

Estudio de los estados iniciales durante el proceso de nitruración postdescarga

J. L. Bernal*, S. Rangel

Universidad Politécnica del Valle de México
Avenida Mexiquense s/n, C.P. 54910, Tultitlán, Estado de México

L. Béjar

UMSNH. Facultad de Ingeniería Mecánica
Edificio W, Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán. 58000. México

A. Medina

UMSNH. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas
Edificio U, Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán. 58000. México.
(Recibido: 29 de septiembre de 2009; Aceptado: 30 de abril de 2010)

El propósito de la presente investigación es estudiar los estados iniciales de la nitruración postdescarga, la nucleación y crecimiento de nitruros en muestras de Fe puro. Muestras de hierro puro (ARMCO) fueron nitruradas por periodos de tiempo cortos para desarrollar una estructura incipiente. Los productos obtenidos de la nitruración fueron caracterizados por Microscopia Óptica, Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de rayos X.

Descriptores: Nitruración, postdescarga, difusión

Keywords: Nitriding; Postdischarge; Diffusion

The aim of this research is to study initial stages of postdischarge nitriding, nucleation and growth of nitrides developed in iron (ARMCO) samples. Iron samples were nitrided for short periods to develop an incipient structure. Products obtained from the nitriding were examined by optical and scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction.

Keywords: Nitriding; Postdischarge; Diffusion

1. Introducción

En el proceso de nitruración postdescarga microondas, a diferencia del proceso de nitruración por gas amonio, donde el proceso de disociación de la molécula de NH_3 involucra una reacción catalítica en la superficie de la pieza de hierro, la excitación de la molécula nitrógeno se realiza por colisión entre un electrón y la molécula de N_2 generando las especies reactivas excitadas con niveles vibracionales menores a 45, descritos por la expresión: $N_2(X, v \leq 45)$ [1-3]. Diversos aceros y aleaciones han sido nitrurados exitosamente utilizando el proceso en postdescarga [4-8].

En particular, en el proceso de nitruración postdescarga, la producción de especies neutras activas y el transporte de masa hacia el sólido se encuentran relacionados a una cinética de reacción que conlleva a la precipitación muy rápida de nitruros en la superficie y posteriormente la formación de capas compactas [9-12]. La caracterización de estos sustratos es una tarea que tiene un interés científico, donde el juego de propiedades que se le confieren al producto depende en gran medida de las características de las capas. Es importante conocer las fases presentes, su morfología y los espesores de capa desarrollados en el sustrato, los cuales son controlados por las variables que intervienen en el proceso (descritas en el

procedimiento experimental). La formación de las capas compactas depende de las reacciones que tienen lugar entre la atmósfera y el sustrato, en particular de la producción de especies y características de la reacción [13]. La densidad de especies absorbidas determina la concentración de nitrógeno en la superficie y la formación de “fases iniciales” (estados iniciales) que precede al desarrollo de capas compactas en sustratos de hierro. Por consiguiente, es una tarea de interés para nosotros entender el proceso de formación de estas fases, a través del análisis de los productos obtenidos en los experimentos que conlleve posteriormente a la propuesta de un mecanismo de formación de fases.

2. Procedimiento experimental

Se desea desarrollar una estructura con una formación temprana de nitruros en la superficie, para lo cual se propone nitrurar muestras obtenidas de hierro ARMCO (25.4 mm de diámetro; Mn, 880 ppm; C y P, 220 ppm; S, 150 ppm). Los experimentos fueron desarrollados en un flujo de plasma en postdescarga generado por un reactor de microondas.

Antes de la nitruración, las muestras fueron pulidas a acabado espejo a $3 \mu\text{m}$ con pasta de diamante y limpiadas a fondo en un baño ultrasónico de acetona.

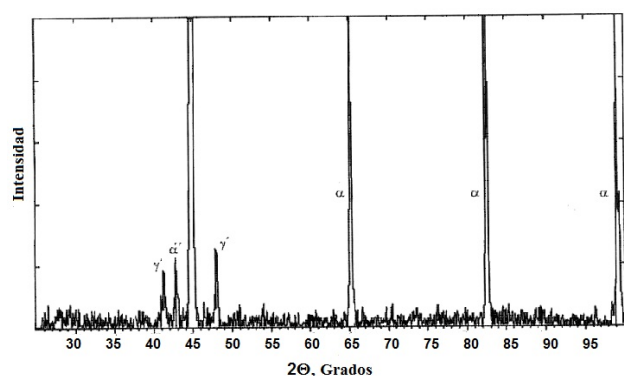
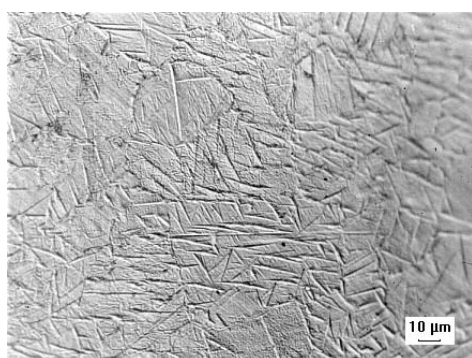
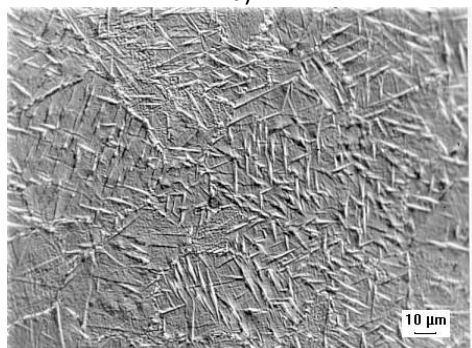


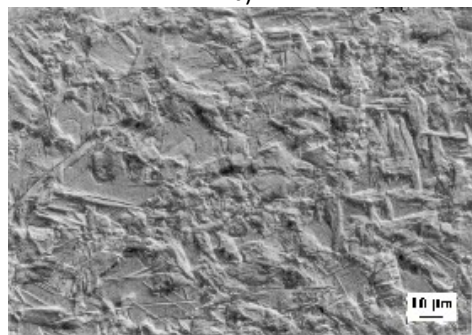
Figura 1. Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra nitrurada durante 180 s.



a)



b)



c)

Figure 2. Micrografías ópticas que muestran la evolución de la fase γ' - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ en la superficie.. (a) 5, (b) 25, (c) 180 s.

La secuencia general de los experimentos de nitruración comienza con la introducción de la muestra en un horno de resistencia tubular en el cual se calienta hasta una temperatura de 770 K en una atmósfera inerte de 80% vol. H_2 y 20% vol. Ar a una presión total de 800 Pa. La potencia aplicada y reflejada fue de 125 y 5 W, respectivamente, y la distancia del punto de descarga (punto de la salida de las especies) de 70 cm. Una vez estabilizada la temperatura de tratamiento, se ingresa la mezcla nitrurante de 80% vol. H_2 , 16% vol. Ar y 4% vol. N_2 a 850 Pa manteniéndola durante el periodo de tratamiento de la muestra. Los tiempos seleccionados de tratamiento fueron de 30, 60, 180 y 600 s.

Concluido el periodo de tratamiento, la mezcla se cambia por la proporción de gases inicial (de calentamiento) para evitar la oxidación en la muestra y, finalmente, ésta última se retira de la cámara para dejarla enfriar hasta temperatura ambiente. Diversos experimentos permitieron encontrar una proporción adecuada de la mezcla para obtener un potencial de nitruración lo suficientemente elevado para alcanzar el límite de solubilidad que precipita la fase γ' - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$.

3. Equipo utilizado para la caracterización microestructural

El análisis para determinar la morfología de los nitruros se realizó por microscopía óptica (MO) y por microscopía electrónica de barrido (MEB). La identificación de las fases se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX).

4. Caracterización de los productos

La Fig. 1 muestra los patrones de difracción de rayos X obtenidos del análisis de la muestra nitrurada por un periodo de 180 s. Podemos observar señales que identifican claramente la presencia de la fase γ' - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ en la superficie. También se aprecia la presencia de la fase meta-estable α'' , la cual precipita durante el enfriamiento. Y evidentemente se observan los picos correspondientes a la matriz de hierro o ferrita α , en mayor proporción.

Una vista general de la morfología de la fase γ' - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ por microscopía óptica (MO) se muestra en las figuras 2. (a-c). Las micrografías (a) corresponden a las muestras tratadas durante (a) 5, (b) 25 y (c) 180 s. Éstas permiten observar con mayor detalle la evolución de la microestructura en la superficie de la muestra en función del tiempo y bajo condiciones de tratamiento constante. La figura 2.a revela una estructura incipiente, provista de algunas agujas pequeñas en etapa temprana formadas principalmente en los límites de grano después de un periodo de 5 s.

Después de 25 s de tratamiento (Fig. 2.b), los nitruros han cubierto casi en su totalidad la superficie, a pesar de que no se observa una diferencia notable en su longitud con respecto a los tratados durante 5 s. Por otra parte, se

observa aún el crecimiento continuo del espesor de las agujas.

En la micrografía óptica de la muestra tratada durante 180 s exhibida en la figura 2.c, se observa la estructura con una superficie densamente poblada de nitruros, incluso es difícil denotar en ella los límites de grano cubiertos por las acículas de $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$. La coalescencia entre nitruros observada en el análisis por MO de las muestras tratadas durante períodos largos, denota una microestructura densamente desarrollada.

Podemos observar que el incremento en el período de tratamiento tiene influencia en la precipitación de nitruros, en la cantidad y engrosamiento de éstos. La precipitación de nitruros sigue un patrón de orientación preferencial. Sin embargo, podemos apreciar también, que no existe una diferencia notable en el largo de los nitruros para los diferentes períodos de tratamiento.

5. Conclusiones

Se han estudiado los estados iniciales durante la nitruración postdescarga en hierro. Una nucleación preferencial de nitruros ocurre a lo largo de las fronteras de grano evidenciando una difusión a lo largo de estas regiones. La mayoría de estos precipitados tiene una morfología acicular y se forman a lo largo de orientaciones cristalográficas específicas. El tamaño de las acículas no cambia apreciablemente con el tiempo y su cobertura en la superficie se da por formación continua de acículas y entrecruzamiento de las mismas.

Referencias

- [1]. A. Ricard, J.E. Oseguera-Peña, L. Falk, H. Michel, M. Gantois. Active Species in microwave post-discharge for steel surface nitriding, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **18**, 940 (1990).
- [2]. M.I. Helix, K.V. Vadyanathan, B.G. Streetman, H.B. Dietrich, P.K. Charterjee, *Thin Solid Films* **55**, 143 (1978).
- [3]. M. Moisan, J. Pelletier (Eds.), *Microwave Excited Plasmas, Plasma Technology*, 4, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [4]. L. Falk, J. Oseguera, A. Ricard, H. Michel, M. Gantois, *Mater. Sci. Eng. A* **139**, 132 (1991).
- [5]. T. Belmonte, T. Czerwicz, H. Michel, *Surf. Coat. Technol.* **142**, 306 (2001).
- [6]. Bockel, T. Belmonte, H. Michel, D. Ablitzer, *Surf. Coat. Technol.* **97**, 618 (1997).
- [7]. T. Belmonte, S. Bokel, H. Michel, D. Ablitzer, *Surf. Coat. Technol.* **112**, 5 (1999).
- [8]. J. Oseguera, O. Salas, U. Figueroa, *Surf. Coat. Technol.* **94**, 587 (1997).
- [9]. O. Salas, J. Oseguera, N. García, U. Figueroa, *J. Mater. Eng. Perform.* **10**, 649 (2001).
- [10]. J. L. Bernal, Ph. D. Thesis, ITESM-CEM, México, 2005
- [11]. U. Figueroa, M. Sc. Thesis, ITESM-CEM, México, 1995
- [12]. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa, E. Melendez. Growth Kinetics of Nitride Layers During Post-discharge Nitriding. *Surf. Coat. Technol.* **102**, 127 (1998).
- [13]. U. Figueroa, J. Oseguera, P.S. Schabes-Retchkiman, Growth kinetics of concomitant nitride layers in postdischarge conditions: modeling and experiment, *Surf. Coat. Technol.*, **728**, 86 (1996).