectados en las pruebas físicas arrojan que el aumento de temperatura de combustible desde la entrada al motor (punto 5 en la Fig. 5.11) hasta la bomba de inyección (punto 15 en la Fig. 5.11) es en promedio 8°C.

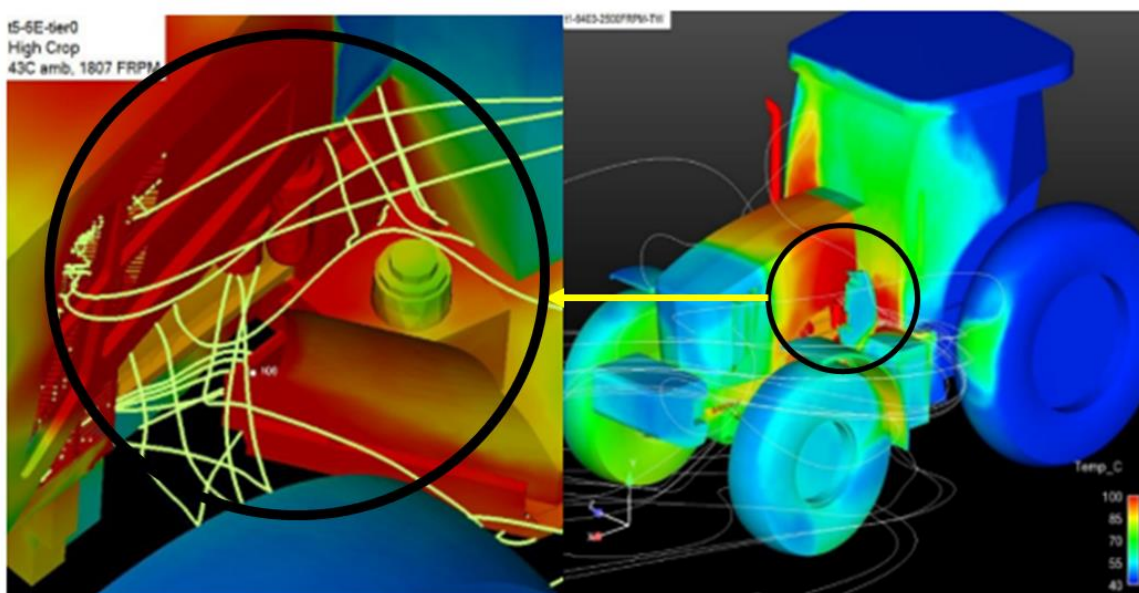


Fig. 5.13 Análisis de fluidos dinámico por computadora realizado en un tractor agrícola 6140E donde se muestra la zona de principal concentración de calor emitido por el motor.

Como parte de este trabajo se realizó un análisis térmico de fluidos dinámico por computadora (CFD) usando el programa ANSYS empleando modelos existentes de un tractor agrícola 6140E. No es la intención de este trabajo realizar la parametrización ni modelado del vehículo sino utilizar la información que incluye condiciones y parámetros de operación, flujos de calor y fluidos del vehículo en funcionamiento, geometría simplificada y materiales ya disponibles proporcionada por la compañía John Deere para evaluar el efecto que tendría una capa de nitruro sobre líneas de conducción de combustible de un motor diésel sobre el cambio en la temperatura del combustible.

La Tabla 5.4 contiene los resultados de diferencia de temperatura final (a la entrada de la bomba) comprando la temperatura del combustible en la línea de acero sin tratamiento contra cada uno de los escenarios mencionados.

Tabla 5 Diferencia de temperatura final del combustible de la línea de acero sin tratamiento contra líneas con (1) 6 μ m, (2) 9 μ m (3) 30 μ m y (4) 2.5mm de espesor de nitruro de hierro ϵ -Fe₃N.

Iteración	Espesor del nitruro	Diferencia de temperatura (°C)
(1)	6 μ m	0.5
(2)	9 μ m	- 0.6
(3)	30 μ m	3.3
(4)	2.5mm	12.6

Se pudo encontrar que los espesores de 6 y 9 μ m no tienen básicamente ningún efecto sobre la variación de temperatura en el combustible dentro de las líneas. Se registraron 0.5

y -0.6°C de diferencia de temperatura. Por el contrario, en las iteraciones con $30\mu\text{m}$ y 2.5mm de espesor de capa de nitruro de hierro se encontró que se tiene un efecto más significativo sobre la diferencia de temperatura del combustible a la entrada de la bomba, 3.3 y 12.6°C respectivamente pero se observó un fenómeno en el cual el calor es retenido dentro de las líneas, la capa de nitruro parece estar manteniendo el calor, esto puede explicarse debido a la cercanía de las líneas con el múltiple de escape que alcanza temperaturas superficiales cercanas a los 450°C como puede apreciarse en la Fig. 5.14

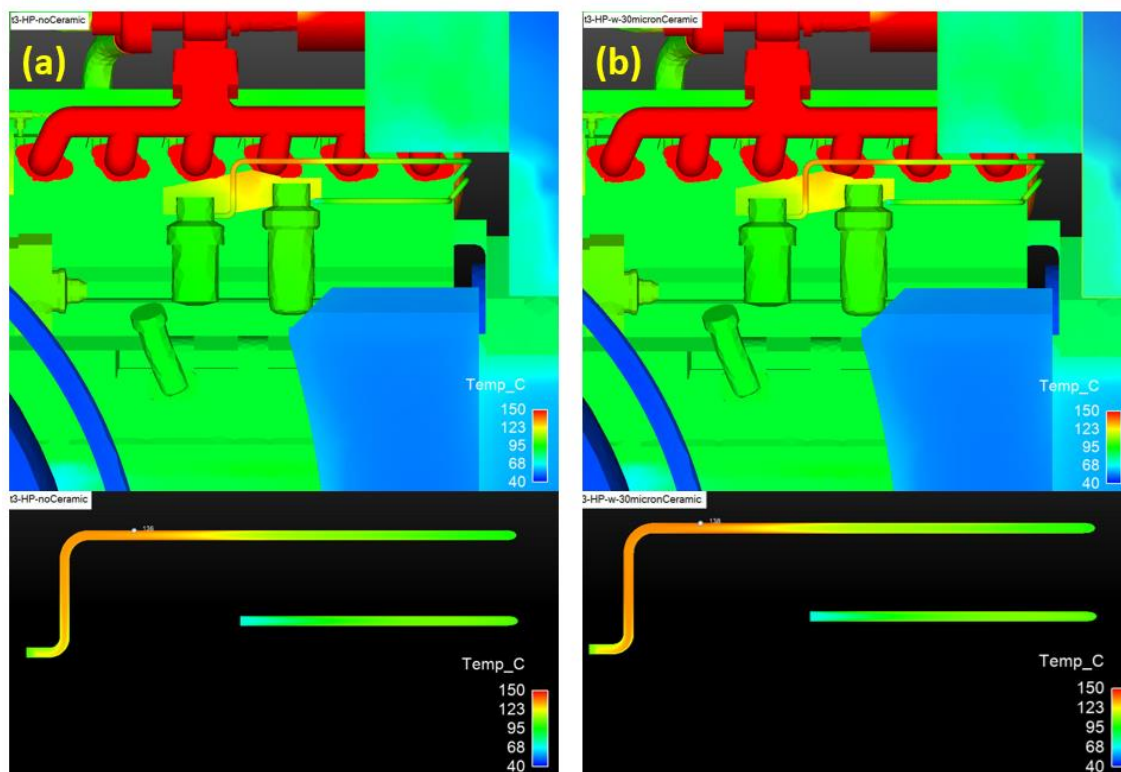


Fig. 5.14 Análisis de fluidos dinámico en las líneas de combustible del motor, en la parte de arriba se muestra el motor y sus componentes, en la parte de abajo solamente las líneas (a) sin tratamiento (b) con una capa de nitruro de hierro de $30\mu\text{m}$.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente trabajo se plantea el uso de un tratamiento de nitrurado iónico como una alternativa tecnológica para limitar el incremento de la temperatura del combustible en las líneas de conducción de un tractor agrícola industrial. La experimentación realizada, la caracterización de las muestras y el análisis de los resultados permiten concluir lo siguiente:

A 450°C el espesor de la capa de nitruro de hierro formada es delgada y va aumentando su espesor conforme aumenta la temperatura del tratamiento. El valor máximo de espesor de capa blanca se obtuvo en la probeta tratada a 550°C y 2.5mA/cm². Dicho tratamiento permitió obtener capas blancas con espesores en un rango de entre 8.54 y 11.75µm, y valores promedio de 9.87µm. Así mismo el espesor con valor mínimo se obtuvo en las probetas tratadas a 450°C y 2mA/cm², consiguiendo un rango de entre 2.06µ y 3.51µm, con valores promedio de 2.91µm. Mayores temperaturas favorecen la formación de capas blancas de mayor espesor.

La uniformidad de la capa blanca en las muestras nitruradas también fue analizada. La probeta que presenta mayor uniformidad en su espesor es la tratada a 500°C y 1.5mA/cm², mientras que la que mayor variación presentó en las mediciones realizadas en el espesor de la capa nitrurada es la tratada a 550°C y 2.5mA/cm², la misma con mayor valor de

espesor en promedio. El espesor de capa es menos uniforme conforme aumenta la densidad de corriente.

Aunque se encuentra predominancia de la fase γ' -Fe₄N en todas las probetas, se obtuvo la formación la fase ϵ -Fe₃N en todas las muestras tratadas a 450 y 500°C, esta se encuentra presente en un rango de porcentajes de entre 14 y 34%. La muestra con mayor porcentaje de esta fase es la tratada a 450°C y 1mA/cm². En las muestras tratadas a 550°C es predominante la presencia de la fase γ' -Fe₄N, se encontraron contenido de fase ϵ -Fe₃N hasta en un 0%. A temperaturas menores se favoreció la precipitación de la fase ϵ -Fe₃N. En cuanto a la influencia de la densidad de corriente en la formación de γ' -Fe₄N y ϵ -Fe₃N no se observa una tendencia lineal, pero si un comportamiento que podría relacionarse con alguna función.

Se observó la formación de pequeñas partículas aglomeradas en apariencia en la superficie de las muestras nitruradas, estas partículas se presentan mayormente dispersas y de menor tamaño en las muestras tratadas a 450°C mientras que en las muestras tratadas a 550°C las partículas aglomeradas se aprecian de mayor tamaño y en mayor densidad. Mayores temperaturas de tratamiento favorecen la formación de los aglomerados en la superficie y por consiguiente su aparente rugosidad.

Después de realizar el análisis de fluidos dinámico por computadora (CFD), se encontró que el espesor de capa de nitruro de hierro máximo obtenido con los experimentos realizados en este estudio de hasta 9 μ m no tiene el efecto en la temperatura buscado. El CFD demostró que se requiere un espesor cercano a los 30 μ m para tener una diferencia de

temperaturas significativa además de que la localización y ruteo de las líneas son un factor importante para el aumento de temperatura del combustible dentro de las líneas estudiadas. De acuerdo con la bibliografía consultada típicamente es posible obtener capas de nitruro por medio de nitruración por plasma de hasta $20\mu\text{m}$ (**K. G. Swift, 2013**).

Será necesario continuar con la evaluación del uso de distintas alternativas de diseño en conjunto con el tratamiento de modificación superficial de las líneas para alcanzar el objetivo buscado. Tales alternativas pueden involucrar la instalación de deflectores de calor o el cambio de ruteo de las líneas de combustible, para evitar zonas calientes y lograr el efecto de diferencias de temperaturas deseado.

Bibliografía

- Ana Paula de Andrade Manfridini, G. C. (2017). Structural characterization of plasma nitrided interstitial-free steel at different temperatures by SEM, XRD and Rietveld method. *Journal of Materials Research and Technology Volume 6*, 65-70.
- Antonio Jorge Abdalla, V. H.-S. (2010). Fatigue Life Changing in Rolled Carbon Steel after Plasma Thermochemical Treatments. *Procedia Engineering Volume 2*, 1653-1661.
- Bo Wang, S. S. (2015). Study on pressurized gas nitriding characteristics for steel 38CrMoAlA. *Surface and Coatings Technology*, 279, 60-64.
- C. Alves Jr., J. L. (2007). Effect of cooling rate on properties of plasma nitrided AISI 1010 steel. *Surface & Coatings technology 201*, 7556-7573.
- C. E. Pinedo, W. A. (2001). Surface hardening by plasma nitriding on high chromium alloy steel. *Journal of Materials Science Letters 20*, 147-149.
- C. Ruset, S. C. (2003). The influence of the sputtering process on the constitution of the compound layers obtained by plasma nitriding. *Surface & Coatings Technology 174-175*, 1201-1205.
- C.J. Copola, I. A. (2002). Influence of laser parameters on the nitriding of low carbon steel. *Applied Surface Science 197-198*, 896-903.
- Carroll E. Goering, A. C. (2008). *Engine and Tractor Power*. Estados Unidos de America: American Society of Agricultural Engineers.
- Castro, M. G. (1999). Tesis Doctoral Boración de Aceros. Madrid : Universidad Politecnica de Madrid.
- Chengming Li, Q. H. (2004). Carburizing of steel AISI 1010 by using a cathode arc plasma process. *Surface & Coatings Technology 187*, 1-5.
- Czerwinski, F. (2012). *Heat Treatment - Conventional and Novel Applications*. Canadá: IntechOpen.

- D.R. Irala, L. F. (2014). The effects of plasma nitriding pretreatment in steel substrates on the photocatalytic activity of TiO₂ films. *Surface & Coatings Technology* 240, 154-159.
- Davis, J. R. (2001). *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*. Estados Unidos: ASM International.
- Davis, J. R. (2002). *Surface Hardening of Steels: Understanding the basics*. Estados Unidos de America: ASM International.
- E. Rolinski, J. A. (200). Negative Effects of Reactive Sputtering in an Industrial Plasma Nitriding.
- Enver Atik, U. Y. (2003). The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels. *Tribology International* 36, 151-161.
- Ettelaei, S. R. (2019). Microstructure and wear properties of plasma nitrided low alloy steel tubes. *Materials research express Vol 6*, 2-14.
- F.Z. Benlahreche, E. N. (2017). Improvement of Surface Properties of Low Carbon Steel by Nitriding Treatment. . *Special issue of the 6th international Congress & Exhibition Vol 13*, 20-23.
- Guerra, W. M. (2019). Thermal conductivity of 2D nano-structured boron nitride (BN) and its composites with polymers. *Progress in Materials Science* 100, 170-186.
- H.A. Jehn, W. G. (1992). *Advanced Techniques for Surface Engineering*. Paises Bajos: Springer Netherlands.
- Hiroshi Naganuma, R. N. (2004). Magnetic and electrical properties of iron nitride films containing both amorphous matrices and nanocrystalline grains. *Science and Technology of Advanced Materials* 5, 101-106.
- Hosseing Aghajani, S. B. (2016). *Plasma Nitriding of Steels*. Alemania: Springer International Publishing.
- J. Ratajski, J. T. (2003). Development of Compound layer of Iron (Carbo)Nitrides during Nitriding of Steel. *Surface Engineering Vol 19*, 285-291.
- John Deere, P. S. (2021). *Engine Application Requirements*. Waterloo, Iowa: John Deere.

- K. G. Swift, J. D. (2013). *Manufacturing Process Selection Handbook*. Oxford: Elsevier Science.
- L.F. Zagonel, C. F. (2006). Influence of the process temperature on the steel microstructure and hardening in pulsed plasma nitriding. *Surface & Coating Technology* 201, 452-457.
- Linna Dai, S. X. (2018). Fabrication and electromagnetic properties of carbon-based iron nitride composite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 22-27.
- Mandal, S. (2014). *Steel Metallurgy*. New Delhi: McGraw Hill.
- Manoj Mathew, P. R. (2011). Optimization of process parameters of boro-carburized low carbon steel for tensile strength by Taquchi method with grey relational analysis. *Materials & Design* 32, 3637-3644.
- Martín Ortiz, A. C. (2020). Tratamientos termoquímicos. *Ingenio y Conciencia Boletín Científico de la Escuela Superior Ciudad Sahagún Publicación semestral*, 7, 17-31.
- Ozkan Ozdemir, S. S. (2007). Formation of chromium nitride layers on AISI 1010 steel by nitro-chromizing treatment. *Vacuum* 81, 567-570.
- Puértolas JA, R. R. (2010). *Tecnología de superficies en materiales*. Madrid: Editorial Síntesis.
- Pye, D. (2003). *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*. Estados Unidos de America: ASM International.
- Srivastava, A. K. (2006). *Engineering Principles of Agricultural Machines*. Estados Unidos de America: American Society of Agricultural Engineers.
- T.G.R. Clarke, A. d. (2005). In situ XRD measurements during plasma nitriding of a medium carbon steel. *Surface & Coatings Technology* 194, 283-289.
- Yukai Zhuang, X. S. (2021). The effect of nitrogen on the compressibility and conductivity of iron at high pressure. *Geoscience Frontiers*, 12, 983-989.
- Zhikuo Tao, S. L. (2018). Magnetic and transport properties of single-phase N-rich iron nitrides College of Electronic and Optical Engineering & College of Microelectronics. *School of Electronic Science and Engineering.*, 140-142.

1 Índice de Figuras.

Fig. 3.1 Tractor triciclo del siglo XX (Carroll E. Goering, 2008).	12
Fig. 3.2 Análisis dinámico de fluidos térmico por computadora realizado a un tractor de la serie 6000.	13
Fig. 3.3 Zona de alta concentración de calor obtenido por medio de CFD.	14
Fig. 3.4 Extracto del requerimiento de aplicación G6 – Máxima temperatura de entrada de combustible (John Deere, 2021).	15
Fig. 3.5. Esquema de clasificación general de los tratamientos termoquímicos (Castro, 1999).	18
Fig.3.6. Diagrama de equilibrio hierro-carbono. Los procesos de nitruración se llevan a cabo a temperaturas debajo de la línea A1 (Pye, 2003).	24
Fig. 3.7 Perfil de profundidad de dureza para tratamientos térmicos y termoquímicos seleccionados enfatizando diferencias en la dureza máxima y profundidad de penetración (Czerwinski, 2012).	25
Fig.3.8 Horno de nitruración por gas (Bo Wang, 2015).	27
Fig.3.9 Esquema de difusión intersticial durante el proceso de nitruración (Pye, 2003).	28
Fig.3.10 Principales tipos de hornos para nitruración por baño de sales (a) y (b) calentados desde el exterior, (c) y (d) calentados desde el interior (Pye, 2003).	30

- Fig. 3.11 Probetas durante proceso de nitruración iónica. 31
- Fig.3.12. Influencia de la presión en la descarga luminiscente. (a) Un tubo de vidrio sellado conteniendo un gas a presión atmosférica, temperatura y presión de 100kPa o 15psi conduce una corriente eléctrica. El gas brilla, pero no libera energía aprovechable. (b) A baja presión (0.013Pa o 2×10^{-6} psi) muy pocas moléculas del gas existen y colisionan poco frecuentemente liberando poca energía. La luminiscencia simula niebla. (c) a mayor presión (1.3 o 13 Pa) las moléculas de gas se mueven libremente e impactan con frecuencia liberando energía brillante (Pye, 2003). 33
- Fig. 3.13. Mecanismo de nitruración de descarga luminiscente (modelo de Koelbel). El perfil de voltaje en la parte superior. La caída de potencial es mayor cerca de la pieza de trabajo, es ahí donde los iones tienen la mayor energía cinética y donde el plasma brillara más intensamente (Hosseing Aghajani, 2016). 35
- Fig. 3.14. Esquema de un típico sistema de nitruración de plasma de corriente continua de pared fría (Pye, 2003). 36
- Fig. 3.15 Formación de capas en la nitruración (Pye, 2003). 38
- Fig. 3.16 Diagrama de equilibrio hierro-nitrógeno (Pye, 2003). 39
- Fig.3.17 Arreglo atómico de las estructuras cristalinas BCC (α) y FCC (γ) (Mandal, 2014). 44
- Fig. 3.18. Vistas transversales de la evolución de zonas nitruradas en función de la temperatura (a) muestra sin tratamiento (b) muestra tratada a 450°C (c) muestra tratada a 475°C (d) muestra tratada a 500°C (Ana Paula de Andrade Manfridini, 2017). 51

Fig. 3.19. Proporción de fases en la zona compuesta en función de la temperatura de nitrurado (Ana Paula de Andrade Manfridini, 2017).	52
Fig. 3.20. Dureza superficial en función del tiempo de nitrurado para muestras tratadas a 673 y 773K en H ₂ -50%N ₂ (Antonio Jorge Abdalla, 2010).	53
Fig.3.21 Esfuerzo de cedencia y resistencia a la tensión de diferentes tratamientos (Antonio Jorge Abdalla, 2010).	54
Fig. 3.22. Esfuerzo máximo en fatiga en función de números de ciclo hasta la falla (Antonio Jorge Abdalla, 2010).	55
Fig. 3.23. Perfil de micro dureza de un corte transversal de una muestra nitrurada con sustrato acero C15 (F.Z. Benlahreche, 2017).	56
Fig. 3.24. Sección de muestras nitruradas a 500°C y enfriadas (a) en el soporte del sustrato (b) en el fondo del horno (c) en un depósito de aceite (F.Z. Benlahreche, 2017).	57
Fig. 3.25. Espesor de capa de nitruro de cromo con tiempo de proceso de 1000°C (Ozkan Ozdemir, 2007).	58
Fig. 3.26. Dependencia del tiempo de proceso con del espesor de capa carburizada (Chengming, 2004).	59
Fig. 3.27. Dependencia de la corriente usada en el proceso con del espesor de capa carburizada (Chengming Li, 2004).	60
Fig. 3.28. Análisis DRX In situ para un proceso de nitruración por plasma con una mezcla de gases 76N ₂ - 24% H ₂ (rad. Cr-K α) (T.G.R. Clarke, 2005).	61
Fig. 3.29. Influencia de la composición de la mezcla de gases hidrogeno-nitrógeno en los perfiles de carbón nitrógeno (A) y constitución (B) de las	63

capas compuestas para acero C45. (a) 100% N₂; (b) 75% H₂ + 25% N₂; (c) 20% H₂ + 80% N₂ (C. Ruset, 2003).

Fig. 3.30. (a) Difracción de rayos X Bragg-Bretano de las muestras estudiadas. La temperatura de proceso está indicada. Las fases α (BCC), ϵ (HCP Fe₃N) y γ' (FCC, Fe₄N) están indicadas. (b) Difractogramas obtenidos por medio de GID de las muestras estudiadas muestra picos correspondientes a la superficie externa de la capa nitrurada (L. F. Zagonel, 2006). 64

Fig. 3.31 Espectro de DRX de muestras crecidas a (a) 100°C, (b) 200°C y (c) 300°. (d) estructuras cristalinas de ϵ -Fe₃N y γ'' -FeN. Fuente. Magnetic and transport properties of single-phase N-rich iron nitrides (Zhikuo Tao, 2018). 66

Fig. 3.32 Resistividad eléctrica en función de la temperatura de varios espesores de capas de nitruros de hierro (Hiroshi Naganuma, 2004). 67

Fig. 3.33 Conductividad térmica de Fe₂N con respecto de la presión. Los datos fueron calculados a partir de la conductividad eléctrica relativa usando la ley de Weidemann-Franz a 300K (Yukai Zhuang, 2021). 68

Fig. 3.34 Gráfica de la dependencia de la resistividad electrica en relación con la temperatura de dos muestras (a) ϵ -Fe₃N y (b) γ'' -FeN. Fuente. Magnetic and transport properties of single-phase N-rich iron nitrides (Zhikuo Tao, 2018). 69

Fig. 4.1 Diagrama de bloques de metodología. 73

Fig. 5.1 Espectro de difracción de rayos X de la muestra de acero AISI 1008 sin tratar. 80

- Fig. 5.2 Microestructura (a) transversal y (b) longitudinal de una muestra de acero AISI 1008 sin tratar en condición de recepción previo al nitrurado (Nital 5%). 81
- Fig. 5.3 Vistas superficiales obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras nitruradas a a) 450°C, b) 500°C y c) 550°C. 83
- Fig. 5.4 Porcentaje de nitrógeno en la capa nitrurada de las muestras nitruradas como una función de las condiciones de tratamiento. 86
- Fig. 5.5 Mapa elemental del elemento N en una sección transversal de una muestra nitrada. 87
- Fig. 5.6 Micrografía 200X de una muestra nitrurada (Nital 5%). 88
- Fig. 5.7. Espesor de capa blanca de nitruro de hierro formado en probetas de acero AISI 1008 como función de la densidad de corriente tratadas a 450°C, 500°C y 550°C. 90
- Fig. 5.8. Vistas transversales obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras nitruradas a temperaturas a) 450°C, b) 500°C y c) 550°C. 91
- Fig. 5.9. Espectro de difracción de rayos X de muestras de acero AISI 1008 nitruradas a temperaturas de proceso de (a) 450°C, (b) 500°C y (c) 500°C. 93
- Fig. 5.10. Porcentaje (%) de contenido de fases obtenido en la zona compuesta como función de la densidad de corriente para cada una de las temperaturas de proceso (a) 450°C, (b) 500°C y (c) 550°C. 95
- Fig. 5.11 Diagrama de sistema de combustible de un tractor agrícola, el punto 15 debe recibir combustible por debajo de los 85°C. 97

- Fig. 5.12 Líneas conductoras de combustible fabricadas con acero AISI 1008 en conformidad con ISO 8535-1. 98
- Fig. 5.13 Análisis de fluidos dinámico por computadora realizado en un tractor agrícola 6140E donde se muestra la zona de principal concentración de calor emitido por el motor. 99
- Fig. 5.14 Análisis de fluidos dinámico en las líneas de combustible del motor, en la parte de arriba se muestra el motor y sus componentes, en la parte de abajo solamente las líneas (a) sin tratamiento (b) con una capa de nitruro de hierro de 30 μ m. 101

Índice de Tablas.

Tabla 3.1. Características típicas de tratamientos de difusión (Davis, Surface Hardening of Steels: Understanding the basics, 2002)	20
Tabla 3.2. Composición de aceros típicamente usados para la nitruración. (Pye, 2003)	47
Tabla 3.3. Propiedades del acero AISI 1008	49
Tabla 3.4 Composición química de materiales investigados y tratamiento térmico realizado previo a la nitruración. (J. Ratajski, 2003)	65
Tabla 4.1. Composición química de acero AISI 1008	74
Tabla 4.2 Parámetros usados la experimentación de nitruración por plasma de acero AISI	75
Tabla 5.1 Composición química de la capa nitrurada de dos posiciones obtenida mediante MEB de las muestras nitruradas.	85
Tabla 5.2 Espesores de capa blanca medidos en las probetas de cada experimento realizado.	89
Tabla 5.3 Porcentaje de contenido de fases en la zona compuesta para cada una de las muestras T.	94
Tabla 5.4 Diferencia de temperatura final del combustible de la línea de acero sin tratamiento contra líneas con (1) 6 μ m, (2) 9 μ m (3) 30 μ m y (4) 2.5mm de espesor de nitruro de hierro ϵ -Fe ₃ N	100

Glosario

Acero. Material ferroso y una aleación. cuya composición consiste principalmente de hierro y carbono hasta en 2%.

Acero AISI 1008. Designación de los sistemas AISI y SAE del material UNS G10080.

Acero al bajo carbono. Tipo de acero con contenido de carbono típicamente entre 0.05 y 0.2%.

Ánodo. Electrodo cargado negativamente

Boruración. Tratamiento termoquímico mediante el cual se difunden átomos de boro en un material base para lograr superficies endurecidas

Capa blanca. También llamada zona compuesta es la capa mas superficial endurecida resultado de la nitruración.

Cátodo. Electrodo cargado positivamente

Cementación. Tratamiento termoquímico que consiste en la saturación de la superficie de aceros de bajo contenido de carbono con carbono

CFD. Análisis de fluidos dinámico por computadora (Computational Fluid Dynamics)

Coefficiente de conductividad térmica (k). Parámetro que expresa la cantidad de calor que un material puede transferir a través de dos superficies paralelas desde una zona de mayor temperatura hacia una de menor temperatura.

Conductividad térmica. Propiedad física de los materiales que mide su capacidad de transferir calor.

Corrosión. Proceso de deterioro mediante el cual un material busca su forma de mayor estabilidad o de menor energía interna a consecuencia de un

Desgaste. Perdida de material superficial debido a la interacción con la superficie de otro material

Difusión. Es el movimiento de los átomos en un fluido desde zonas donde la concentración es mayor a zonas donde la concentración es menor (soluto) hasta tener una solución homogénea.

DRX. Difracción de rayos X

Dureza. Oposición que ofrece un material ser penetrado o rayado por otro.

EDS. Espectroscopia de energía dispersiva.

Erosión catódica. Proceso mediante el cual átomos son desprendidos de la superficie como consecuencia del bombardeo de iones.

Fatiga. Proceso de daño que ocurre en materiales sometidos a cargas cíclicas.

Ferrita. α -Fe Estructura cristalina BCC presente en el acero por debajo de los 910°C

Lubricidad. Medida de reducción de la fricción o desgaste

MEB. Microscopía Electrónica de Barrido.

Nitruración iónica. Tratamiento termoquímico mediante el cual se difunden átomos de nitrógeno por medio de la utilización de plasma.

Nitruro de hierro. Compuesto de nitrógeno y hierro, tienen la característica de ser muy duros.

Tratamiento Termoquímico. Tratamientos térmicos que además de provocar modificaciones en la estructura del material base promueven cambios en su composición química.

Zona de difusión. Se encuentra debajo de la capa blanca o zona compuesta, es una zona que también fue endurecida y contiene pequeñas zonas con contenido de nitruros.