



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

**CENTRO UNIVERSITARIO UAEM VALLE DE MÉXICO**

***“Desarrollo de recubrimientos nano-estructurados a base de sales fundidas para aplicaciones en componentes y piezas industriales de alto rendimiento”***

**TESIS**

Que para obtener el Título de

**INGENIERO INDUSTRIAL**

Presenta

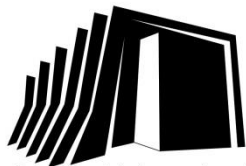
**C. CARLOS ALBERTO MOLINA ANTONIO**

**Asesor: Dr. Héctor Herrera Hernández**

(CU-UAEM Valle de México)

**Co-asesor: Dr. Gregorio Vargas Gutiérrez**

(CINVESTAV-IPN, Saltillo)



Centro Universitario  
UAEM Valle de México

**Atizapán de Zaragoza, Edo. De México Diciembre, 2015**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por el regalo de la vida que llego a mí, a través de mis padres, le doy gracias por todas y cada una de las bendiciones que ha traído a ella. Así como el permitirme llegar hasta esta etapa de mi preparación humana y profesional, donde tengo la satisfacción de poder cumplir un sueño y lograr una meta más.

Agradezco infinitamente a mis padres Doña Lucy y Don Juve, por todo su amor, consejos, enseñanzas, los valores que me han inculcado, por su comprensión, respeto, paciencia y esfuerzo que han hecho para educarme y por apoyarme incondicionalmente, guiándome a través de esta odisea llamada vida. También agradezco a mi hermana Nadia, por sus consejos, cariño y apoyo total en mis decisiones y en cada uno de los pasos que he dado hasta este punto de mi vida.

Por otro lado, agradezco al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, CINVESTAV-Salttilo, por el apoyo proporcionado durante la estancia de investigación (RESIDENCIA PROFESIONAL 2014) y en la realización del presente trabajo escrito.

Las muestras de acero endurecidas superficialmente por el proceso termoquímico de nitruración en sales de  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ , utilizadas para su investigación fueron desarrolladas en el CINVESTAV de salttilo a cargo del Dr. Gregorio Vargas Gutiérrez como resultado de un proyecto de investigación con la industria, además agradezco la valiosa participación de mi asesor el Dr. GVG durante la caracterización de la capa nitrurada por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos-X y Análisis químico por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), así como la interpretación de los resultados. Cabe mencionar que parte de estos resultados se presentaron en el XXX Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (CSMEQ 2015), llevado a cabo en la Ciudad de Boca del Río Veracruz del 7 al 12 de Junio del 2015 con el tema: **DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS NANO-ESTRUCTURADOS A BASE DE SALES FUNDIDAS RESISTENTES A LA CORROSIÓN PARA APLICACIONES EN COMPONENTES INDUSTRIALES.**

Al Dr. Héctor Herrera Hernández (Profesor-Investigador del CU UAEM Valle de México, responsable del área de electroquímica aplicada y corrosión de materiales) por su apoyo en las pruebas corrosión por impedancia electroquímica (EIS), así como el análisis e interpretación de los diagramas de impedancia. También agradezco al Dr.3H porque me ha guiado por el sendero de la Tecnología de los Materiales, Manufactura y Corrosión de Metales, además por su asesoría, comprensión y paciencia para que fuera posible la finalización de este manuscrito para así obtener el grado de Ingeniero Industrial de la UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO, y de manera muy especial que me haya brindado la confianza y el apoyo, para realizar mi estancia en CINVESTAV-Saltillo, donde viví una de las mejores experiencias, al conocer a personas que han marcado mi vida, como al DR. GREGORIO VARGAS GUTIERREZ.

Expreso mi agradecimiento a toda mi familia, amigos, y personas que he conocido a lo largo de mi camino, y que de una forma u otra me han enseñado y motivado a ser una mejor persona, a cumplir mis sueños y a seguir adelante.

Agradezco de manera muy especial a Patty y a los miembros del equipo de trabajo del Dr. Vargas (Chris, Rodolfo, Lupita, Luisa, William), por toda su ayuda, consejos, ideas, apoyo, conocimientos y un impulso siempre positivo hacia mi persona para no rendirme y cumplir mis metas.

Agradezco a todas las personas y compañeros, así como al personal del CINVESTAV-Saltillo por todo su apoyo, amistad, por brindarme las facilidades, por compartir sus conocimientos y experiencias que fueron parte muy importante para la realización de este trabajo, gracias a Teo, Felipe, y los encargados de los laboratorios.

# ÍNDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABLAS	xiv
<b>I.- INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>II.-FUNDAMENTO TEÓRICO</b>	
2.1 ACEROS GRADO HERRAMIENTA	3
2.1.1. Aceros grado herramienta para trabajo en frio	4
2.1.2. Acero D2	4
2.1.3. Tratamientos térmicos del acero D2	5
2.1.4. Aplicaciones del acero D2	6
2.1.5. Aceros grado herramienta para trabajo en caliente	7
2.1.6. Acero H-13	7
2.1.7. Tratamientos Térmicos del acero H-13	8
2.1.8. Aplicaciones típicas del acero H-13	9
<b>III.- ACERO 1045 (ACERO GRADO ESTRUCTURAL)</b>	<b>9</b>
3.1. Tratamientos térmicos del acero 1045	10
3.2. Aplicaciones del acero 1045	10
<b>IV.- MECANISMOS DE DIFUSIÓN</b>	
4.1. Difusión en los solidos	10
4.2. Difusión por vacancias	11
4.3. Difusión Intersticial	11
4.4. Energía de activación	12
4.5. Factores que afectan la difusión	12
<b>V.- TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS</b>	<b>13</b>
5.1. Nitruración	14
5.2. Diagrama Hierro-Nitrógeno (Fe-N)	16
5.2.1.- Nitruro Fe <sub>4</sub> N	17
5.2.2.- Nitruro Fe <sub>2</sub> N	17
5.2.3.- Nitruro Fe <sub>2</sub> N o Fe <sub>3</sub> N	17
5.3. Nitruración por el método de baño de sales de cianatos	18

5.4. Tipos de sales de nitruración	19
<b>VI.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>20</b>
6.1. Microscopía óptica	21
6.2. Espectrometría óptica por emisión de chispa o arco	22
6.3. Microscopía electrónica de barrido	23
6.4. Difracción de rayos X	24
6.5. Ensayos de micro dureza Vickers	26
<b>VII.- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA</b>	<b>28</b>
<b>VIII.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>31</b>
8.1 Diseño de experimentos	31
8.2. Diseño factorial 2k	31
8.3. Caracterización de los materiales	32
8.4. Tratamiento Térmico	38
8.5. Proceso de Nitruración	40
8.6. Caracterización de probetas nitrurados	42
<b>IX.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>44</b>
9.1. Espectrometría de emisión de chispa	44
9.2. Micrografías de acero D2	45
9.3. Probetas nitruradas de acero D2	47
9.4. Difractogramas del acero D2 nitrurado	48
9.5 Microscopia electrónica de barrido y EDS para el acero D2	51
9.6. Microscopia óptica del acero H13	75
9.7. Probetas nitruradas de acero H13	77
9.8. Difracción de rayos x	77
9.9. Microscopia electrónica de barrido y EDS para el acero H13	81
<b>X.- MICROSCOPIA DEL ACERO 1045</b>	<b>104</b>
10.1. Probetas nitruradas de acero 1045	106
10.2. Difractogramas del acero 1045	106
10.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDS para el acero 1045	110
10.4. Microdureza Vickers	131
10.5. Impedancia Electroquímica del acero D2	134
10.6. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero D2 nitrurado	137
10.7. Impedancia electroquímica del acero H13 nitrurado	139
10.8. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero H13 nitrurado	141
10.9. Impedancia electroquímica del acero 1045 nitrurado	143

<b>XI.- CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA PARA EL ACERO 1045 NITRURADO</b>	145
<b>XII.- CONCLUSIONES</b>	148
<b>XIII.- REFERENCIAS</b>	149
<b>XIV.- ANEXOS</b>	153

## RESUMEN

Los aceros grado herramienta y maquinaria son materiales comúnmente empleados en la manufactura de herramientas, partes para maquinaria y equipos, productos terminados para la construcción, además de elementos de trabajo que permiten realizar diversas actividades industriales en el que se requiere alta resistencia mecánica y durabilidad por los efectos de la corrosión. En este sentido, existen aceros comunes que son versátiles y sirven para diversos tipos de aplicaciones donde se busca intensificar su eficiencia de trabajo y tiempo de vida a través del estudio de su comportamiento mecánico cuando son sometidos a tratamientos térmicos y termoquímicos que resulten viables operativamente y puedan satisfacer los requerimientos exigidos por la industria.

Debido a esto, surge la necesidad de mejorar los materiales empleados cotidianamente en la industria metal mecánica, construcción, química, alimentos, entre otros, por lo que en este trabajo de investigación se estudiaron tres tipos de acero AISI D2 (grado herramienta para aplicación en frío), H13 (herramienta para uso a alta temperatura) y 1045 (grado estructural), los cuales fueron sometidos a tratamientos térmicos y termoquímicos de nitruración usando dos mezclas de sales:  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  para mejorar su resistencia al desgaste y a la corrosión. Además, se combinaron tratamientos térmicos de temple y revenido, los tiempos de nitruración variaron de 60-120 min y se utilizaron dos temperaturas 600 y 650°C.

Los productos obtenidos fueron caracterizados por microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), así como un análisis estructural por difracción de rayos-X (XRD) y pruebas de microdureza Vickers (Hv), para la evaluación de la resistencia a la corrosión se utilizaron técnicas de corriente directa DC (polarización anódica) y técnicas de corriente alterna AC como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). Los resultados encontrados indican que la aplicación adecuada de un tratamiento termoquímico a los aceros grado herramienta y estructural pueden incrementar notablemente la vida útil de las mismas. El mejor tiempo de nitruración resulto ser de 120 min, obteniéndose diferentes espesores de la capa nitrurada: 52  $\mu\text{m}$  en el acero D2, 44  $\mu\text{m}$  en el acero H13 y 21  $\mu\text{m}$  en el acero 1045. Los análisis de (XRD) realizados a los productos nitrurados, mostraron que fue posible generar compuestos endurecidos en la superficie de los materiales. Por otro lado el análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) mostró que algunas de las muestras

presentaban dos capas, una de óxido y una de nitrurado. En algunos casos los resultados de los análisis, arrojaron que no hubo generación de capa de nitrurado, lográndose solamente la formación de los siguientes compuestos: hematita, magnetita y cohenita, óxidos formados a alta temperatura. Por último las pruebas de corrosión indicaron que la capa de nitruración es funcional para reducir la velocidad de corrosión de los aceros industriales.

## ABSTRACT

Tool, machinery and structural steels are the type of Fe-C alloy, which is the material most used in the manufacture of tools, machine parts and equipment for the construction, in addition to work elements that allow various industrial activities in which high-strength and durability is required due to the corrosion and wear effects. In this sense, there are common steels that are useful for different manufacturing applications to improve their working efficiency and lifetime through the study of the mechanical behavior when they are subjected to a heat treatment and thermochemical process to be viable operationally and they can meet the requirements of the engineering industry.

For this reason, the need to improve the materials used daily in the engineering industry, construction, agriculture, chemical, food, among others, so in this research three types of AISI carbon steels (D2, cold work tooling, H13, hot work tooling and 1045 structural materials) were subjected to a heat treatment followed by a thermochemical nitriding process using two different salt mixtures:  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  or  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  in order to improve their wear resistance and corrosion protection. Additionally, two heat treatments such as quenching and tempering were combined for a better performance. Furthermore, the nitriding times used in this research varied from 60-120 min in terms of two temperatures 600 and 650 °C.

The nitrided products were structurally characterized by using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analysis (XRD), while the nitride hardness surface was determined by Vicker test (Hv). Additionally, the evaluation of corrosion resistance was performed by electrochemical techniques; anodic polarization-DC current and electrochemical impedance spectroscopy, EIS, AC current. The results indicate that the application of a suitable thermochemical treatment for a tool and structural steels can significantly increase the lifetime of the steel-materials. The best nitriding time was found to be 120 min, in which different thicknesses of the nitrided layer was obtained: 52  $\mu\text{m}$  in D2 steel, 44  $\mu\text{m}$  for H13 steel and 21  $\mu\text{m}$  in 1045 steel. The X-ray analysis of the nitrided products showed that it is possible to produce hard compounds on the surface of nitrided steels.

Furthermore, the SEM images showed that some steel samples are composed by two layers, an oxide layer followed by a nitride coating. In some cases the results of the analysis, showed that the nitrided layer is not observed on steels, an oxide compounds of hematite, magnetite and

cohenite were formed at high temperatures. Finally, the corrosion tests indicated that the nitriding layer is useful to decrease the corrosion rate providing corrosion resistance of the industrial steels.

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Mecanismo difusivo por medio de vacancias
- Figura 2.** Mecanismo de difusión intersticial
- Figura 3.** Técnicas de endurecimiento superficial por difusión.
- Figura 4.** Diagrama Fe-C
- Figura 5.** Diagrama Fe-C-Fe
- Figura 6.** Componentes del microscopio óptico
- Figura 7.** Esquema del proceso de espectrometría por emisión de chispa
- Figura 8.** Elementos de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)
- Figura 9.** Diagrama del espectro electromagnético
- Figura 10.** Esquema de difracción de rayos X
- Figura 11.** Identador piramidal para ensayos de dureza Vickers
- Figura 12.** Diagrama de polarización utilizado para el cálculo de la intensidad de corriente
- Figura 13.** Respuesta sinusoidal de un voltaje AC aplicado y una corriente resultante
- Figura 14.** Diagrama de Nyquist utilizado en el análisis de la técnica EIS.
- Figura 15.** Diagrama de equilibrio del  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
- Figura 16.** Diagrama de equilibrio de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ .
- Figura 17.** Microestructuras de un acero D2 (tomadas de ASM International)
- Figura 18.** a) Acero D2 sin T.T., b) Acero D2 con T.T. (Temple) y c) Acero D2 con T.T (Temple y revenido)
- Figura 19.** Muestras nitruradas de acero D2 con mezcla de sales  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , y  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$

- Figura 20.** Difractogramas 1-4 del acero D2 Nitruado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$
- Figura 21.** Difractogramas 5-8 del acero D2 nitruado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$
- Figura 22.** Difractogramas 9-12 de acero D2 nitruado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$
- Figura 23.** Difractogramas 13-16 de acero D2 nitruado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$
- Figura 24.** Acero D2 nitruado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP1-D2 y b) EXP2-D2
- Figura 25.** Mapeo elemental del EXP1-D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno, g) Silicio.
- Figura 26.** Mapeo elemental del EXP2-D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno, g) Silicio
- Figura 27.** Análisis EDS del acero D2 nitruado, a) EXP1-D2 Y b) EXP2-D2
- Figura 28.** Acero D2 nitruado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$  a) EXP3-D2 y b) EXP4-D2.
- Figura 29.** Mapeo elemental del EXP3-D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Níquel
- Figura 30.** Mapeo elemental del EXP4-D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno, g) Vanadio, h) Manganeso
- Figura 31.** Análisis EDS del acero D2 nitruado, a) EXP3-D2 y b) EXP4-D2
- Figura 32.** Acero D2 nitruado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP5-D2 y b) EXP6-D2.
- Figura 33.** Mapeo elemental del EXP5-D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Manganeso, g) Molibdeno, h) Silicio.
- Figura 34.** Mapeo elemental del EXP6-D2 donde: a) Área analizada; b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Manganeso, g) Molibdeno.
- Figura 35.** Análisis EDS del acero D2 nitruado, a) EXP5-D2 y b) EXP6-D2.
- Figura 36.** Acero D2 nitruado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP7-D2, b) EXP8-D2.

- Figura 37.** Mapeo elemental del EXP7–D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno
- Figura 38.** Mapeo elemental del EXP8–D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno.
- Figura 39.** Análisis EDS del acero D2 nitrurado, a) EXP7-D2 y b) EXP8-D2.
- Figura 40.** Acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , a) EXP9–D2 y b) EXP10-D2.
- Figura 41.** Mapeo elemental del EXP9–D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Níquel, g) Silicio.
- Figura 42.** Mapeo elemental del EXP10–D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Manganeso g) Vanadio.
- Figura 43.** Análisis EDS del acero D2 nitrurado, a) EXP9-D2 y b) EXP10-D2.
- Figura 44.** Acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , a) EXP11-D2 y b) EXP12-D2
- Figura 45.** Mapeo elemental del EXP11–D2 Área analizada a) Sección analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Silicio.
- Figura 46.** Mapeo elemental del EXP12–D2 donde: a) Sección analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Silicio.
- Figura 47.** Acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , a) EXP11–D2 y b) EXP12-D2
- Figura 48.** Acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , a) EXP13–D2 y b) EXP14-D2
- Figura 49.** Mapeo elemental del EXP3–D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno
- Figura 50.** Mapeo elemental del EXP3–D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno
- Figura 51.** Análisis EDS del acero D2 nitrurado, a) EXP13-D2 y b) EXP14-D2.
- Figura 52.** a) Acero H13 sin T.T, b) Acero H13 con T.T (Temple) (*extraídas de ASM Internacional*)

- Figura 53.** Tipos de microestructuras, a) Acero H13 sin T.T., b) Acero H13 con T.T. (Temple) y c) Acero H13 con T.T (Temple y revenido).
- Figura 54.** Muestras nitruradas de acero H13 con mezcla de sales  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (Izquierda), y  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  (Derecha).
- Figura 55.** Difractogramas de los experimentos 1-4 del acero H13 nitrurado.
- Figura 56.** Difractogramas de los experimentos 5-8 del acero H13 nitrurado.
- Figura 57.** Difractogramas de los experimentos 9-12 del acero H13 nitrurado.
- Figura 58.** Difractogramas de los experimentos 13-16 del acero H13 nitrurado.
- Figura 59.** Acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP1-H13 y b) EXP2 H13
- Figura 60.** Mapeo elemental del EXP1-H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno.
- Figura 61.** Mapeo elemental del EXP2-H13 donde: a) Sección analizada; b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Manganeso, g) Molibdeno, h) Vanadio.
- Figura 62.** Análisis EDS del acero H13 nitrurado, a) EXP1-H13 y b) EXP2-H13
- Figura 63.** Acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP3-H13 y b) EXP4-H13.
- Figura 64.** Mapeo elemental del EXP3-H13, a) Área analizada; b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno, g) Manganeso, h) Vanadio.
- Figura 65.** Mapeo elemental del EXP4-H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno, g) Manganeso, h) Vanadio.
- Figura 66.** Análisis EDS del acero D2 nitrurado, a) EXP3-H13 y b) EXP4-H13
- Figura 67.** Acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP5-H13 y b) EXP6-H13.

- Figura 68.** Mapeo elemental del EXP5–H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Vanadio.
- Figura 69.** Mapeo elemental del EXP6–H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Manganeso, g) Molibdeno.
- Figura 70.** Análisis EDS del acero H13 nitrurado, a) EXP5-H13 y b) EXP6-H13
- Figura 71.** Acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP7-H13 y b) EXP8-H13
- Figura 72.** Mapeo elemental del EXP7–H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Silicio, g) Vanadio.
- Figura 73.** Mapeo elemental del EXP8–H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Silicio, g) Vanadio.
- Figura 74.** Análisis EDS del acero H13 nitrurado, a) EXP7-H13 y b) EXP8-H13
- Figura 75.** Acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , a) EXP9–D2 y b) EXP10-D2.
- Figura 76.** Mapeo elemental del EXP9–H13 a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno, g) Silicio, h) Vanadio.
- Figura 77.** Mapeo elemental del EXP10–H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno, g) Silicio, h) Vanadio.
- Figura 78.** Análisis EDS del acero H13 nitrurado, a) EXP9-H13 y b) EXP10-H13
- Figura 79.** Acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , a) EXP11–H13 y b) EXP12-H13.
- Figura 80.** Mapeo elemental del EXP11–H13, a) Área analizada; b) Nitrógeno; c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Silicio, g) Vanadio.
- Figura 81.** Mapeo elemental de EXP12–H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Silicio, g) Vanadio.
- Figura 82.** Análisis EDS del acero H13 nitrurado, a) EXP11-H13 y b) EXP12-H13

- Figura 83.** Acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , a) EXP13–H13 y b) EXP14–H13.
- Figura 84.** Mapeo elemental del EXP13–H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Silicio, f) Manganeso, g) Vanadio.
- Figura 85.** Mapeo elemental del EXP14–H13, a) Área analizada; b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Silicio, f) Manganeso, g) Vanadio.
- Figura 86.** Análisis EDS del acero H13 nitrurado, a) EXP13-D2 y b) EXP14-D2
- Figura 87.** Tipos de microestructuras, a) Acero 1045 sin T.T, b) Acero 1045 con T.T (Temple) (*extraídas de ASM Internacional*)
- Figura 88.** a) Acero 1045 sin T.T., b) Acero 1045 con T.T. (Temple) y c) Acero 1045 con T.T. (Temple y revenido).
- Figura 89.** Muestras de acero 1045 nitruradas con mezcla de sales  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$  (Izquierda) y  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , (Derecha)
- Figura 90.** Difractogramas de los experimentos 1-4 del acero 1045 nitrurado
- Figura 91.** Difractogramas de los experimentos 5-8 del acero 1045 nitrurado
- Figura 92.** Difractogramas de los experimentos 9-12 del acero 1045 nitrurado
- Figura 93.** Difractogramas de los experimentos 13-16 del acero 1045 nitrurado
- Figura 94.** Acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP1-1045 y b) EXP2-1045.
- Figura 95.** Mapeo elemental de EXP1–1045, a) Área analizada; b) Nitrógeno; c) Oxígeno d) Hierro, e) Manganeso, f) Vanadio.
- Figura 96.** Mapeo elemental de EXP2–1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Hierro, e) Manganeso, f) Vanadio.
- Figura 97.** Análisis EDS del acero 1045 nitrurado, a) EXP1-1045 y b) EXP2-1045.

- Figura 98.** Acero1045 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP3-1045 y b) EXP4-1045
- Figura 99.** Mapeo elemental del EXP3–1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Manganeso, f) Silicio.
- Figura 100.** Mapeo elemental del EXP4–1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Manganeso, f) Silicio.
- Figura 101.** Análisis EDS del acero 1045 nitrurado, a) EXP3-1045 y b) EXP4-1045.
- Figura 102.** Acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP5–1045 y b) EXP6-1045
- Figura 103.** Mapeo elemental del EXP5–1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Silicio.
- Figura 104.** Mapeo elemental del EXP6–1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Silicio.
- Figura 105.** Análisis EDS del acero 1045 nitrurado, a) EXP5-1045 y b) EXP6-1045.
- Figura 106.** Acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP7-1045 y b) EXP8-1045
- Figura 107.** Mapeo elemental del EXP7-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Manganeso f) Silicio.
- Figura 108.** Mapeo elemental del EXP8-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Manganeso f) Silicio.
- Figura 110.** Acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , a) EXP9-1045 y b) EXP10-1045
- Figura 111.** Mapeo elemental del EXP9-1045 a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Hierro, e) Manganeso, f) Silicio.

- Figura 112.** Mapeo elemental del EXP10-1045 a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Hierro, e) Manganeso, f) Silicio
- Figura 113.** Análisis EDS del acero 1045 nitrurado, a) EXP9-1045 y b) EXP10-1045.
- Figura 114.** Acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , a) EXP11-1045 y b) EXP12-1045
- Figura 115.** Mapeo elemental del EXP11-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Hierro, e) Manganeso, f) Silicio.
- Figura 116.** Mapeo elemental del EXP12-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Manganeso, f) Silicio.
- Figura 117.** Análisis EDS del acero 1045 nitrurado, a) EXP11-D2 y b) EXP12-D2
- Figura 118.** Acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , a) EXP13-1045 y b) EXP14-1045
- Figura 119.** Mapeo elemental del EXP13-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Hierro, e) Manganeso, f) Vanadio g) Silicio
- Figura 120.** Mapeo elemental del EXP14-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Hierro, e) Manganeso, f) Vanadio g) Silicio.
- Figura 121.** Análisis EDS del acero 1045 nitrurado, a) EXP13-1045 y b) EXP14-D2.
- Figura 122.** Carburos de cromo del EXP8-D2, afectados por la difusión de nitrógeno
- Figura 123.** Diagramas de Nyquist para los acero (D2, H13 y 1045) sin tratamiento.
- Figura 124.** Diagramas de impedancia tipo Nyquist para el acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) experimentos 1-4, b) experimentos 5-8
- Figura 125.** Diagrama de impedancia-Nyquist para el acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , experimentos 9-12.
- Figura 126.** Curvas de polarización para el acero D2 nitrurado, a) y b) probetas nitruradas con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , c) y d) probetas nitruradas con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ .

- Figura 127.** Diagrama de impedancia-Nyquist para el acero H13 nitrurado con sales de NaCNO+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a) experimentos 1-4, y b) experimentos 5-8
- Figura 128.** Diagrama de impedancia-Nyquist para el acero H13 nitrurado con sales de NaNO<sub>3</sub>+KNO<sub>3</sub>, a) experimentos 9-12, b) experimentos 13 y 14
- Figura 129.** Curvas de polarización para el acero H13 nitrurado, a) y b) probetas nitruradas con sales de NaCNO+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, c) y d) probetas nitruradas con sales de NaNO<sub>3</sub>+KNO<sub>3</sub>.
- Figura 130.** Diagrama de impedancia-Nyquist para el acero 1045 nitrurado con sales de NaCNO+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a) experimentos 1-4, b) experimentos 5-8
- Figura 131.** Diagrama de impedancia-Nyquist para el acero 1045 nitrurado con sales de NaNO<sub>3</sub>+KNO<sub>3</sub>, a) experimentos 9-12, b) experimentos 13 y14
- Figura 132.** Curvas de polarización para el acero 1045 nitrurado, a) y b) probetas nitruradas con sales de NaCNO+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, b) y c) probetas nitruradas con sales de NaNO<sub>3</sub>+KNO<sub>3</sub>.

## ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1.** Clasificación de los aceros grado herramienta para trabajo en frío
- Tabla 2.** Composición química nominal del acero D2
- Tabla 3.** Normas de identificación Internacional del acero D2
- Tabla 4.** Parámetros de tratamiento térmico del acero D2
- Tabla 5.** Aplicaciones industriales del acero D2 en la industria aceros SISA
- Tabla 6.** Clasificación de aceros grado herramienta del grupo H
- Tabla 7.** Composición química típica del acero H13
- Tabla 8.** Normas equivalentes de identificación Internacional del acero H-13
- Tabla 9.** Parámetros de tratamiento térmico del acero H 13
- Tabla 10.** Composición química típica del acero 1045
- Tabla 11.** Normas equivalentes de identificación Internacional del acero 1045
- Tabla 12.** Tratamiento térmico del acero 1045
- Tabla 13.** Energía de activación y coeficiente de difusión del Nitrógeno
- Tabla 14.** Procesos y características de los métodos de difusión
- Tabla 15.** Diseño factorial  $2^4$  del acero D2
- Tabla 16.** Matriz factorial  $2^4$  del acero D2
- Tabla 17.** Diseño factorial  $2^4$  del acero H13
- Tabla 18.** Matriz factorial  $2^4$  del acero H13
- Tabla 19.** Diseño factorial  $2^4$  del acero 1045

- Tabla 20.** Matriz factorial  $2^4$  del acero 1045
- Tabla 21.** Parámetros de tratamiento térmico establecidos por la AISI
- Tabla 22.** Comparación de análisis de chispa con la norma AISI
- Tabla 23.** Cuantificación elemental EDS para EXP1-D2 y EXP2-D2
- Tabla 24.** Cuantificación elemental EDS para EXP3-D2 y EXP4-D2
- Tabla 25.** Cuantificación elemental EDS para carburos en EXP5-D2 y EXP6-D2
- Tabla 26.** Cuantificación elemental EDS para carburos en EXP7-D2 y EXP8-D2.
- Tabla 27.** Cuantificación elemental EDS para EXP9-D2 y EXP10-D2
- Tabla 28.** Análisis EDS del acero D2 nitrurado, para EXP11-D2 y EXP12-D2
- Tabla 29.** Análisis EDS del acero D2 nitrurado para EXP13-D2 y EXP14-D2
- Tabla 30.** Probetas de acero D2 nitruradas (mejores resultados)
- Tabla 31.** Cuantificación elemental EDS para EXP1-H13 y EXP2-H13
- Tabla 32.** Cuantificación elemental EDS para EXP3-H13 y EXP4-H13
- Tabla 33.** Cuantificación Elemental EDS para EXP5-H13 y EXP6-H13
- Tabla 34.** Cuantificación elemental EDS para EXP7-H13 y EXP8-H13
- Tabla 35.** Cuantificación elemental EDS para EXP9-H13 y EXP10-H13
- Tabla 36.** Cuantificación elemental EDS para EXP11-H13 Y EXP12-H13
- Tabla 37.** Cuantificación elemental EDS para EXP13-H13 Y EXP14-H13
- Tabla 38.** Probetas de acero H13 nitruradas (mejores resultados)
- Tabla 39.** Cuantificación elemental EDS para EXP1-1045 y EXP2-1045

- Tabla 40.** Cuantificación elemental EDS para EXP3-1045 y EXP4-1045
- Tabla 41.** Cuantificación elemental EDS para EXP5-1045 y EXP6-1045
- Tabla 42.** Cuantificación elemental EDS para EXP7-1045 y EXP8-1045
- Tabla 43.** Cuantificación elemental EDS para EXP9-1045 y EXP10-1045
- Tabla 44.** Cuantificación elemental EDS para EXP11-1045 y EXP12-1045
- Tabla 45.** Cuantificación elemental EDS para EXP13-1045 y EXP14-1045
- Tabla 46.** Probetas de acero 1045 nitruradas (mejores resultados)
- Tabla 47.** Dureza Vickers de las probetas nitruradas de acero D2, H13 y 1045
- Tabla 48.** Dureza Vickers medida en los carburos de cromo del acero D2
- Tabla 49.** Impedancia electroquímica vs Espesor y sales de nitruración

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

### SIMBOLOS

C Carbono

Fe Hierro

N Nitrógeno

Si Silicio

Mn Manganeso

Cr Cromo

Mo Molibdeno

W Tungsteno

V Vanadio

S Azufre

P Fosforo

Mg Magnesio

Zn Zinc

NaCNO Cianato de sodio

KCNO Cianato de potasio

NaNO<sub>3</sub> Nitrato de sodio

KNO<sub>3</sub> Nitrato de potasio

KCN Cianuro de sodio

NaCN Cianuro de sodio

NaCl Cloruro de sodio

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ácido sulfúrico

°C Grados Centígrados

$\alpha$  Fase ferrítica del acero

$\alpha$  Fase ferrita nitrogenada (0.26 – 0.28%N)

$\gamma$  Fase austenítica del acero

$\Upsilon$  Fase austenita nitrogenada (2.8%N)

$\gamma'$	Fase austenita nitrogenada (5 - 5.7%N)
$\epsilon$	Solución sólida intersticial (4.5 %N)
Hv	Dureza Vickers
$^{\circ}\text{C}$	Grados Centígrados
Q	Energía de activación [cal/mol]
R	Constante de los gases ideales
T	Temperatura [ $^{\circ}\text{K}$ , $^{\circ}\text{C}$ ]
$D_0$	Constante de difusión para cada sistema [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
Fe-N	Sistema Hierro-Nitrógeno
$\lambda$	Longitud de onda
D	Distancia interplanar ( $\text{\AA}$ )
$\theta$	Ángulo entre el haz incidente
n	Orden de difracción
P	Carga aplicada (Kgf o N)
D	Diagonal promedio de la huella
$\alpha$	Ángulo entre caras del indentador ( $^{\circ}$ )
E	Potencial de corrosión
$\phi$	Ángulo de desfase
R	Resistencia
C	Capacitancia
L	Inductancia
$2^k$	Diseño Factorial
k	Número de factores
$T_{t1}$	Temperatura de nitruración a $600^{\circ}\text{C}$
$T_{t2}$	Temperatura de nitruración a $650^{\circ}\text{C}$
WE	Electrodo de trabajo (Working Electrode)
RE	Electrodo de referencia (Reference Electrode)
CE	Contra electrodo (Counter Electrode)
$Z_{\text{real}}$	Impedancia real
$Z_{\text{imaginaria}}$	Impedancia imaginaria

Hz	Frecuencia
mV	Milivolts
mV/s	Milivolts por segundo
wt%	Porcentaje en peso elemental

## ABREVIATURAS

AISI	Instituto Americano del hierro y el acero
D2	Acero para trabajo en frio y alto contenido de cromo
H13	Acero para trabajo en caliente y alto contenido de cromo
1045	Acero grado estructural
PVD	Deposición Física de Vapor
CVD	Deposición Química de Vapor
ASTM	Sociedad Americana para la Prueba de Materiales
DIN	Instituto Alemán de Normalización
AISI	Instituto Americano del Hierro y el Acero
BS	Estándares Británicos
JIS	Estándares Japoneses Industriales
PET	Tereftalato de Polietileno
HRC	Dureza Rockwell
Min	Minutos
BCC	Cúbico centrado en el cuerpo
FCC	Cúbico centrado en las caras
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido
MO	Microscopía óptica
OES	Espectrometría por emisión de chispa
XRD	Difracción de rayos X
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
nm	Nanómetro

T.T.	Tratamiento térmico
T+R	Temple + Revenido
AC	Corriente alterna
DC	Corriente directa
EDS	Espectrometría de Energía Dispersiva
P/M	Metalurgia de polvos
ICDD	Centro Internacional de datos de Difracción

## INTERÉS DE LA INVESTIGACIÓN

Desarrollar tratamientos superficiales resistentes al desgaste y a la corrosión en un acero AISI D2, H13 y 1045 mediante el proceso de nitruración con sales de cianatos con el fin de mejorar el desempeño de herramientas. A partir de pruebas experimentales se estudiará el efecto de los tratamientos térmicos en función de la temperatura y del tiempo de nitruración. Además se evaluarán las propiedades electroquímicas en soluciones salinas aciduladas ( $H_2SO_4+NaCl$ ) empleando la técnica de impedancia electroquímica EIS y polarización Tafel.

## JUSTIFICACIÓN

El continuo y exponencial aumento de la demanda de los aceros grado herramienta con mejor desempeño, han generado un gran interés en sectores industriales con grandes oportunidades de desarrollo como: construcción, metal-mecánica, química, petroquímica, textil, agrícola, automotriz, siderometalúrgico y la incursión en la explotación de energías renovables.

Los aceros grado herramienta para poder desempeñarse exitosamente en la industria deben ser resistentes al desgaste, tenaces a la fractura, y resistentes contra la corrosión, para cumplir con estos requerimientos los aceros son sometidos a tratamientos térmicos y termoquímicos para formar una capa más dura que el sustrato, además de actuar como barrera contra la corrosión. Por lo que, en el presente trabajo de investigación se emplea un tratamiento termoquímico como el nitrurado en sales fundidas para incrementar el desempeño y la vida útil de los aceros AISI D2, H13 y 1045 durante su servicio de trabajo.

El tratamiento de nitruración es realizado a temperaturas relativamente bajas ( $500-600^{\circ}C$ ), proporcionando nitrógeno en la superficie del acero a través de un proceso difusivo consiguiéndose durezas elevadas. Se aplica normalmente en piezas de acero templado y revenido para lograr un endurecimiento microestructural y un núcleo resistente, capaz de soportar las cargas externas a las que está sometido.

Existen varios métodos de nitruración, entre los cuales se encuentra: el nitrurado gaseoso, baño de sales fundidas, *Chemical Vapor Deposition* (CVD), *Plasma Vapor Deposition* (PVD), siendo estos dos últimos los de mayor costo, por el nivel de inversión requerida.

Dado este interés, surge la necesidad de realizar una investigación científica sobre la factibilidad de la nitruración de los aceros herramienta AISI D2, H13 y 1045 en baños de sales fundidas de cianatos, que permitan el desarrollo de nuevos productos con alta resistencia al desgaste que requieran bajos niveles de inversión y bajos costos de manufactura, al mismo tiempo que se reduzcan las emisiones dañinas al medio ambiente.

## **HIPÓTESIS**

Mediante la aplicación de tratamientos termoquímicos de nitruración en baños de sales fundidas de cianatos, se obtendrá un incremento en la resistencia al desgaste de los aceros grado herramienta D2, H13 y de un acero al carbono tipo 1045.

## **OBJETIVOS**

**Objetivo General:** Mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión de los aceros AISI D2, H13 y 1045 mediante la nitruración en baños de sales de cianatos.

### **Objetivos específicos**

- Nitrurar probetas de acero AISI D2, H13 y 1045 con y sin tratamiento térmico de temple-revenido mediante tratamientos termoquímicos en baños de sales fundidas de cianatos.
- Caracterizar micro-estructuralmente los aceros AISI D2, H13 y 1045 antes y después de haber sido sometidos a tratamientos termoquímicos de nitruración.
- Obtener y analizar la microestructura de los aceros AISI D2, H13 y 1045 nitrurados, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Determinar la dureza superficial de las muestras de acero AISI D2, H13 y 1045 nitruradas y no nitruradas.

- Analizar la superficie de los aceros AISI D2, H13 y 1045 nitrurados mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD).
- Evaluar las propiedades electroquímicas en soluciones salinas aciduladas de  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}$  empleando la técnica de impedancia electroquímica EIS y Tafel de los aceros AISI D2, H13 Y 1045 antes y después de haber sido sometidos a tratamientos termoquímicos de nitruración.

# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

Existen varios tipos de materiales que son empleados cotidianamente dentro de los sectores más demandados de la industria, un claro ejemplo de estos productos, son la amplia gama de aceros con diferentes contenidos de carbono (C) y altos contenidos de cromo (Cr) que circulan en el mercado, entre los más comúnmente utilizados, se encuentran el acero D2 y H13 mejor conocidos como aceros grado herramienta para trabajo en frío y en caliente respectivamente. El acero 1045 es utilizado para la fabricación de maquinaria industrial y materiales de construcción, siendo uno de los aceros de mayor consumo a nivel mundial, debido a sus propiedades mecánicas y amplia gama de aplicaciones.

Los aceros grado herramienta son aleaciones comúnmente usadas para la manufactura de herramientas de corte, planchas de barrenado y matrices de extrusión etc. Así mismo los aceros grado maquinaria son aleaciones empleadas para distintas aplicaciones industriales como bielas, cigüeñales y barretas etc. Además ambos son capaces de responder a diferentes tratamientos térmicos y termoquímicos, con los cuales se pueden obtener mejores propiedades superficiales a través de la transformación y difusión de ciertos elementos que incrementarán su tiempo de vida y eficiencia operacional, cuando son expuestos a esfuerzos derivados del uso industrial y su degradación por la continua exposición al medio ambiente.

El diseño y manufactura de los aceros, está basado en el contenido de elementos formadores de carburos como Cromo (Cr), Molibdeno (Mo), Tungsteno o Wolframio (W), y Vanadio (V), estos elementos junto con el carbono proporcionan al acero las propiedades y características necesarias para cumplir con los requerimientos de las operaciones industriales, por esta razón se ha buscado desarrollar técnicas o tratamientos, que permitan mejorar su resistencia mecánica al desgaste y a la corrosión; entre estos tratamientos se encuentra la nitruración.

Existen diferentes tipos de nitruración como la nitruración iónica o por método de plasma, las cuales emplean alta tecnología como reactores de nitruración y sistemas computarizados de control de variables que aumentan su costo operativo y de mantenimiento. La nitruración gaseosa se realiza a base de sales fundidas de cianuro, las cuales utilizan temperaturas elevadas

y estrictos controles de seguridad interna y ambiental, ya que su manejo es complicado y cuidadoso debido a su alto grado de toxicidad provocado por ion cianuro, además de la producción y emisión de residuos contaminantes al medio ambiente.

Algunas de las ventajas de aplicar nitruración por sales fundidas, es la facilidad de controlar la composición química tratamiento, la temperatura y el tiempo del mismo, así como la reducción de costos del tratamiento, materias primas, equipos, seguridad del proceso y la cantidad de energía empleada.

Por lo tanto en el presente trabajo se muestra como a través de un tratamiento termoquímico es posible desarrollar un recubrimiento superficial capaz de incrementar la resistencia al desgaste, aumentar la dureza superficial, así como mejorar la resistencia a la corrosión de tres tipos de aceros comúnmente empleados en la industria de la manufactura.

# CAPÍTULO II

## 2.1. ACEROS GRADO HERRAMIENTA

Los aceros grado herramienta son un tipo especial de aceros utilizados para dar forma, cortar o conformar un material, introduciéndolo en un componente adaptado para producir una pieza, así como maquinar una gran gama de metales y aleaciones que han sido diseñadas para alcanzar una alta dureza y durabilidad para soportar severas condiciones de servicio [1,2]. Este tipo de aceros surgió debido a la búsqueda de nuevos productos con mejores propiedades físico-químicas y mecanismos para cumplir con los requisitos de la industria. Es por esto que los aceros grado herramienta son fabricados mediante distintas técnicas, entre ellas: el forjado, fundición de precisión y la técnica de metalurgia de polvos (P/M), esta última provee un tamaño y distribución de carburos más uniforme en grandes secciones, además de composiciones especiales que en algunos casos son difíciles o imposibles de hacer mediante la técnica de fusión y colada convencional [3].

La demanda constante de estos aceros, ha generado el desarrollo de nuevas y complejas aleaciones con alto contenido de elementos como: aluminio, tungsteno, molibdeno, vanadio, manganeso y cromo, que mejoran las propiedades mecánicas [4]. Uno de los factores que originó el surgimiento de los aceros grado herramienta, fue la necesidad de satisfacer el incremento de aplicaciones relacionadas con distintos sectores industriales como el siderúrgico, automotriz, navegación, aeronáutico etc., donde se requiere mejorar la calidad y la eficiencia de estos aceros cuando se someten a condiciones de trabajo a bajas o altas temperaturas [2].

La generación de nuevos conocimientos mediante la investigación científica, han producido avances en las áreas de manufactura, innovación, creación y aplicación de tecnología, lo cual permite diseñar y desarrollar aceros grado herramienta con aplicaciones específicas.

**2.1.1. Aceros grado herramienta para trabajo en frío** Todos los aceros grado herramienta, han sido clasificados en grupos característicos ligados a sus propiedades, composición química y a las condiciones operativas. Los aceros incluidos en estos tres grupos, tienen un alto contenido de carbono que le confieren alta dureza y alta resistencia al desgaste, y difieren entre ellos por su contenido de elementos de aleación, lo cual afecta la templabilidad y la distribución de carburos incorporados en la microestructura [2]. En la Tabla 1, se observa la clasificación y simbología de los aceros para trabajo en frío.

**Tabla 1. Clasificación de los aceros grado herramienta para trabajo en frío [5].**

GRUPO	MEDIO DE TEMPLE	IDENTIFICACIÓN
Aceros grado herramienta para trabajo en frío	Aceite	O
Aceros grado Herramienta de aleación media	Aire	A
Aceros para trabajo en frío y alto contenido de cromo	Aceite Agua Aire	D

**2.1.2. Acero D2.** Es un tipo de acero ledeburítico al 12% de Cr, aleado con vanadio, manganeso y molibdeno, en la Tabla 2 se muestra la composición química elemental de este material. Este acero posee alta tenacidad y resistencia al desgaste, excelente desempeño al corte, óptima templabilidad y estabilidad dimensional también son aptos para tratamiento de nitruración o aplicación de recubrimiento mediante la técnica *Plasma Vapor Deposition* por sus siglas en inglés (PVD), baños de sales fundidas, entre otras [6]. Los aceros D2 son considerados de trabajo en frío, donde la temperatura de operación del herramental no sobrepasa los 300 °C. Este tipo de materiales están expuestos a grandes esfuerzos y requieren de una alta resistencia contra el impacto y doblado [7].

Los aceros D2 se distinguen por presentar las siguientes características:

- Alta resistencia al desgaste (Alta dureza al rojo)
- Alta resistencia a la compresión
- Buenas propiedades de temple tanto en núcleo como en superficie
- Excelente estabilidad en el temple
- Buena resistencia al revenido
- Dureza Típica en el rango de 58-66 HRc

**Tabla 2. Composición química nominal del acero D2 [7].**

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
wt %	1.55	0.3	0.4	11.8	0.8	0.8

La cantidad de los elementos de aleación utilizados para la fabricación de este tipo de aceros, le confieren propiedades mecánicas y anticorrosivas que les permiten ser utilizados dentro de los sectores industriales más importantes del mundo. En general, los aceros son regulados y manufacturados conforme a las normas de aplicación establecidas en los países con mayor nivel de producción de acero en el mundo. En la Tabla 3, se muestran las normas de identificación y aplicación en cuatro de los países de mayor producción mundial de acero

**Tabla 3. Normas equivalentes de identificación Internacional del acero D2 [7].**

ALEMANIA	GRAN BRETAÑA	USA	JAPÓN
DIN X155CrVMo12-1	BS 4659: BD2	AISI D2	JIS G 4404 SKD 11

### 2.1.3. Tratamientos térmicos del acero D2.

Para lograr obtener las propiedades específicas del acero D2, es necesario someterlo a tratamientos térmicos y modificar su microestructura, a través de la transformación de sus fases de cristalización, obteniendo así las propiedades adecuadas. El tratamiento térmico del acero D2 consiste en tres etapas: 1) calentar el acero hasta alcanzar el punto eutéctico y mantenerlo a

temperatura para homogenizarlo completamente, 2) enfriar de forma rápida o lenta el acero en un medio de temple ideal para transformarlo y así obtener las propiedades óptimas, y 3) aplicar tratamiento de revenido para aumentar la tenacidad, eliminar tensiones internas producidas por el temple y evitar la formación de carburos [1,8]. En la Tabla 4, se muestran las condiciones de tratamiento térmico del acero D2.

**Tabla 4. Parámetros de tratamiento térmico del acero D2.**

TIPO DE ACERO	EUTÉCTICO [°C]	TIEMPOA T [min]	MEDIO DE TEMPLE	DUREZAC/ TEMPLE [HRc]	TEMPERATURA DE REVENIDO [°C]
D2	970-1010	15-40	Aire	61-64	205-540

**2.1.4. Aplicaciones del acero D2** – El exponencial incremento en la demanda de productos modificados y mejorados superficialmente, ha creado un mayor interés en sectores industriales donde se emplean estos materiales, generando oportunidades de innovación y desarrollo tecnológico. En la Tabla 5, se mencionan las aplicaciones más comunes del acero D2.

**Tabla 5. Aplicaciones industriales del acero D2 en la industria aceros SISA [7].**

HERRAMIENTAS DE CORTE	HERRAMIENTAS DE CONFORMADO
Matrices de corte de plancha de acero Troquelado Granuladores de PET Cizallado	Herramientas para forja Laminado Extrusión Granallado

Este material es altamente recomendable para la fabricación de piezas y componentes expuestos a esfuerzos de flexión y cargas de impacto, donde es necesario que posean una resistencia muy alta al desgaste combinada con una tenacidad moderada, además de emplearse para cortar materiales más gruesos y duros.

**2.1.5 Aceros grado herramienta para trabajo en caliente.** Los aceros para trabajo en caliente tienen la capacidad de resistir el ablandamiento cuando son expuestos continua o repetidamente a altas temperaturas, propiedades que son necesarias para trabajar con otro tipo de materiales. El AISI ha clasificado estos aceros en el grupo H como se muestra en la Tabla 6 [8]. El grupo de aceros grado herramienta para trabajo en caliente, posee contenidos de carbono en el intervalo de 0.30 a 0.45 % en peso, además de elementos de aleación como: cromo, tungsteno y molibdeno, que le brindan características a los aceros para soportar la fatiga en caliente [3,8].

**Tabla 6. Clasificación de aceros grado herramienta del grupo H.**

<b>ACEROS GRUPO H</b>	<b>DENOMINACIÓN AISI</b>	<b>CONTENIDO Cr, W, Mo [wt%]</b>
(H10 - H19)	Alto Cromo	3 – 4.80
(H21 - H26)	Alto Tungsteno	8.50 – 19
(H42, H43)	Alto Molibdeno	4.50 – 5.50

Los bajos contenidos de carbono y elementos de aleación promueven la obtención de alta tenacidad cuando se trabaja con durezas normales de operación contenidas en el intervalo de 40 a 55 HRC. El alto contenido de tungsteno y molibdeno incrementa la resistencia en caliente pero reduce ligeramente la tenacidad, la adición de vanadio incrementa la resistencia al desgaste generado por la erosión a altas temperaturas, un incremento en los niveles de silicio contribuye a mejorar la resistencia a la oxidación a temperaturas por encima de los 800°C, y el cromo genera alta dureza y resistencia al impacto [3, 4, 8].

**2.1.6 Acero H-13.** Es un tipo de acero aleado con cromo, molibdeno, vanadio cuya composición química se muestra en la Tabla 7. Es un acero de alta resistencia al desgaste, resistencia mecánica y tenacidad en caliente. Apto para todo tipo de nitruración o recubrimiento PVD y viable para temple al vacío o al aire [9]. Los procedimientos con recubrimiento CVD, generalmente rebasan la temperatura crítica y pueden resultar en cambios dimensionales impredecibles [10].

**Tabla 7. Composición Química típica del acero H13 [7]**

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
wt %	0.39	1.0	0.4	5.3	1.3	0.9

El grupo H de la clasificación del AISI, consta de aceros que son utilizados en operaciones que involucran abrasión y/o altas presiones combinadas con altas temperaturas de trabajo, en el subgrupo tipos H1 al H19 se encuentra el H13, el cual tiene contenidos de carbono en un intervalo de 0.30 – 0.45% en peso, es el acero de uso más común para la manufactura de herramientas para moldeo de plástico y es identificado a nivel mundial por las normas mostradas en la Tabla 8.

**Tabla 8. Normas equivalentes de identificación Internacional del acero H 13.**

ALEMANIA	GRAN BRETAÑA	EUROPA	USA	JAPÓN
DIN X40CrMoV5-1	BS 4659: BH 13	EN 1.2344	AISI H 13	JIS-SKD61

**2.1.7. Tratamientos Térmicos del acero H-13.** Las propiedades de los aceros grado herramienta dependen del tratamiento térmico al que sean sometidos, el cual a su vez depende de la composición química y la aplicación para el cual sea requerido. El tratamiento térmico del acero H13 consta de 3 etapas: (1) calentamiento desde la (fase  $\alpha$ ), hasta la fase austenítica (fase- $\gamma$ ) para formar austenita, (2) enfriamiento desde la temperatura eutéctica para transformar la austenita en martensita, y (3) el tratamiento de revenido para eliminar tensiones internas y aumentar la tenacidad, además de evitar la formación de carburos dentro de la martensita [10]. En la Tabla 9, se muestran los parámetros de tratamiento térmico del acero D2.

**Tabla 9. Parámetros de tratamiento térmico del acero H 13 [12].**

TIPO DE ACERO	EUTÉCTICO [°C]	TIEMPO A T [min]	MEDIO DE TEMPLE	DUREZAC/ TEMPLE [HRc]	TEMPERATURA DE REVENIDO [°C]
H13	995-1040	15-40	Aire	49-53	540-650

### 2.1.8. Aplicaciones típicas del acero H-13 [7,10]

- Dados de extrusión en caliente
- Cuchillas para corte en caliente y frío
- Troqueles de presión
- Moldes para inyección de polímeros y matrices para termoplásticos y hules
- Rodillos de laminación

El acero H13 debe cumplir con requerimientos específicos como son dureza, tenacidad, maquinabilidad y resistencia al desgaste; y son fabricados mediante varios procesos de fundición, metalurgia de polvos o el proceso de Osprey.

### 3. ACERO 1045 (GRADO ESTRUCTURAL)

Es un acero al carbono, conocido por su alto contenido de silicio y manganeso que es utilizado en diversas aplicaciones en elementos de construcción, en la Tabla 10, se muestra la composición química de este acero. Presenta propiedades a nivel medio de resistencia mecánica y tenacidad, este material tiene un bajo costo de fabricación con respecto a los aceros de alta aleación, tienen buena soldabilidad y maquinabilidad en condición normalizada además presentan buenas propiedades contra el impacto. Tiene buena respuesta al endurecimiento por tratamiento térmico de temple especialmente en medios severos como el agua [13-16].

**Tabla 10. Composición química típica del acero 1045.**

<b>Elementos</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>S</b>	<b>P</b>
<b>wt %</b>	<b>0.43 - 0.50</b>	<b>0.15-0.35</b>	<b>0.60-0.90</b>	<b>0.04</b>	<b>0.04</b>

El acero 1045 es manufacturado e identificado en diferentes países con una designación especial, ya que cada país genera un clave que permite diferenciar el tipo de acero que fabrican. En la Tabla 11, se muestra la norma de identificación del acero 1045 que utilizan cuatro de los países productores de acero más grandes del mundo.

**Tabla 11. Normas equivalentes de identificación Internacional del acero 1045**

ALEMANIA	GRAN BRETAÑA	USA	JAPÓN
DIN 11191	BS 080 M46	AISI 1045 ASTM 1045	JIS-S45C

**3.1. Tratamientos térmicos del acero 1045.** Los tratamientos térmicos de cada tipo de acero le confieren características y propiedades específicas de cada material, lo que permite mejorar la eficiencia durante las operaciones de trabajo. En la Tabla 12, se muestran los parámetros del tratamiento térmico del acero al carbono 1045.

**Tabla 12. Tratamiento térmico del acero 1045 [3]**

TIPO DE ACERO	EUTÉCTICO [°C]	TIEMPO A T [min]	MEDIO DE TEMPLE	DUREZAC/ TEMPLE [HRc]	TEMPERATURA DE REVENIDO [°C]
1045	845	15	Agua o salmuera	55-64	300-400

### **3.2. Aplicaciones del acero 1045 [14, 17, 18]**

- Bielas, cigüeñales y árboles de levas (sector automotriz).
- Tornillería grado cinco, pernos de sujeción y anclaje (sector construcción).
- Manivelas, martillos, barretas (sector de manufactura).
- Barras de torsión, pinzas hidráulicas (sector metal-mecánico).
- Horquillas y anclajes de sujeción (sector de autotransportes y construcción).
- Pistones hidráulicos (sector de maquinaria pesada y manufactura).

## **4. MECANISMOS DE DIFUSIÓN**

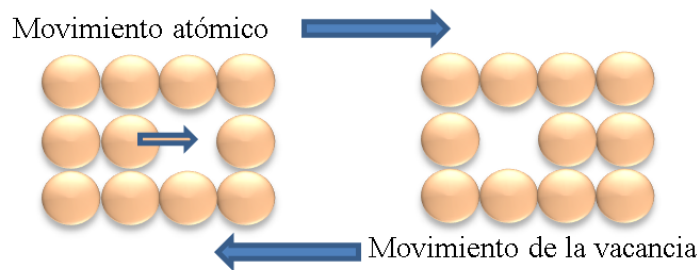
**4.1. Difusión en los sólidos.** El fenómeno de la difusión ocurre debido al transporte de masa generado por el incremento en la temperatura cuando se aplican tratamientos térmicos a los metales [19], el movimiento generado es de iones y átomos (en metales), aniones y cationes (si son cerámicos), moléculas y macro-moléculas (en el caso de polímeros). La magnitud de este

flujo depende del tamaño de los iones, del número y tamaño de los defectos, y del gradiente de concentración y temperatura [20]. La movilidad atómica requiere de dos condiciones: 1) una vacancia y 2) el átomo que migra debe poseer suficiente energía para romper los enlaces microestructurales y distorsionar la red cristalina vecina durante su desplazamiento [21], cuando se logra romper la barrera entre las dos sustancias o materiales, las moléculas se difunden en la parte superficial de los materiales, hasta alcanzar un estado de equilibrio y homogenización [22]. Existen varios tipos de difusión de los átomos, los cuales proveen a los materiales de nuevas propiedades que se desarrollan a nivel atómico o superficial.

**Auto-difusión:** Es la difusión de átomos de la misma especie que se mueven de una posición reticular a otra.

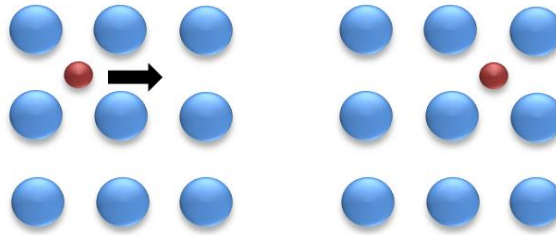
**Inter-difusión:** Difusión de átomos de diferentes especies. Estos fenómenos, se llevan a cabo solo si existe la presencia de “vacancias”.

**4.2. Difusión por vacancias:** Este fenómeno relaciona el incremento exponencial de la temperatura, con el aumento del número de vacancias disponibles., así los átomos abandonan su sitio en la red para ocupar una nueva vacante, generando así un nuevo sitio disponible como se muestra en la Figura 1 [22,23].



**Figura 1. Mecanismo difusivo por medio de vacancias [20].**

**4.3. Difusión Intersticial:** Este proceso implica la inter-difusión de átomos de menor tamaño característicos de elementos como carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, que se alojan en la red cristalina esperando migrar a nuevas posiciones intersticiales adyacentes como lo indica el proceso en la Figura 2. En este mecanismo no es necesario que existan “vacancias”, ya que el número de intersticios es mucho mayor que el número de vacancias, así los átomos siendo más pequeños fluyen de manera constante y con mayor velocidad, lo que les permite difundirse más rápidamente [21].



**Figura 2. Mecanismo de difusión intersticial [20]**

**4.4. Energía de activación.** Durante el proceso difusivo, el átomo debe modificar su relativo estado de baja energía, para superar la barrera energética o energía de activación  $Q$ , y romper los enlaces micro-estructurales de la red cristalina de los átomos vecinos y ocupar nuevos intersticios y vacancias [20]. En la Tabla 13, se observa la energía de activación y el coeficiente de difusión utilizado en el sistema de red cubico centrado en el cuerpo y cubico centrado en las caras (BCC y FCC por sus siglas en ingles respectivamente).

**Tabla 13. Energía de activación y coeficiente de difusión del Nitrógeno [22]**

SISTEMA DE DIFUSIÓN	ENERGÍA $Q$ [cal/mol]	COEFICIENTE $D_0$ [cm <sup>2</sup> /s]
Nitrógeno en Fe (BCC)	18300	0.0047
Nitrógeno en Fe (FCC)	34600	0.0034

A raíz del incremento exponencial de la temperatura, el coeficiente de difusión y la densidad del flujo de átomos también se incrementan. La energía térmica permite a los átomos superar la barrera de energía de activación  $Q$  y en consecuencia incrementar la velocidad de desplazamiento a los sitios vacantes [22].

#### 4.5. Factores que afectan la difusión

**Temperatura:** esta variable es uno de los elementos que ejerce una gran influencia en los coeficientes y en las velocidades de difusión. El coeficiente  $D$  está en función de la temperatura, como lo describe la ecuación de Arrhenius [20].

$$D = D_o \left( \frac{-Q}{RT} \right)$$

**Dónde:**

**Q** = Energía de activación [cal/mol]

**R** = Constante de los gases ideales

**T** = Temperatura [°K]

**D<sub>o</sub>** = Constante de difusión para cada sistema [cm<sup>2</sup>/s]

**Tiempo:** En la mayoría de los procesos termoquímicos el control de la relación temperatura-tiempo permite mantener un buen grado de ajuste y control, ya que los materiales con coeficientes de difusión elevados necesitan largos periodos de tiempo para culminar el proceso difusivo. En el caso de los tratamientos térmicos de los metales, los átomos se mueven rápidamente para finalizar las reacciones que se llevan a cabo de manera interna y poder construir redes cristalinas con nuevas propiedades y alcanzar un estado homogéneo [22], algunas de estas propiedades son consecuencia de la difusión a nivel atómico y tiempo de tratamiento, así como el tipo de material ya sea metálico, cerámico o polímeros.

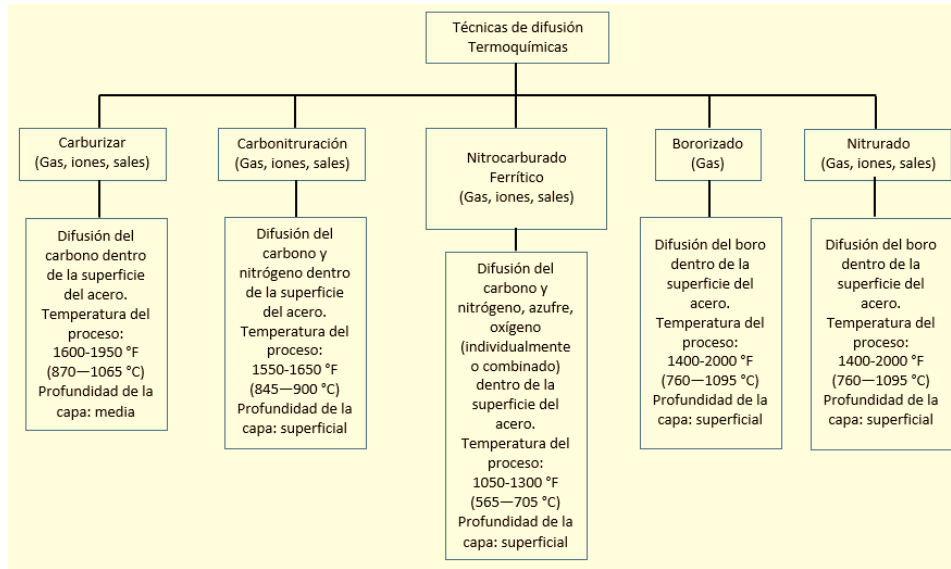
## 5. TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS

El estudio de la ingeniería de superficies ha permitido extender el tiempo de vida y mejorar la apariencia de los materiales que son sometidos a tratamientos termoquímicos, brindándoles limpieza, nuevas propiedades y acabados superficiales que le proporcionan durabilidad, estética, así como el rendimiento y eficiencia que la industria requiere. Los recubrimientos y el endurecimiento superficial en estado sólido, surgen a consecuencia de la aplicación de tratamientos termoquímicos como la cementación, nitruración o carbo-nitruración como se muestra en la Tabla 14, en donde los materiales son inducidos a atmosferas ricas en elementos como nitrógeno y carbono, que difundirán intersticialmente formando capas o películas delgadas para aumentar su resistencia al desgaste y al impacto provocado por la corrosión.

**Tabla 14. Procesos y características de los métodos de difusión [25]**

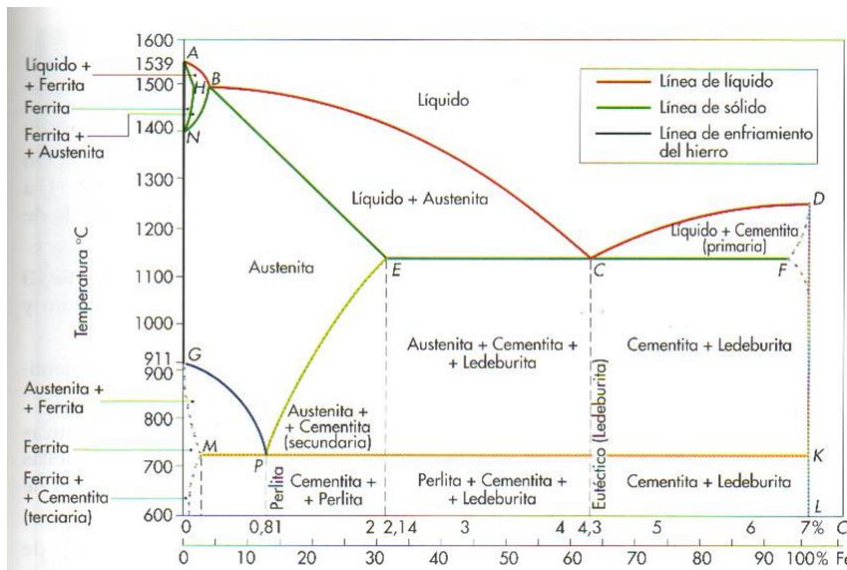
<b>Tipo de Proceso</b>	<b>Elementos de Difusión</b>	<b>T de Proceso [°C]</b>	<b>Profundidad De capa [mm]</b>	<b>Dureza [HRC]</b>	<b>Metales base</b>
Cementación líquida	Carbono y Nitrógeno	(815-980)	1.5	50-60	Acero bajo carbono
Nitruración (sales)	Nitrógeno y compuestos de N	(510-565)	0.75	50-70	Metales Ferrosos
Carbo-nitruración (gaseosa)	Carbono y Nitrógeno	(760-870)	0	50-6	Aceros bajo carbono, baja aleación

**5.1. Nitruración.** El proceso de nitruración es una técnica de endurecimiento superficial de aleaciones ferrosas para conseguirse durezas muy elevadas en la superficie del acero mediante un mecanismo de absorción y/o difusión de nitrógeno, este tratamiento termoquímico está basado en el diagrama hierro-nitrógeno (Fe-N) [26]. El nitrógeno que reacciona con el acero resulta efectivo si existen elementos de aleación formadores de nitruros como el aluminio, cromo, molibdeno, vanadio y hierro. En comparación con otros procesos de difusión termoquímica, la nitruración es el único realizado a bajas temperaturas donde no existe la necesidad de un temple, reduciendo a un mínimo la distorsión [1]. En la Figura 3, se muestran las diferentes técnicas de endurecimiento superficial empleadas en ingeniería de superficies. Este método de nitruración es utilizado en la manufactura de componentes de aeronaves, rodamientos, partes automotrices, maquinaria textil, sistemas de generación de energía mediante turbinas, entre otras. El producto de este sistema contribuye a mejorar las propiedades anti-desgaste y retardar el proceso de corrosión frente a algunos medios corrosivos como el ataque de combustibles [26].



**Figura 3. Técnicas de endurecimiento superficial por difusión**

Antes de la nitruración el acero debe ser previamente tratado térmicamente para transformar su estructura cristalina, ara trasladarlo del estado ferrítico (fase  $\alpha$ ) al estado austenítico (fase  $\gamma$ ) como se muestra en el diagrama de hierro-carburo de hierro de la Figura 4, donde es posible identificar las fases de transformación del acero y fundiciones de hierro en condiciones de equilibrio termodinámico y enfriamientos lentos, en función de la temperatura y el porcentaje de carbono.



**Figura 4. Diagrama de fases Fe-C-Fe**

Posteriormente se aplica un tratamiento de revenido para eliminar tensiones internas o esfuerzos residuales generados por el temple. De este modo, es posible conseguir un núcleo resistente capaz de soportar las cargas externas que pueden transmitirse a través de la capa nitrurada. Se aplica el tratamiento de nitruración y finalmente un ligero rectificado [26, 27].

**5.2. Diagrama Fe-N.** En termodinámica y ciencia de materiales se denomina diagrama de fase, a la representación gráfica de las fronteras entre diferentes estados de la materia de un sistema, en función de variables elegidas para facilitar su estudio y análisis. En la Figura 5, se representa el diagrama de equilibrio evaluado para el sistema Fe-N donde es posible observar los principales constituyentes que pueden aparecer debido al grado de solubilidad del nitrógeno en el hierro, obteniéndose así las diferentes fases:  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma'$  y  $\epsilon$  [26].

**Fase  $\alpha$ .** Tiene la estructura cúbica de cuerpo centrado (BCC) y se le denomina ferrita  $\alpha$ . Puede mantener en solución a 590°C, alrededor de 0,1 % N; esta solubilidad desciende al disminuir la temperatura para ser de sólo 0,001% a 20°C. La solubilidad de la fase  $\alpha$  en nitrógeno es baja a temperatura de nitruración y prácticamente nula a temperatura ambiente.

**La fase  $\gamma$ .** Es la fase austenítica cubica de caras centradas (FCC), donde los átomos de N se encuentran entre los de Fe  $\gamma$ . La solubilidad máxima del nitrógeno en la fase  $\gamma$  es de 2.8% a 560°C, la fase  $\gamma$  sufre descomposición eutectoide  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ .

**La fase  $\gamma'$ .** Esta fase es también solución sólida intersticial FCC, con una zona estrecha de homogeneidad del (5.3-5.75% de N), la fase  $\gamma'$  tiene una dureza entre 4-5 veces más alta que la del hierro puro ( $H_v=800$ ).

**La fase  $\epsilon$ .** Es la solución sólida intersticial con un empaquetamiento hexagonal compacto (HCP) donde los átomos ocupan espacios entre los iones metálicos. Su concentración de nitrógeno es variable a una concentración de 4.5% N sufre la descomposición eutectoide en las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$ . A la temperatura de nitruración, el nitrógeno se disuelve en el hierro solo hasta 0.1%, cuando excede este valor se forma nitruro  $\gamma'$  ( $Fe_4N$ ), si la concentración de nitrógeno no excede 6% el nitruro  $\gamma'$  empieza a transformarse en  $\epsilon$ . Sin embargo por debajo de 500°C empieza a formarse el nitruro  $\epsilon$  ( $Fe_2N$ ) [26]. Cuando se observan al microscopio óptico las fases  $\gamma'$  y  $\epsilon$  se identifican como una capa superficial blanca. Simultáneamente con el aumento del espesor de la capa interfacial durante la nitruración, el nitrógeno se difunde más en el acero.

Cuando se excede el límite de la solubilidad, los nitruros se precipitan en los límites de grano y sobre ciertos planos cristalográficos. El mayor interés del diagrama Fe-N se centra en la presencia de los nitruros de hierro que se puedan formar dando origen a las siguientes fases.

**5.2.1. Nitruro Fe<sub>4</sub>N:** Es un tipo de nitruro que cristaliza en el sistema cubico de caras centradas (FCC) con un contenido de 5.69%N, que es una mezcla de hierro alfa más eutectoide. Este nitruro no es frágil y se forma por precipitación en enfriamientos muy lentos o revenidos a 300°C, distinguiéndose metalográficamente en la zona de difusión por las clásicas agujas de nitruros.

**5.2.2. Nitruro Fe<sub>2</sub>N:** Nitruro de gran fragilidad y es el principal constituyente de la capa blanca que puede formarse en la nitruración gaseosa. Este nitruro no está presente en la nitruración de sales debido a que el nitrógeno difuso a través de los cianatos no alcanza porcentajes tan elevados para formar dicha fase.

**5.2.3. Nitruro Fe<sub>2</sub>N o Fe<sub>3</sub>N.:** Nitruro que cristaliza en el sistema hexagonal compacto, manteniéndose homogéneo desde 4.35% a 11%N, aparece en la zona de compuestos de las piezas nitruradas en baños de sales. En la cianuración gaseosa esta fase se presenta como nitruro Fe<sub>3</sub>N.

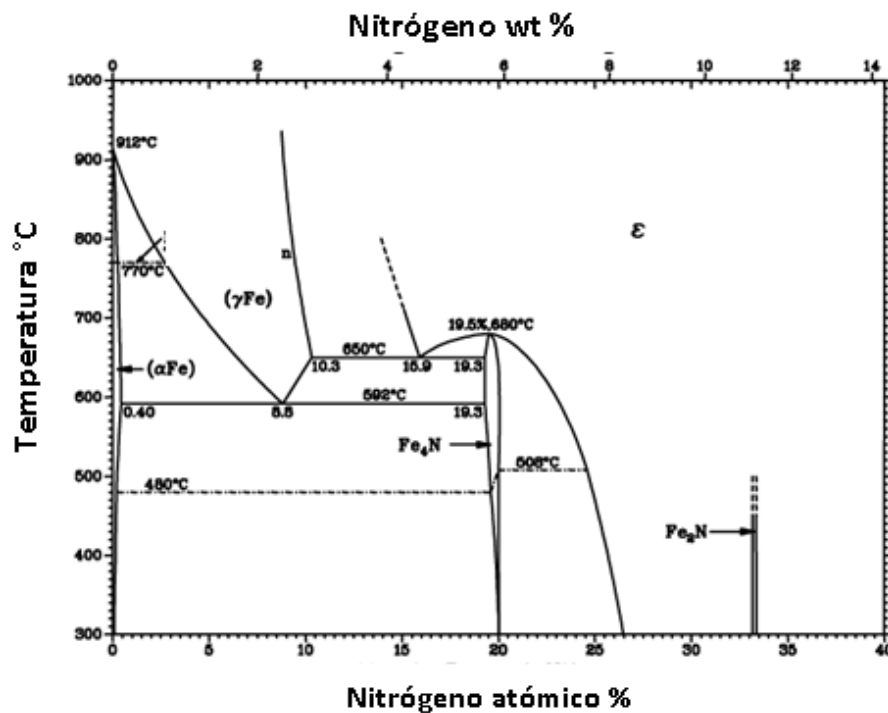


Figura. 5. Diagrama de fases Fe-N

**5.3. Nitruración por el método de baño de sales de cianatos.** La nitruración por el método de baños de sales, surge como una alternativa al proceso de nitruración gaseosa; con el surgimiento de los baños de sales se comienza a utilizar el cianuro, con esto se cumple con los requerimientos de la industria pero durante la descomposición de este elemento en cianato, los niveles de control son muy variables y estrictos para los tipos de aceros procesados con este método. Este proceso permite producir de manera más uniforme con propiedades metalúrgicamente mejoradas, y con un costo de inversión mucho más bajo; ya que aún es utilizado por compañías que necesitan propiedades especiales en las piezas que fabrican, y que no se consiguen por el método de nitruración gaseosa o baños de sales de cianuro [26,28]. Años después surgen nuevas alternativas de nitruración debido a los altos niveles de contaminación y residuos tóxicos que generan los cianuros. Desde que el ion-cianuro contenido en las sales fue clasificado como tóxico, la solución fue utilizar nitruración a base de sales de cianatos [29], conocida en metalurgia como nitro-carburación, ya que durante este proceso el nitrógeno y el carbono difunden simultáneamente en la superficie del acero aunque no en las mismas cantidades [30].

La necesidad de crear nuevas composiciones químicas que proporcionaran la misma capacidad de nitruración, resultó en el uso de baños de sales a base de cianatos sin cianuro, cuyo proceso se realiza en el intervalo de temperatura de 540°C a 625°C [26]. El nuevo método de nitruración redujo los costos del tratamiento en un 30% y permitió controlar la composición química del baño, reduciendo la temperatura de operación y, haciéndolo más efectivo cuando era aplicado en aceros inoxidable y aceros martensíticos [2]. Comparado con el proceso tradicional de baño de sales de cianuros. En el proceso se forman reacciones químicas importantes, por lo que deben controlarse una serie de parámetros durante la nitruración. Entre las variables de trabajo se encuentran las siguientes:

- Composición química de las sales
- Temperatura del tratamiento
- Tiempo de tratamiento
- Pre-tratamiento térmico

La calidad y la profundidad del nitrurado están determinadas en mayor medida por la composición química de las sales y el pre-tratamiento establecido [27]. A continuación se mencionan algunas ventajas de la nitruración en baños de sales:

- Alta dureza superficial
- Alta resistencia al desgaste
- Resistencia a la corrosión
- Resistencia a la tracción
- Ausencia de deformaciones
- Incremento de resistencia a la fatiga

**5.4. Tipos de sales de nitruración.** Las sales de nitruración, permiten la difusión de uno de los elementos que conforman su composición para endurecer superficialmente el acero. En años anteriores se utilizaban sales a base de cianuros sódico y potásico, este tipo de reactivos fue utilizado varios años en el sector automotriz para el tratamiento de cigüeñales, donde eran empleadas altas temperaturas [19]. Dado el incremento en el número de regulaciones ambientales sobre el uso de sales altamente contaminantes y tóxicas, se crea un nuevo método con nuevos reactivos de nitruración.

La empresa alemana Hef-Durferrit®, fue una de las primeras en utilizar nuevas sales de nitruración, como cianatos de sodio y potasio, además de incluir carbonatos alcalinos durante su proceso patentado como TUFFTRIDE® [31], obteniendo excelentes resultados y mejores propiedades de dureza superficial, con una inversión mucho menor en comparación con la nitruración iónica y gaseosa. Entre las sales más comunes utilizadas para experimentación y tratamiento de nitruración a nivel industrial se encuentran las siguientes [32]:

- Cianato de sodio  $\text{NaCNO}$
- Cianato de potasio  $\text{KCNO}$
- Nitrato de sodio  $\text{NaNO}_3$
- Nitrato de potasio  $\text{KNO}_3$
- Cianuro de potasio  $\text{KCN}$
- Cianuro de Sodio  $\text{NaCN}$

## 6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

**Metalografía.** La metalografía es una herramienta enfocada al estudio y caracterización de materiales en ingeniería, tales como cerámicos, metales y polímeros, a través del uso del microscopio óptico y electrónico para representar e interpretar su microestructura a través de imágenes llamadas micrografías [33]. El proceso de preparación metalográfica se divide en cuatro pasos principales:

- 1. Corte abrasivo.** Es el método metalográfico de uso más amplio para seccionar materiales, donde se utilizan discos abrasivos de diamante con matriz metálica, especiales para corte de materiales cerámicos, metálicos y rocosos, es rápido, económico y seguro. Durante el proceso de corte es necesario utilizar una sustancia refrigerante, que contiene aceite soluble en agua y un aditivo inhibidor del óxido, el cual protege las piezas minimizando la posibilidad de un incendio [33].
- 2. Limpieza y desbaste.** Es necesario liberar la superficie de grasas, restos solidos o rebabas resultado del mecanizado o la preparación metalográfica. La limpieza de las superficies metálicas en particular se denomina limpieza física, por la aplicación de desbaste y pulido, empleando partículas abrasivas para obtener superficies finas y brindar un terminado “tipo espejo” a las piezas de trabajo.
- 3. Análisis microestructural.** Las superficies de los sustratos son expuestas y preparadas metalográficamente para su investigación, con técnicas donde se utiliza reflexión de luz o radiación, para formar imágenes y observar la estructura cristalina además de su composición química. Una de estas técnicas es la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) por sus siglas en inglés (*Scanning Electron Microscopy*). Si existe la posibilidad también deben emplearse los Rayos X, el análisis de fluorescencia por rayos X, y la microscopía de rayos X, para determinar variaciones en las composiciones y características estructurales dependientes de la red cristalina y tensiones internas respectivamente.

**6.1. Microscopía óptica.** El microscopio óptico, utiliza la luz visible y un sistema de lentes para amplificar, mejorar la resolución y el contraste de las imágenes de pequeñas muestras, además es la más importante herramienta para el estudio de la microestructura [33].

El microscopio óptico puede ser usado para examinar muestras pulidas o atacadas químicamente para su posterior análisis metalográfico, inclusive ciertos nitruros, carburos y fases intermetálicas pueden ser fácilmente observadas sin atacar la pieza, aunque siempre se debe realizar este proceso para observar la microestructura. El ataque superficial es usado para revelar la estructura de grano y las fases presentes. El proceso comienza con bajos aumentos, por lo regular 100x, seguido de un incremento progresivo, para evaluar las características básicas de la microestructura eficientemente, algunas son identificadas mediante sus propiedades, su respuesta a la luz y al tipo de sustancia de ataque.

El microscopio óptico está constituido por los siguientes componentes:

**Sistema de Iluminación:** el sistema primario esta hecho a base de lámparas de tungsteno que permiten adecuar la intensidad de la luz.

**Condensador:** consiste en una serie de lentes ajustables colocados frente a la fuente de luz, para enfocarla en un punto determinado. Un diafragma de campo es colocado frente a estas lentes para minimizar la reflexión y el resplandor generado en el interior del microscopio; un segundo diafragma llamado de apertura es colocado en el panel de luz antes del iluminador vertical. Cuando se abre o cierra este diafragma, se modifica la cantidad de luz y el ángulo cónico. La configuración óptima de la apertura se modifica con cada objetivo de lente, tamaño, contraste, nitidez y profundidad de campo de visualización.

**Filtros de luz:** se utilizan para modificar la luz y obtener una mejor visualización, mejorar la micrografía, o para cambiar el contraste; algunos filtros son empleados para reducir la intensidad de la luz uniformemente a través del espectro visible, y equilibrar el color para obtener una reproducción de imágenes más óptima.

**Lentes objetivas:** tienen la función de crear la imagen principal de la microestructura, recolectando la mayor cantidad de luz que pueda emitir el sustrato para combinarla con la luz del sistema de iluminación principal, generando así una imagen. Estas lentes son el componente de mayor importancia del microscopio óptico.

**Pieza Ocular:** magnifica la imagen principal producida por el objetivo, para que el ojo humano pueda observar las muestras a través del uso de la máxima capacidad de las lentes objetivas.

**Platina:** desempeña la función de soportar los sustratos además de poder asegurarlos para evitar la vibración, tiene un movimiento que puede ser controlado en los ejes (x, y) por medio de micrómetros que son controlados con movimientos suaves y precisos. En la Figura 6, se pueden observar gráficamente las partes de un microscopio óptico convencional.



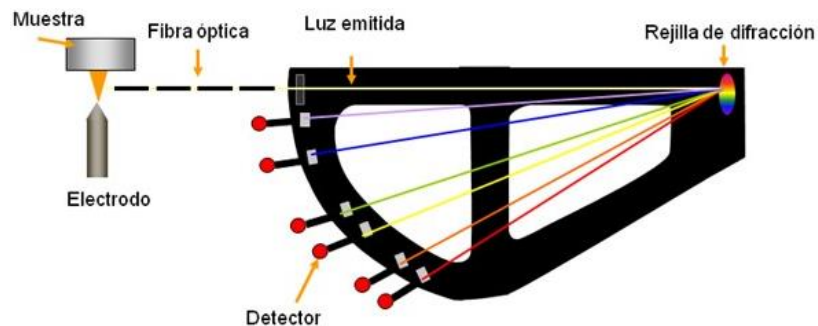
**Figura 6. Componentes del microscopio óptico.**

**6.2. Espectrometría óptica por emisión de chispa o arco.** La espectrometría por emisión de chispa o también conocida como *OES (Optical Emission Spectroscopy)*, es una técnica dotada de un alto grado de sensibilidad, utilizada para recolectar información sobre la concentración de elementos en una muestra [34]. Además de ser una técnica aplicada a un amplio rango de muestras, que incluye metales, semiconductores, cerámicos, materiales biológicos y geológicos, que deben ser conductivos o capaces de mezclarse con una matriz conductiva. El proceso comienza utilizando polvo de grafito para volver conductora la muestra, posteriormente mediante un arco eléctrico o chispa, es calentada a altas temperaturas para lograr excitar sus átomos, los cuales emiten luz que es transmitida a través de hilos de fibra óptica hacia un monocromador que retransmite esa luz en las diferentes longitudes de onda para su medición, de acuerdo a la intensidad de cada una y, cuantificar la concentración de los elementos presentes en la muestra. En la Figura 7, se muestra gráficamente el funcionamiento de la técnica de emisión por chispa.

La espectrometría Óptica por emisión de chispa es una técnica aplicada a un amplio rango de muestras, que incluye metales, semiconductores, cerámicos, materiales biológicos y geológicos, que deben ser conductivos o capaces de mezclarse con una matriz conductiva para poder realizar el proceso.

Algunas características y ventajas de esta técnica son las siguientes:

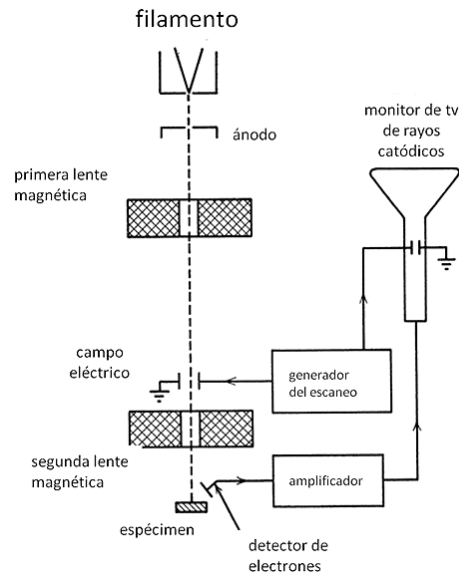
- Permite un análisis de un amplio rango de materiales.
- Normalmente se utiliza para analizar aleaciones no ferrosas.
- Soldaduras de Mg y aleaciones de Zn.
- Análisis de carbono ultra bajo.



**Figura 7. Esquema del proceso de espectrometría por emisión de chispa [19].**

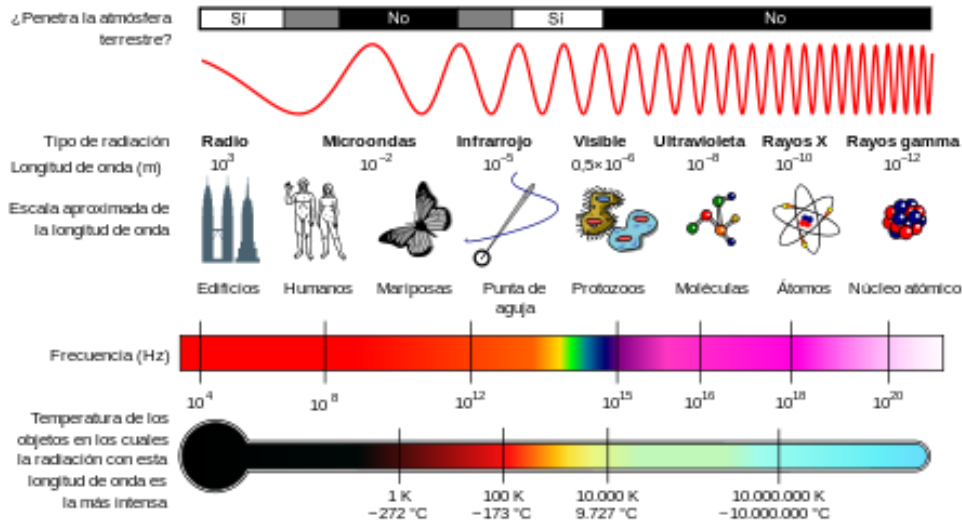
**6.3. Microscopía electrónica de barrido.** La microscopía electrónica de barrido (SEM), permite la observación y caracterización de una amplia gama de materiales inorgánicos e inorgánicos, a través de la obtención de imágenes tridimensionales de las superficies de las muestras en dos tipos de escalas: nanométrica (nm) y micrométrica ( $\mu\text{m}$ ) [35]. El microscopio electrónico de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscopy*), utiliza un haz de electrones, en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Este dispositivo tiene alta profundidad de campo debido al tamaño pequeño de las aperturas y la longitud de onda corta de los electrones, que le permiten enfocarse en gran parte de la muestra. El SEM está equipado con una serie de detectores: 1) detector de electrones secundarios (*Secondary Electron Image*), para obtener imágenes de alta resolución [36], 2) detector de electrones retrodispersados (*Backscattered Electron Image*), que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie, y 3) un detector de energía dispersiva

(*Energy Dispersive Spectrometer*), que colecta los rayos X generados por la muestra y realiza diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficie. Con este dispositivo es posible realizar estudios morfológicos de zonas microscópicas en diferentes materiales, además de procesar y analizar las imágenes obtenidas. La principal característica del SEM, es su alta resolución de entre 4 y 20 nm. En la Figura 8, se observan los componentes de un microscopio electrónico de barrido



**Figura 8. Elementos de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).**

**6.4. Difracción de rayos X.** Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Röntgen cuando experimentaba con la producción de rayos catódicos y recibieron ese nombre debido a que se desconocía su naturaleza. Esta nueva radiación era invisible y viajaba en línea recta, era mucho más penetrante que la luz ordinaria. Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con una longitud de onda de 0.01 nm como se muestra en la Figura 9, y son producidos por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que involucran electrones de orbitales internos de los átomos. La difracción de rayos X es una técnica de caracterización analítica no destructiva, en la cual interactúan los rayos X con los cristales ordenados de la materia, y sirve para determinar el estado físico de la muestra, su estructura, las fases, el tamaño de grano, la textura y la posición que ocupan los átomos, iones o moléculas de materiales cristalinos como metales, cerámicos, polímeros, intermetálicos, minerales u otros compuestos orgánicos e inorgánicos.



**Figura 9. Diagrama del espectro electromagnético.**

Cuando un haz de rayos X incide en un cristal, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal. La mayor parte de los fotones dispersados se anulan entre ellos en ciertas direcciones, sin embargo, los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractados [37].

Esta técnica se fundamenta en la ley de Bragg que está representada por la siguiente ecuación:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Dónde:

$\lambda$ = Longitud de onda del haz incidente

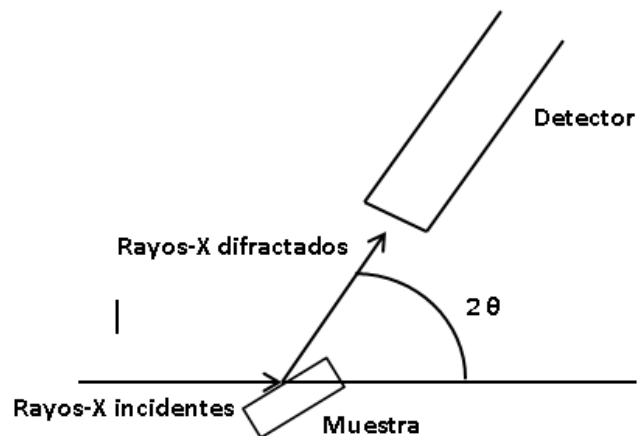
$d$ = La distancia interplanar

$\theta$ = Ángulo entre el haz incidente y los planos de dispersión

$n$ = Es un número entero, denominado orden de difracción

Cualquier conjunto de planos de un cristal orientados respecto a la fuente de rayos X de modo que se cumpla la ley de Bragg, son capaces de “reflejar” fotones en fase y dar lugar a un haz difractado. El conjunto de haces difractados por un cristal constituye su patrón de difracción. Dado que cada sustancia tiene una distancia interplanar que la hace única. La mayor parte de los fotones dispersados se anulan entre ellos en ciertas direcciones, sin embargo, los fotones

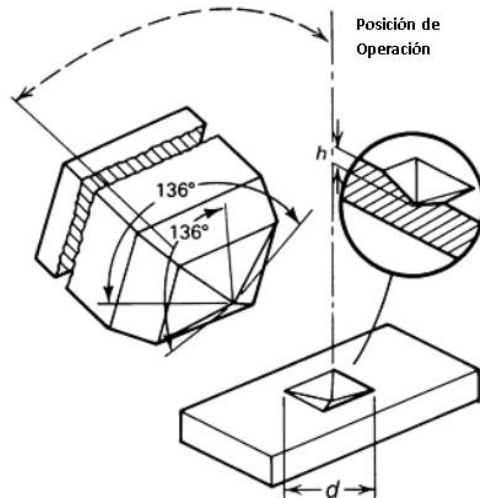
salen en fase y sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractados, que son detectados y seleccionados por un monocromador que envía los datos a un software para ser graficados en un difractograma, el cual contiene picos característicos de cada material respecto a su estructura cristalina, y las fases presentes. En la Figura 10, se muestra el proceso de difracción de rayos X.



**Figura 10. Esquema del proceso de difracción de rayos X.**

**6.5. Ensayos de microdureza Vickers.** La dureza es la habilidad de un material que resiste a la permanente deformación cuando entra en contacto con un indentador. Los ensayos de dureza consisten en emplear una maquina calibrada para aplicar una carga compresiva mediante un indentador de geometría y propiedades mecánicas definidas, y dejar una huella sobre la superficie de un material.

En la prueba Vickers se emplea un indentador con forma piramidal como el mostrado en la Figura 11, el cual es forzado sobre un material aplicando pequeñas cargas comprendidas en el intervalo 1 a 1000gf (gramos-fuerza), establecido por la norma ASTM-E 384. El indentador debe tener aristas bien definidas. La base de la pirámide debe ser cuadrada y sus caras opuestas deben formar un ángulo de  $136^\circ$ . Después de haber aplicado una carga determinada por un tiempo de diez a quince segundos, el indentador es removido y las diagonales marcadas son medidas y promediadas para obtener un valor en milímetros [38]. Estas mediciones de longitud son utilizadas para calcular el valor de la dureza Vickers de los materiales.



**Figura 11. Identador piramidal para ensayos de dureza Vickers [38].**

El número de dureza vickers, relaciona la carga aplicada y el área de la superficie marcada mediante la siguiente ecuación:

$$HV = \frac{2P \operatorname{sen}\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2}$$

Dónde:

Hv= Número de dureza de Vickers

P= Carga Aplicada (Kgf o N)

D= Diagonal promedio de la huella (mm)

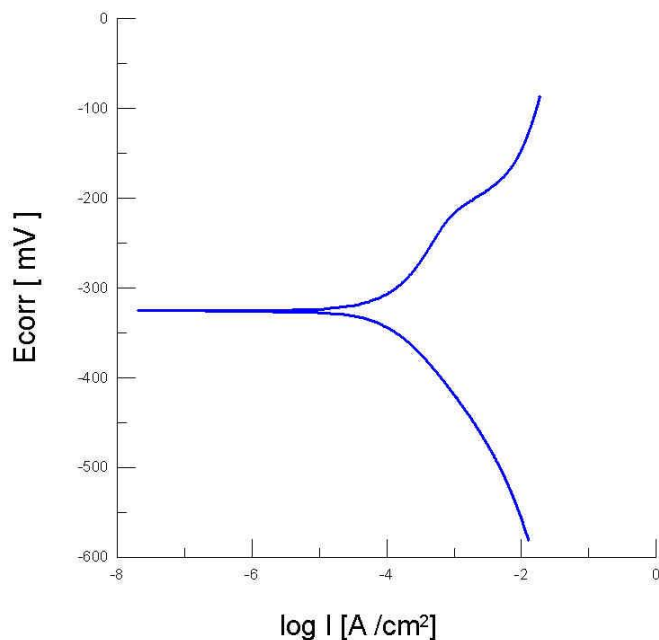
$\alpha$ = Angulo entre caras del indentador (136°)

El número de dureza Vickers es seguido por el símbolo (Hv) con dos números sufijos, el primero indica la carga aplicada y el segundo indica la duración de la aplicación de la carga cuando este sea diferente del tiempo normal que es de 10 a 15 segundos [39]. Este tipo de pruebas de dureza no solo estudia materiales metálicos, también incluye polímeros, películas delgadas, semiconductores, cerámicos y materiales compuestos.

## 7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

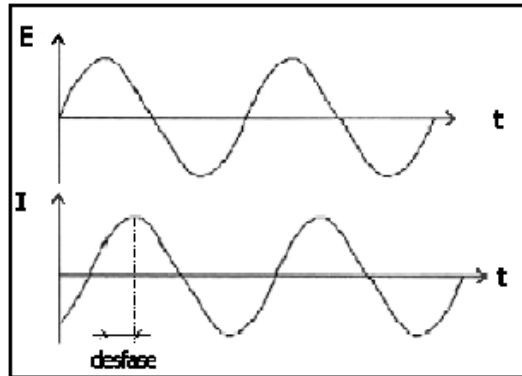
El análisis y estudio de los procesos y mecanismos a través de los cuales se desarrolla la corrosión, ha generado un incremento en la búsqueda y estudio de métodos y técnicas con los que pueda evaluarse el comportamiento de distintos materiales [40], en específico los metales, cerámicos y compuestos, que son empleados en aplicaciones para diferentes sectores industriales como el automotriz, siderúrgico, aeroespacial y en aplicaciones biomédicas. Existe una gran variedad de técnicas electroquímicas destinadas al estudio de los procesos de degradación que comúnmente ocurren en los materiales metálicos expuestos a medios altamente corrosivos, tales como polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). Sin embargo el uso de estas técnicas, así como el desarrollo y aplicación de software especializado en el análisis de datos de tipo electroquímicos, permiten mantener un control y seguimiento de las pruebas experimentales para analizar, interpretar y comprender la cinética y/o mecanismos de corrosión [41].

Las técnicas de polarización potenciodinámica fueron introducidas por Evans en 1929 para predecir el comportamiento corrosivo, aunque en la actualidad la polarización potenciodinámica es una técnica fundamental para evaluar corrosión localizada, pasividad, así como el uso de inhibidores que pueden influir en la cinética de las reacciones electroquímicas [41,42]. Esta técnica electroquímica emplea corriente directa (DC) y se presenta mediante diagramas que expresan un diferencial de potencial (E) en función del logaritmo de la densidad de corriente ( $\log I$ ). Estos diagramas pueden ser utilizados para el cálculo de la intensidad de corrosión [42-45]. En la Figura 12, se muestra un diagrama de polarización empleado para el análisis del proceso de la corrosión.



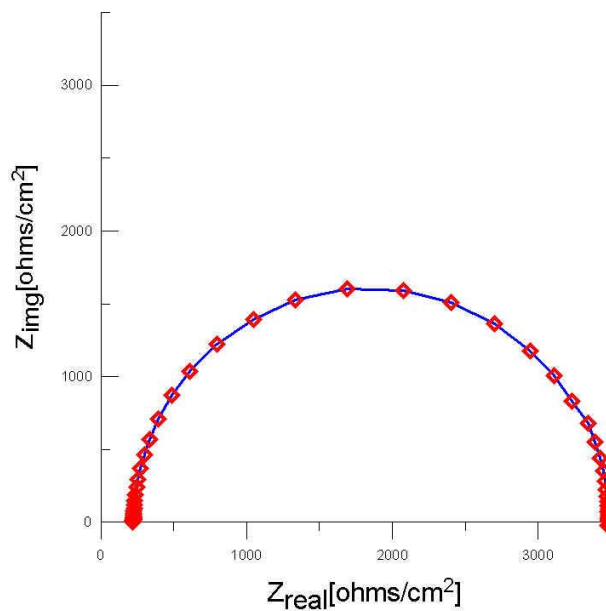
**Figura 12. Diagrama de polarización utilizado para el cálculo de la intensidad de corriente.**

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica es el método experimental electroquímico no destructivo utilizado para el estudio del comportamiento corrosivo de sistemas tales como materiales con recubrimientos, capas de difusión y/o películas delgadas contempladas en el intervalo de las micras ( $\mu\text{m}$ ) y los nanómetros (nm), está basado en la aplicación de un voltaje de corriente alterna AC o una corriente sinusoidal con bajas amplitudes en un rango de frecuencias variables, donde la corriente o el voltaje responden al sistema con la misma frecuencia e intensidad pero con cierto ángulo de desfase ( $\Phi$ ) [41], como el mostrado en la Figura 13. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado, de manera que puede relacionarse con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado [46].



**Figura 13. Respuesta sinusoidal de un voltaje AC aplicado y una corriente resultante**

En el caso de los estudios de corrosión donde se emplea la técnica EIS, los espectros y gráficos de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Estos elementos al ser combinados pueden reproducir circuitos eléctricos denominados “circuitos equivalentes”. La aplicación de EIS es una herramienta eficaz con la que es posible estudiar y explicar los mecanismos de inicio, crecimiento y propagación de las picaduras [41]. En la Figura 14, se muestra un ejemplo de gráfico tipo EIS o mejor conocido como diagrama de Nyquist.



**14. Diagrama de Nyquist utilizado en el análisis de la técnica EIS**

## 8. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El presente trabajo de investigación tiene como finalidad obtener recubrimientos superficiales mediante la técnica de nitruración en baños de sales fundidas, utilizando dos tipos de mezclas de sales  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  en un número finito de probetas de tres tipos de acero AISI D2, H13 Y 1045, que fue determinado mediante un diseño de experimentos tipo factorial  $2^k$ , estableciendo 2 niveles de valencia. De esta manera quedarán establecidos una serie de procesos y variables experimentales, que serán manipuladas para analizar el comportamiento y el efecto sobre otras variables con características específicas, para comprobar la hipótesis mencionada al inicio de este trabajo.

**8.1. Diseño de experimentos.** El diseño de experimentos se define como un conjunto de técnicas activas que manipulan un proceso experimental para generar conocimiento acerca de un sistema o proceso. En el diseño experimental se planea un conjunto de pruebas experimentales de manera que los datos generados puedan ser analizados estadísticamente para obtener conclusiones válidas y objetivas. Entre los diseños experimentales más comunes se encuentran:

- a) Modelo aleatorizado
- b) Diseño en bloques con un factor o más
- c) Diseños factoriales

**8.2. Diseño Factorial  $2^k$ .** Los experimentos factoriales son aquellos experimentos en los que se estudia simultáneamente como influyen  $k$  factores con dos niveles cada uno (superior e inferior) identificados con un signo (+) y (-) respectivamente aplicado a un proceso para descubrir cómo interaccionan entre ellos, donde los tratamientos se forman a partir de la combinación de dos o más niveles de cada uno de estos factores. Los experimentos factoriales en si no constituyen un diseño experimental si no un diseño de tratamiento, y su objetivo principal es el estudio y análisis de los principales factores, efectos e interacciones que tienen una influencia mayor sobre el experimento. El diseño  $2^k$  resulta muy útil cuando se tienen muchos factores a investigar, ya que representa un número menor de corridas respecto al número de factores a estudiar

**Diseño Factorial  $2^4$ :** En este tipo de diseños, cada factor se estudia a sólo dos niveles y sus experimentos contemplan todas las combinaciones de cada nivel de un factor con todos los

niveles experimentales de los otros factores. Para cada uno de los materiales (Acero D2, H13 y 1045) se establecieron las variables experimentales (A, B, C y D), y sus respectivos niveles de cada factor. Y en la Tabla 15, se muestra el diseño factorial  $2^4$  correspondiente al acero D2. Dónde:

**A** = Tratamiento térmico previo

- Nivel inferior (-) = Temple a 990°C
- Nivel superior (+) = Temple a 990°C y posterior revenido a 372°C

**B** = Temperatura de tratamiento de nitruración

- Nivel inferior (-) =  $T_{11}$  = Temperatura de nitruración a 600°C
- Nivel superior (+) =  $T_{12}$  = Temperatura de nitruración a 650°C

**C** = Tiempo de tratamiento de nitruración

- Nivel inferior (-) Tiempo de nitruración a 1 hora
- Nivel superior (+) Tiempo de nitruración a 2 horas

**D** = Mezcla de sales para la nitruración

- Nivel inferior (-) Mezcla de sales de NaCNO + NaCO<sub>3</sub>
- Nivel superior (+) Mezcla de sales de NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub>

**Tabla 15. Diseño factorial  $2^4$  del acero D2**

VARIABLE	NIVELES	
	Inferior (-)	Superior (+)
<b>A</b>	<b>990°C</b>	<b>372°C</b>
<b>B</b>	<b>600°C</b>	<b>650°C</b>
<b>C</b>	<b>1 h</b>	<b>2 h</b>
<b>D</b>	<b>NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub></b>

Una vez establecidas las variables con sus valores y los niveles de cada factor, se procedió a diseñar la matriz experimental de combinaciones correspondiente al acero D2 cómo se muestra en la Tabla 16. En esta matriz se asigna el número de experimentos, la interacción de cada uno de los factores y el número de réplicas. Este proceso se realizó de la misma manera para los dos materiales restantes.

**Tabla 16. Matriz factorial 2<sup>4</sup> del acero D2**

EXP.	A	B	C	D	RÉPLICA		
					I	II	III
1	-	-	-	-	✓	✓	✓
2	+	-	-	-	✓	✓	✓
3	-	+	-	-	✓	✓	✓
4	+	+	-	-	✓	✓	✓
5	-	-	+	-	✓	✓	✓
6	+	-	+	-	✓	✓	✓
7	-	+	+	-	✓	✓	✓
8	+	+	+	-	✓	✓	✓
9	-	-	-	+	✓	✓	✓
10	+	-	-	+	✓	✓	✓
11	-	+	-	+	✓	✓	✓
12	+	+	-	+	✓	✓	✓
13	-	-	+	+	✓	✓	✓
14	+	-	+	+	✓	✓	✓
15	-	+	+	+	X	X	X
16	+	+	+	+	X	X	X

Para el diseño factorial de las combinaciones de tratamientos del acero H13 se establecieron las variables experimentales (A, B, C y D), y sus respectivos niveles de cada factor. Y en la Tabla 17, se muestra el diseño factorial 2<sup>4</sup> correspondiente al acero H13

Dónde:

A = Tratamiento térmico previo

- Nivel inferior (-) = Temple a 1020°C

- Nivel superior (+) = Temple a 1020°C y posterior revenido a 595°C

**B** = Temperatura de tratamiento de nitruración

- Nivel inferior (-) =  $T_{t1}$  = Temperatura de nitruración a 600°C
- Nivel superior (+) =  $T_{t2}$  = Temperatura de nitruración a 650°C

**C** = Tiempo de tratamiento de nitruración

- Nivel inferior (-) Tiempo de nitruración a 1 hora
- Nivel superior (+) Tiempo de nitruración a 2 horas

**D** = Mezcla de sales para la nitruración

- Nivel inferior (-) Mezcla de sales de NaCNO+NaCO<sub>3</sub>
- Nivel superior (+) Mezcla de sales de NaNO<sub>3</sub>+KNO<sub>3</sub>

**Tabla 17. Diseño Factorial 2<sup>4</sup> del acero H13**

VARIABLE	NIVELES	
	Inferior (-)	Superior (+)
<b>A</b>	<b>1020°C</b>	<b>595°C</b>
<b>B</b>	<b>600°C</b>	<b>650°C</b>
<b>C</b>	<b>1 h</b>	<b>2 h</b>
<b>D</b>	<b>NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub></b>

En la Tabla 18, se muestra la matriz factorial que incluye el número de experimentos, la interacción de cada uno de los factores y el número de réplicas de cada experimento del acero H13.

**Tabla 18. Matriz factorial 2<sup>4</sup> del acero H13**

EXP.	A	B	C	D	RÉPLICA		
					I	II	III
1	-	-	-	-	✓	✓	✓
2	+	-	-	-	✓	✓	✓
3	-	+	-	-	✓	✓	✓
4	+	+	-	-	✓	✓	✓
5	-	-	+	-	✓	✓	✓
6	+	-	+	-	✓	✓	✓
7	-	+	+	-	✓	✓	✓
8	+	+	+	-	✓	✓	✓
9	-	-	-	+	✓	✓	✓
10	+	-	-	+	✓	✓	✓
11	-	+	-	+	✓	✓	✓
12	+	+	-	+	✓	✓	✓
13	-	-	+	+	✓	✓	✓
14	+	-	+	+	✓	✓	✓
15	-	+	+	+	x	x	x
16	+	+	+	+	x	x	x

Para el diseño factorial de las combinaciones de tratamientos del acero 1045 se establecieron las variables experimentales (A, B, C y D), y sus respectivos niveles de cada factor. En la Tabla 19 Y 20, se muestran el diseño factorial 2<sup>4</sup> y la matriz de combinaciones de variables correspondientes al acero 1045.

Dónde:

**A** = Tratamiento térmico previo

- Nivel inferior (-) = Temple a 845°C
- Nivel superior (+) = Temple a 845°C y posterior revenido a 350°C

**B** = Temperatura de tratamiento de nitruración

- Nivel inferior (-) = T<sub>1</sub> = Temperatura de nitruración a 600°C
- Nivel superior (+) = T<sub>2</sub> = Temperatura de nitruración a 650°C

**C** = Tiempo de tratamiento de nitruración

- Nivel inferior (-) Tiempo de nitruración a 1 hora
- Nivel superior (+) Tiempo de nitruración a 2 horas

**D** = Mezcla de sales para la nitruración

- Nivel inferior (-) Mezcla de sales de NaCNO + NaCO<sub>3</sub>
- Nivel superior (+) Mezcla de sales de NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub>

**Tabla 19. Diseño factorial 2<sup>4</sup> del acero 1045**

VARIABLE	NIVELES	
	Inferior (-)	Superior (+)
<b>A</b>	<b>845°C</b>	<b>350°C</b>
<b>B</b>	<b>600°C</b>	<b>650°C</b>
<b>C</b>	<b>1 h</b>	<b>2 h</b>
<b>D</b>	<b>NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub></b>

**Tabla 20. Matriz factorial 2<sup>k</sup> del acero 1045**

EXP.	A	B	C	D	Répica		
					I	II	III
<b>1</b>	-	-	-	-	✓	✓	✓
<b>2</b>	+	-	-	-	✓	✓	✓
<b>3</b>	-	+	-	-	✓	✓	✓
<b>4</b>	+	+	-	-	✓	✓	✓
<b>5</b>	-	-	+	-	✓	✓	✓
<b>6</b>	+	-	+	-	✓	✓	✓
<b>7</b>	-	+	+	-	✓	✓	✓
<b>8</b>	+	+	+	-	✓	✓	✓
<b>9</b>	-	-	-	+	✓	✓	✓
<b>10</b>	+	-	-	+	✓	✓	✓
<b>11</b>	-	+	-	+	✓	✓	✓
<b>12</b>	+	+	-	+	✓	✓	✓
<b>13</b>	-	-	+	+	✓	✓	✓
<b>14</b>	+	-	+	+	✓	✓	✓
<b>15</b>	-	+	+	+	x	x	x
<b>16</b>	+	+	+	+	x	x	x

### 8.3. Caracterización de los materiales

**Espectrometría de emisión de chispa.** Como requisito indispensable antes de iniciar cualquier tipo de experimentación, es necesario comprobar la composición química de los materiales que serán empleados, para este caso se analizó la composición química elemental de los tres materiales, por lo que se cortaron muestras de cada tipo de acero (D2, H13 y 1045) para caracterizarlas empleando la técnica de espectrometría por emisión de chispa (OES por sus siglas en inglés) y garantizar que los materiales seleccionados son los adecuados.

**Metalografía.** Posterior al análisis de chispa, se realizó el proceso de preparación metalográfica para analizar y caracterizar la microestructura de los tres materiales a nivel microestructural de la siguiente manera:

1. **Corte y desbaste de los substratos:** Mediante discos abrasivos tipo STRUERS 60A25 y una cortadora “LABTRONIC” se cortarán muestras metálicas con las siguientes características:
  - **Muestras de acero D2:** piezas rectangulares de 2 x1.3 cm y 2 mm de espesor
  - **Muestras de acero H13:** probetas circulares de ½”cm de Ø y 3 mm de espesor
  - **Muestras de acero 1045:** probetas circulares de 1”cm de Ø y 5 mm de espesor
2. Una vez cortadas las muestras, se les aplico un proceso de desbaste a nivel grueso y fino con diferentes lijas hechas a base de carburo de silicio con las siguientes granulometrías: 180, 320, 500, 800 y 1200 partículas/in.
3. Se tomó una muestra de cada material para ser atacadas químicamente con los siguientes agentes oxidantes para revelar y analizar su microestructura:
  - **Agente Nital:** Es una mezcla de 3ml de ácido nítrico y 97ml de alcohol etílico. Este reactivo permite revelar la microestructura tipo ferrítica y perlítica para aceros de baja aleación como el acero H13 y 1045.
  - **Agente Vilella:** Es una mezcla de mezcla de 5 ml de HCl, 1 g de ácido pícrico y 100 ml de etanol, el tiempo de ataque es de 5 a 10 segundos. Es ideal para revelar microestructuras con elementos de aleación como el cromo, que proporcionan alta resistencia a la corrosión.

4. Posteriormente se pulieron el total de los substratos, utilizando paños sintéticos y pasta de diamante de  $3\mu\text{m}$  y  $1\mu\text{m}$ , y para el pulido final, se utilizará una suspensión de sílica coloidal para remover los rayones más finos de la superficie del material.
5. Para finalizar la preparación metalográfica, los substratos fueron liberados de grasa y polvo sumergiéndolos en acetona para colocarlos en un ultrasonido por un tiempo de 10 min. Al ser retiradas se secaron con flujo de aire caliente y se empaquetan para evitarla oxidación de la muestra.

#### **8.4. Tratamiento térmico**

Una vez que las probetas de los tres tipos de materiales fueron preparadas metalográficamente, se les aplicará un tratamiento térmico de temple donde se eleva un determinado tipo de acero hasta su temperatura eutéctica y posteriormente se enfría o temple drásticamente en un medio determinado como puede ser: agua, aire, aceite entre otros, con el objetivo de modificar su microestructura para obtener nuevas propiedades mecánicas. Posteriormente se aplicará un tratamiento de revenido el cual consiste en elevar nuevamente la temperatura del material muy por debajo del punto eutéctico, para permitir que el carbono retenido se disuelva completamente y para aliviar las tensiones internas provocadas por el choque térmico del temple. Estos dos tipos de tratamientos térmicos están en función de la temperatura y del tiempo. Cada uno de los aceros seleccionados para la realización de este trabajo, tienen características y propiedades únicas que están en función de su contenido de elementos de aleación, por esta razón cada material es tratado térmicamente utilizando diferentes variables como la temperatura, el tiempo y el medio de temple. A continuación se mencionan los parámetros de tratamiento seleccionados para cada tipo de acero:

## ACERO D2

- 1) **Punto eutéctico y temple:** Se calentara el acero hasta alcanzar la temperatura de eutéctica de 990°C y mantendrá a temperatura por 30min, inmediatamente se retirará de la mufla y se enfriara al aire.
- 2) **Revenido:** Posteriormente el material se calentara nuevamente a una temperatura de 372 °C y se mantendrá a temperatura por 15 min, y se enfriará al aire.

## ACERO H-13

- 1) **Punto eutéctico y temple:** se calentara el acero hasta alcanzar la temperatura de eutéctica de 1020°C y mantendrá a temperatura por 30min, inmediatamente se retirará de la mufla y se enfriara al aire.
- 2) **Revenido:** Posteriormente el material se calentara nuevamente a una temperatura de 595°C y se mantendrá a temperatura por 15 min, y se enfriará al aire.

## ACERO 1045

- 1) **Punto eutéctico y temple:** se calentara el acero hasta alcanzar la temperatura de eutéctica de 845°C y mantendrá a temperatura por 15min, inmediatamente se retirará de la mufla y se enfriara en agua.
- 2) **Revenido:** Posteriormente el material se calentara nuevamente a una temperatura de 350°C y se mantendrá a temperatura por 15 min, y se enfriará al aire.

En la literatura revisada, los parámetros establecidos de tratamiento térmico de los aceros están fundamentados en los estándares establecidos por el Instituto Americano del Hierro y el Acero (AISI por sus siglas en ingles), por lo que se calcularon promedios de las temperaturas eutécticas de temple y revenido, así como del tiempo de homogenización. En la Tabla 21, se muestran los parámetros estandarizados por la norma AISI respecto a las variables de control para la aplicación del tratamiento térmico de los aceros D2, H13 y 1045.

**Tabla 21. Parámetros de tratamiento térmico establecidos por la AISI [3, 8, 12]**

TIPO DE ACERO	EUTÉCTICO [°C]	TIEMPO t [min]	MEDIO DE TEMPLE	DUREZA C/TEMPLE [HRC]	REVENIDO [°C]
H 13	995-1040	15-40	Aire	49-53	540-650
D2	970-1010	15-40	Aire	61-64	205-540
1045	845	15	Agua, Salmuera	55-64	300-400

### 8.5. Proceso de Nitruración

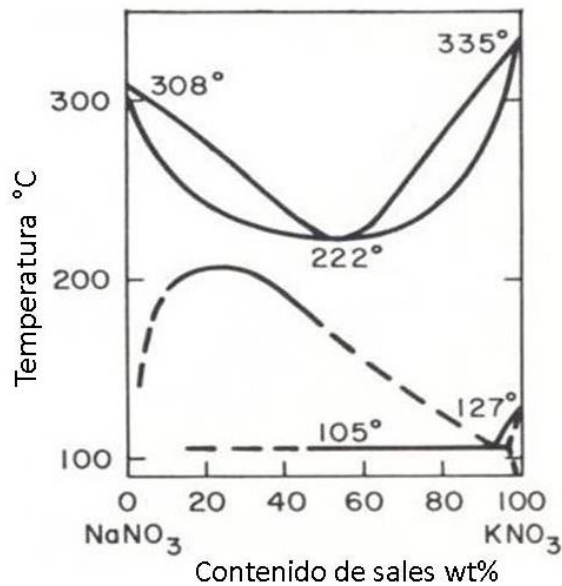
Los tratamientos de nitruración mediante baños de sales fundidas se realizan a temperaturas aproximadas de 550 a 650°C. Se utilizaron tiempos de tratamiento de 60 y 180 empleando sales de cianatos y nitratos. Para llevar a cabo este proceso se realizaron los siguientes pasos:

1. Para la primera mezcla de sales cuya composición química es Cianato de sodio (NaCNO) + Carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) se estableció una proporción de 30-70%, por lo que en una balanza digital se pesaron 30 y 70 gr respectivamente de las sales antes mencionadas. En estado de equilibrio el punto eutéctico de esta mezcla es a 542°C, por lo tanto están dentro del intervalo de temperatura de nitruración que es de 500-570°C. En la Figura 15, se muestra el diagrama de equilibrio con respecto al porcentaje en peso de esta mezcla de sales de nitruración.



**Figura 15. Diagrama de equilibrio del NaCNO+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.**

- La segunda mezcla de sales utilizada está compuesta de Nitrato de sodio (NaNO<sub>3</sub>) + Nitrato de Potasio (KNO<sub>3</sub>), en estado de equilibrio su punto eutéctico es a los 222°C, también está dentro del intervalo de la temperatura de nitruración de 500-570°C la proporción establecida para esta mezcla es de 50-50%, pesándose 50gr NaNO<sub>3</sub> y 50gr KNO<sub>3</sub>. En la Figura 16, se muestra el diagrama de equilibrio con respecto al porcentaje en peso de esta mezcla de sales de nitratos.



**Figura 16. Diagrama de equilibrio de NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub>.**

3. Una vez que la proporción de cada una de las mezclas fue establecida, se vertieron en dos recipientes (crisoles) de acero inoxidable, con medidas de 10 x 6.5 x 6.5 cm, junto con las muestras metálicas.
4. Los dos crisoles se introdujeron en un horno eléctrico de piso, el cual se programó para alcanzar una temperatura de 600 y 650°C según se necesitara. Cuando el horno alcanzó dichas temperaturas, se midió el tiempo de nitruración de 60 o 120 min dependiendo el caso. Al terminar el tiempo de nitruración, las muestras fueron retiradas de los crisoles y enfriadas en agua. Este mismo procedimiento fue realizado para nitrurar las probetas de los tres tipos de aceros utilizando sales de cianatos y nitratos.

## **8.6. Caracterización de probetas nitruradas**

**Difracción de rayos X:** Después de haber realizado el tratamiento termoquímico de nitruración, las probetas de los tres tipos de acero fueron caracterizadas con la técnica de difracción de rayos X en un difractómetro para obtener información y determinar la identidad de los compuestos intermetálicos (nitruros) formados en la superficie del material.

**Microscopía Electrónica de Barrido:** Posterior al análisis de difracción se hizo un corte transversal a las probetas nitruradas para montar estas pequeñas piezas en baquelita, esto con la finalidad de observar a nivel microscópico las capas de nitrurado u óxido, incluyendo la áreas de mayor concentración de los elementos a estudiar como el nitrógeno. También se obtuvieron micrografías para analizar detalladamente la capa de nitrurado, se hicieron mapeos elementales para observar la distribución de los elementos químicos que conforman la capa de difusión y el sustrato, y se cuantificó el porcentaje en peso de dichos elementos en la probeta, mediante un análisis de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en ingles).

**Pruebas de dureza Vickers:** Después de haber realizado el análisis en el SEM, las probetas se caracterizaron por la técnica de microdureza Vickers, para evaluar el grado de dureza que obtuvieron los materiales cuando se difunde nitrógeno y se forman películas o recubrimientos

superficiales de nitrurado a niveles micrométricos. Se hizo nuevamente un corte transversal en cada una de las probetas de los tres materiales para montarlas en baquelita, y así poder medir y analizar la dureza en diferentes áreas del recubrimiento.

**Espectroscopía de Impedancia Electroquímica:** Para finalizar el proceso experimental de este trabajo, se evaluaron las propiedades electroquímicas de los recubrimientos en soluciones salinas aciduladas de  $H_2SO_4+NaCl$ , empleando la técnica de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) de los aceros AISI D2, H13, y 1045 antes y después de haber sido sometidos a tratamiento termoquímico de nitruración.

Las pruebas de corrosión se realizaron montando las muestras nitruradas en una celda electroquímica con tres electrodos:

- **Electrodo de trabajo (WE).** En un sistema electroquímico, es el electrodo en el que está ocurriendo la reacción de interés. Para este caso los electrodos de trabajo son las muestras nitruradas de los tres tipos de acero (D2, H13 y 1045).
- **Electrodo de referencia (RE).** El electrodo de referencia permite generar potenciales reproducibles y constantes cuando se aplican pequeñas corrientes eléctricas. Lo que nos permitió conocer a que potencial ocurrió el proceso de óxido-reducción. Se utilizó un electrodo  $Ag/AgCl$  para realizar las pruebas de corrosión.
- **Contra electrodo (CE).** Es un electrodo no polarizable que tiene la función permitir el paso de un flujo de corriente eléctrica a través de la solución electrolítica hacia la muestra a medir. Generalmente se utilizan electrodos de carbono de 3mm de diámetro.

Para la realización de las pruebas de impedancia y curvas polarización potenciodinámica, se utilizó un potenciostato tipo versaSTAT4 de la marca de Princeton Applied Research (PAR). Los datos de EIS se obtuvieron aplicando una señal sinusoidal con un voltaje de 10 mV a potencial de circuito abierto, en el rango de frecuencia de 100KHz a 0.1 Hz, con los datos obtenidos se construyen gráficos de  $Z_{real}$  vs.  $Z_{imaginaria}$  para la caracterización de los espectros de impedancia.

Por otro lado los diagramas de  $\log I$  vs  $E$  (POLARIZACIÓN ANÓDICA) se obtuvieron haciendo un barrido en potencial desde -250 a 1600 mV al potencial de circuito abierto a una velocidad de 10 mV/s. Del análisis de los diagramas de Tafel indicaran los mecanismos de pasivación contra la corrosión por picaduras mediante la formación de una capa de nitruro de hierro.

## **9.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Las probetas nitruradas de los tres tipos de aceros fueron caracterizadas con diferentes técnicas: por difracción de rayos X para identificar los compuestos que conforman la capa de transformación, microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar el espesor de la capa nitrurada, su composición química y la distribución superficial de los compuestos intermetálicos formados. Posteriormente las probetas se sometieron a pruebas de dureza Vickers (Hv) para evaluar la dureza de la capa formada, y finalmente se evaluaron las propiedades electroquímicas y anticorrosivas de los aceros nitrurados mediante impedancia electroquímica (EIS).

### **9.1. Espectrometría de emisión de chispa**

De acuerdo con la literatura los aceros son clasificados en función de sus características específicas, propiedades mecánicas, composición química y aplicación. Cada una de estas clasificaciones a su vez se subdivide en otros grupos. La clasificación más común de los aceros está dada por el contenido de carbono y los elementos de aleación como el cromo, silicio, vanadio, molibdeno, que le brindan nuevas propiedades mecánicas como alta resistencia, tenacidad, y dureza.

Como requisito antes de iniciar cualquier tipo de experimentación, es necesario comprobar la composición química de los materiales que serán empleados. Los tres aceros fueron caracterizados por la técnica de Espectrometría de Emisión de Chispa (OES) para determinar su composición elemental y el contenido del porcentaje en peso de los elementos presentes en las muestras.

En la Tabla 22, se muestran los resultados del análisis de chispa, que son comparados con la composición nominal emitida por la norma internacional del AISI. De esta manera se pudo comprobar que los materiales seleccionados para este trabajo si cumplen con los requerimientos mínimos establecidos por la norma.

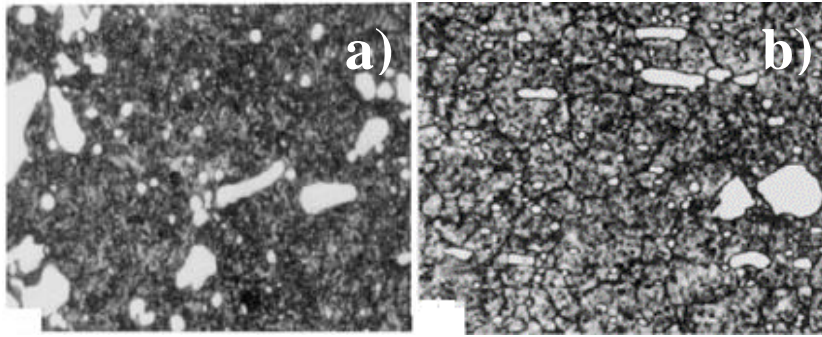
**Tabla 22. Comparación de análisis de chispa con la norma AISI**

<b>Acero</b>	<b>%C</b>	<b>%Si</b>	<b>%Mn</b>	<b>%Cr</b>	<b>%Mo</b>	<b>%V</b>
<b>D2 (Chispa)</b>	1.38	0.3	0.5	10.58	0.5	0.1
<b>AISI</b>	1.55	0.3	0.4	11.8	0.5	0.1
<b>H13 (Chispa)</b>	0.4	0.08	0.3	4.7	1.3	0.7
<b>AISI</b>	0.3	1	0.4	5.4	1.3	0.9
<b>1045 (Chispa)</b>	0.5	0.2	0.8	0.06	0.002	0.03
<b>AISI</b>	0.5	0.3	0.6	0.04	0.001	0.04

## 9.2. Micrografías del acero D2

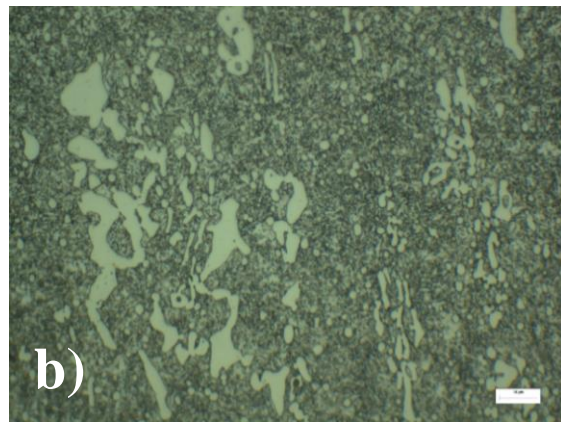
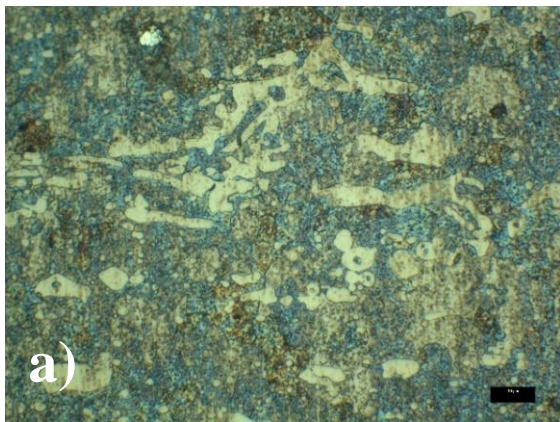
El acero D2 es uno de los materiales más populares dentro de la serie D, perteneciente al grupo de los grado herramienta para trabajo en frio y, es fácilmente identificado debido a las siguientes características: profundo endurecimiento, baja distorsión y alta resistencia al ablandamiento, además de poseer una resistencia media a la decarburización, propiedades que pueden ser mejoradas a través de un tratamiento térmico.

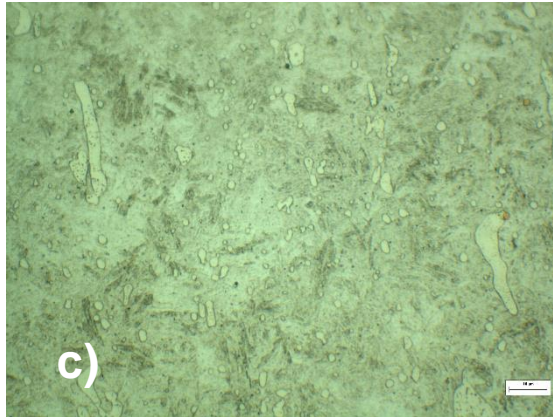
La finalidad de los tratamientos térmicos es mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones de un mismo metal, modificando la estructura cristalina que forman a los aceros sin variar su composición química. El acero D2 posee un tipo de microestructura ferrítica con carburos de cromo que se distribuyen en todo el material, este tipo de microestructura es muy común para este tipo de acero, donde se observa la formación de estos precipitados debido al alto contenido de C y Cr respectivamente, además los carburos tienen alta resistencia a la corrosión y a la oxidación incluso a altas temperaturas. En la Figura 17, se muestra la microestructura de un acero D2 donde a) corresponde al acero sin tratamiento térmico, y b) al acero con tratamiento térmico de temple.



**Figura 17. Microestructuras de un acero D2 (tomadas de ASM International) [5]**

Para conocer los micro-constituyentes de nuestro material, fue necesario revelar su microestructura utilizando un reactivo de ataque Vilella, y mediante un microscopio óptico Olympus Vanox AHMT3 se obtuvieron las micrográficas correspondientes, que permitieron visualizar que el cambio más significativo entre las transformaciones micro-estructurales del acero D2 se encuentra en los incisos (b) y (c) de la Figura 18, debido a la formación de una matriz de martensita muy fina generada por la austenización, donde los carburos de cromo comenzaron a disolverse iniciando un proceso de nucleación que dispersó de manera más uniforme estos precipitados. Como se puede observar en el inciso (a) Figura 18, los carburos en el acero sin tratamiento tienen formas y tamaños irregulares, después de aplicado el tratamiento térmico de temple y revenido, los carburos comienzan a reducir su tamaño y dispersarse en la matriz de martensita como se muestra en los incisos (b) y (c).

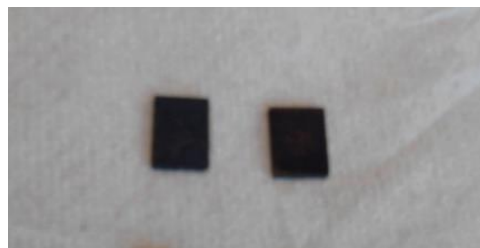




**Figura 18. a) Acero D2 sin T.T., b) Acero D2 con T.T. (Temple) y c) Acero D2 con T.T (Temple y revenido)**

### **9.3. Probetas nitruradas de acero D2**

Después de haber realizado el tratamiento termoquímico en baños de sales fundidas, las probetas del acero D2 adquirieron tonalidades distintas. Las probetas nitruradas con una mezcla de sales de  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  adoptaron una coloración negra, y para el caso de la mezcla de sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  las probetas adquirieron una tonalidad cobriza resultado de las reacciones termoquímicas que se llevaron a cabo en la superficie como se puede observar en la Figura 19. Las tonalidades adquiridas por los materiales, son el resultado de la descomposición de las sales que reaccionaron con el hierro superficial y los elementos de aleación de cada material.



**Figura 19. Muestras nitruradas de acero D2 con mezcla de sales  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , y  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$**

#### 9.4. Difractogramas del acero D2 nitrurado

Como resultado de las pruebas realizadas y los datos obtenidos en el laboratorio de difracción de rayos X, fue posible graficar, observar e interpretar los anteriores difractogramas identificando patrones repetitivos en el EXP1-D2 Y EXP2-D2, donde se encuentra magnetita mejor conocida como óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), este compuesto puede presentarse en forma granular o cristales octaédricos. El ángulo de reflexión donde se presenta la mayor intensidad de 100 pertenece al EXP3-D2 siendo  $2\theta = 35.42^\circ$ , estos datos son representativos de cada material y están fundamentados de acuerdo a los estándares y patrones de difracción del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD por sus siglas en ingles).

Por otra parte el EXP4-D2 también presentó la formación de otro compuesto  $\text{Fe}_3\text{N}$  (Nitruro de Hierro), donde los ángulos de reflexión que presentan las mayores intensidades son:  $2\theta = 38.09^\circ$  intensidad 186,  $2\theta = 40.80^\circ$  intensidad de 238, y  $2\theta = 43.42^\circ$  con una intensidad de 999. En la Figura 20, se muestran los difractogramas correspondientes a los experimentos 1-4 de las probetas de acero D2 nitruradas con la mezcla de sales de  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ .

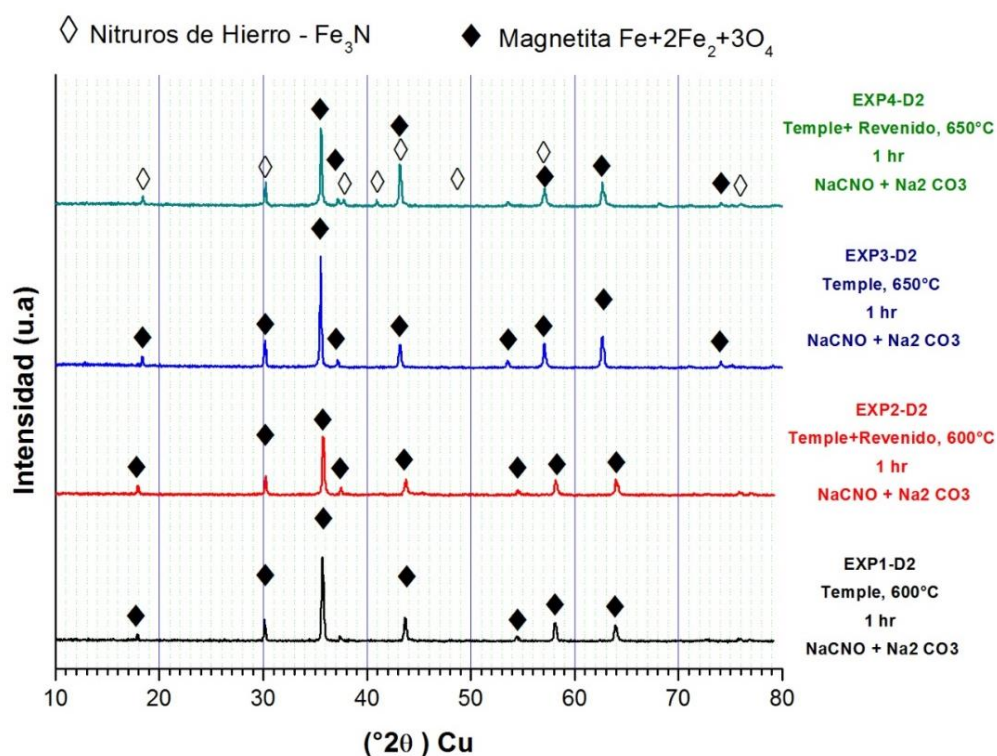
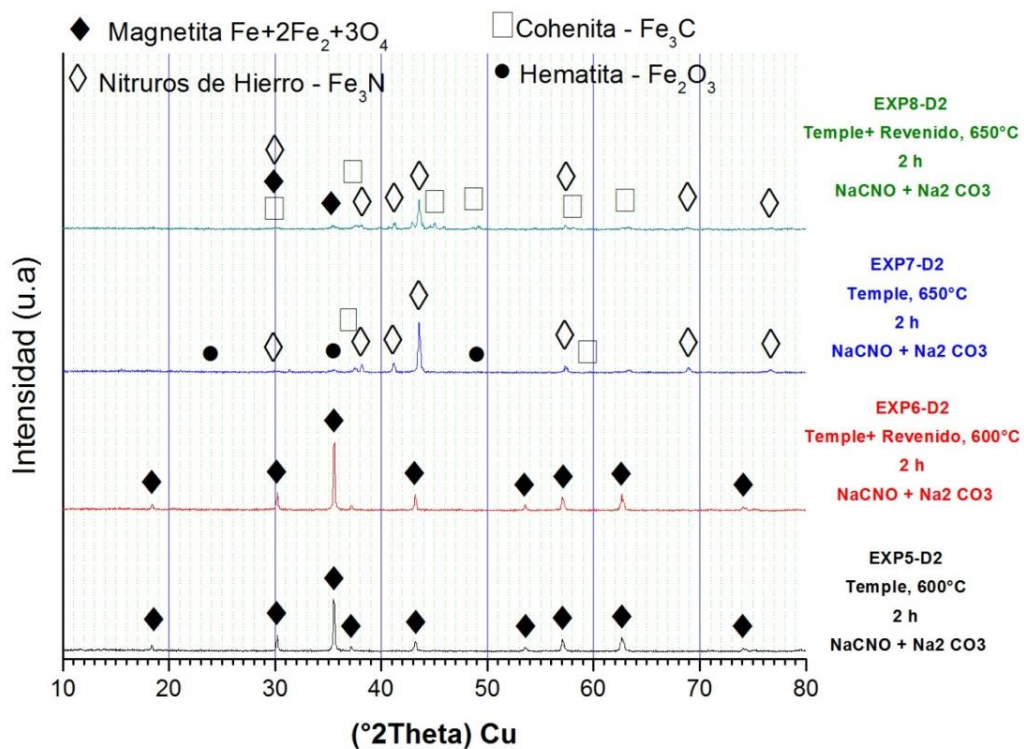


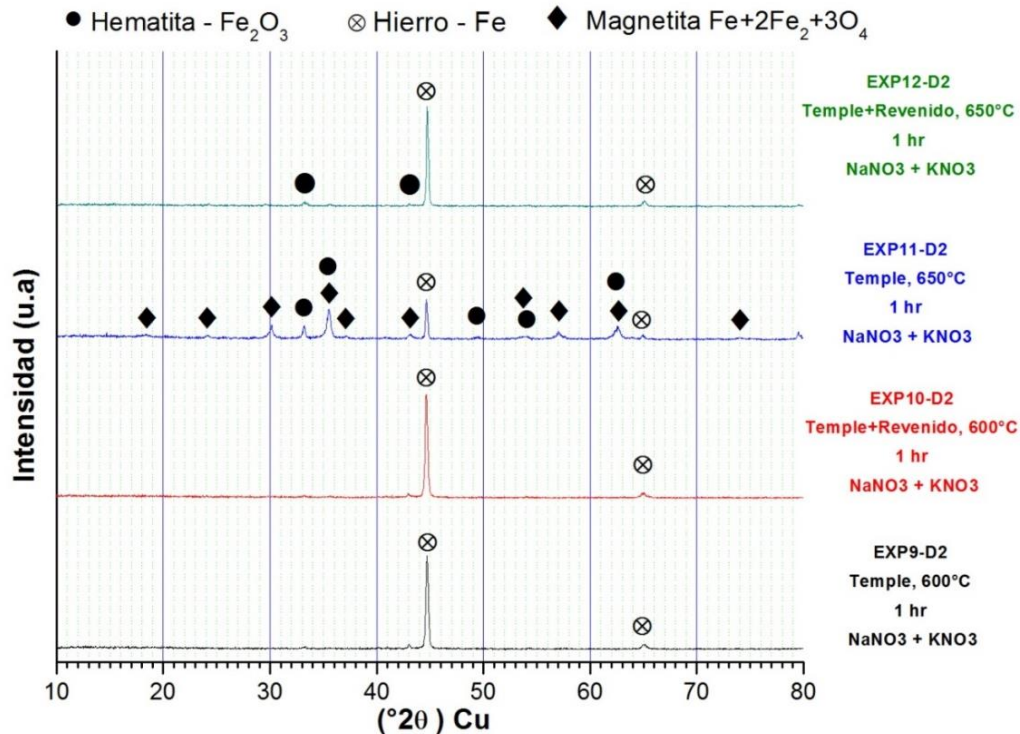
Figura 20.- Difractogramas 1-4 del acero D2 Nitrurado con sales de  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Los difractogramas de los EXP5-D2 y EXP6-D2 mostrados en la Figura 21, presentan patrones de difracción idénticos, ya que en ambos solo se identificó magnetita, lo que indica la formación de una capa de óxido en la superficie. No fue posible identificar nitruros u otros compuestos intermetálicos. En los EXP7-D2 y EXP8-D2 se identificaron tres compuestos: Nitruros de hierro (FeN), Cementita (Fe<sub>3</sub>C) mejor conocida como carburo de hierro, y Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) otro tipo de óxido de hierro. El análisis indica que como resultado del tratamiento de nitruración, las muestras obtuvieron alta dureza superficial debido a la formación de nitruros de hierro, además de conseguirse la difusión simultánea de carbono, proporcionándole un incremento en su resistencia al desgaste. Por otro lado también se encontró hematita, lo que indica que existe cierto grado de oxidación distribuido en la superficie. En la Figura 21, se muestran los difractogramas correspondientes a los experimentos 5-8 de acero D2 nitrurado con la mezcla de sales de NaCNO+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



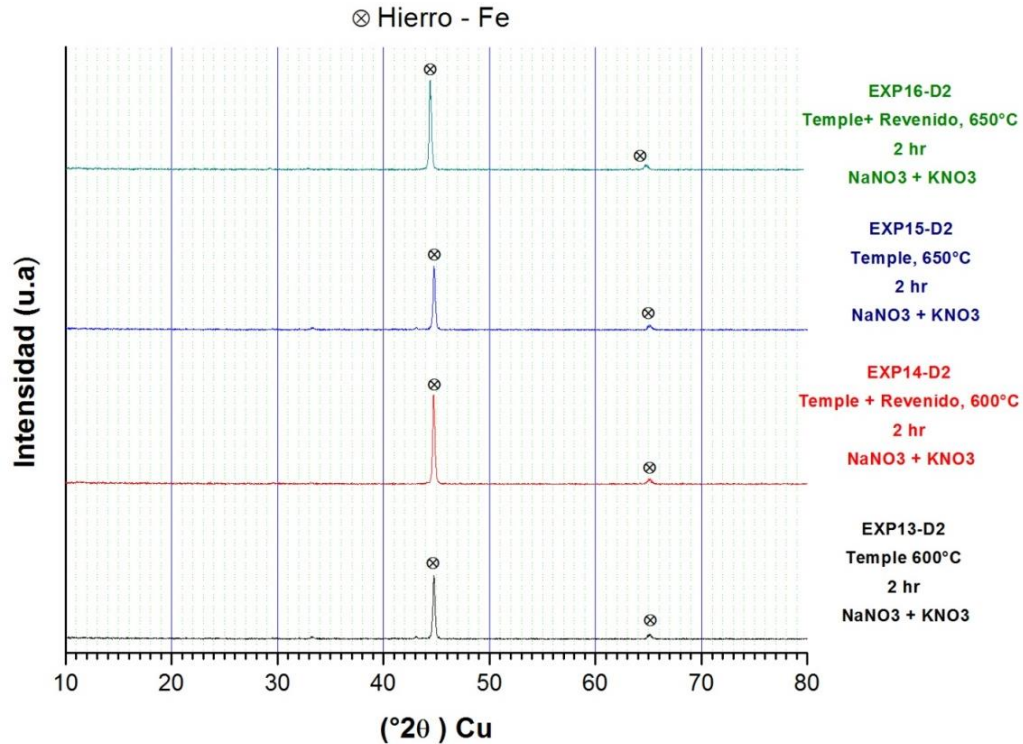
**Figura 21. Difractogramas 5-8 del acero D2 nitrurado con sales de NaCNO+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

En los difractogramas del EXP9-D2 y EXP10-D2 de la Figura 22, se muestra el análisis superficial identificó el elemento hierro, y el ángulo de reflexión donde se presenta la mayor intensidad es en  $2\theta = 44.67^\circ$ . Mientras que, en el EXP11-D2 y EXP12-D2 se encontraron magnetita, hematita y hierro como el elemento base, la mezcla de sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  no resulto efectiva en la nitruración ya que solo se formaron películas de óxido en las paredes superficiales de las probetas.



**Figura 22. Difractogramas 9-12 de acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$**

En los difractogramas 13-16 que se muestran en la Figura 23, solo fue posible identificar el elemento hierro, lo que significa que no hubo formación de nitruros u otro tipo de compuesto intermetálico. En comparación con los experimentos 11 y 12 no existe evidencia de la formación de algún tipo de óxido.



**Figura 23. Difractogramas 13-16 de acero D2 nitrurado con sales de NaNO<sub>3</sub>+KNO<sub>3</sub>**

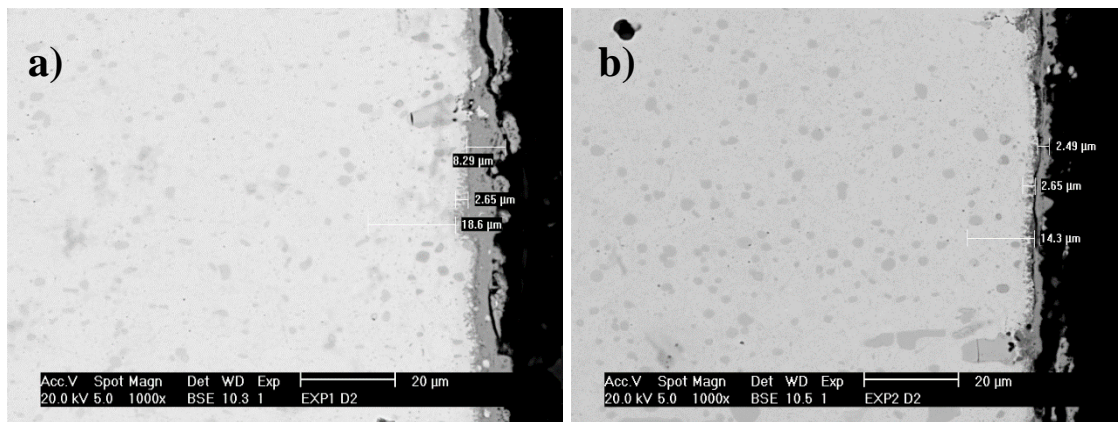
Los datos obtenidos de las pruebas de difracción que se realizaron a las muestras de los tres tipos de materiales, fueron graficados y agrupados con la ayuda del software Origin Lab 8 para facilitar su interpretación en base a las condiciones experimentales establecidas.

### 9.5. Microscopía Electrónica de Barrido y EDS para el acero D2

Las probetas nitruradas de acero D2 fueron caracterizadas mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con la finalidad de comprobar a nivel microscópico los resultados del análisis de difracción de rayos X, a través de la obtención de micrografías que nos permitieron observar y analizar de manera más clara y profunda, el espesor de las películas de nitrurado u óxido formadas en la superficie del material, verificar su homogeneidad, el grosor que posee y los posibles cambios generados por el tratamiento termoquímico aplicado. También se realizaron mapeos de ciertos elementos presentes en las capas, y mediante un análisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) se identificó y cuantificó la composición química,

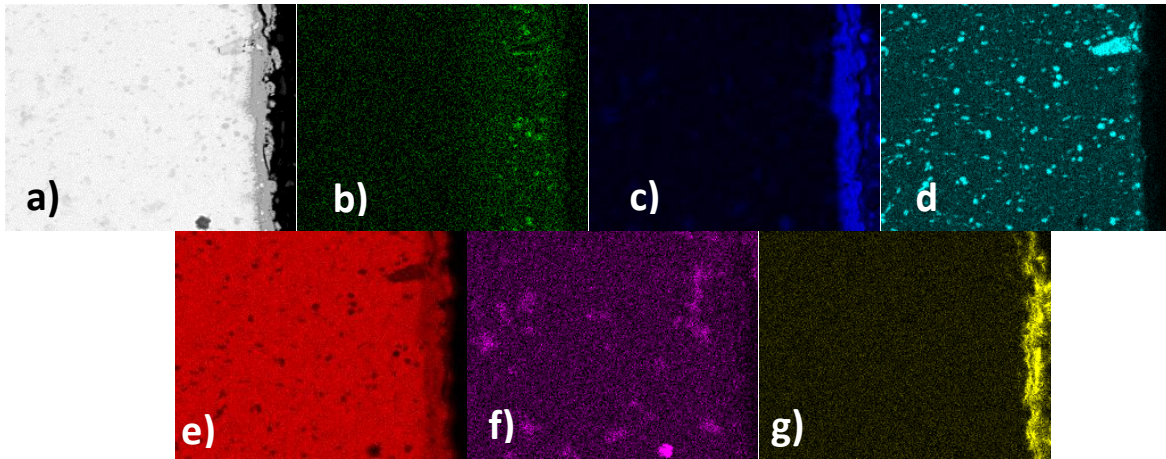
así como el contenido de los elementos de aleación distribuidos en la superficie nitrurada y en el sustrato. A continuación se describen los resultados obtenidos del análisis antes mencionado.

En la micrografía del EXP1-D2 mostrada en la Figura 24 inciso a), se observan tres capas no homogéneas con diferentes espesores, que van desde los 2.65 – 18.6  $\mu\text{m}$  siendo esta última la de mayor espesor. Es posible comprobar la existencia de una capa de difusión ya que el mapeo de elementos muestra que si existe una cantidad de nitrógeno y oxígeno distribuida en los límites superficiales de la muestra, inclusive puede apreciarse una cantidad de nitrógeno encapsulado en los carburos. En la micrografía del EXP2-D2 de la Figura 24 inciso (b), se observa una capa de nitrógeno con un espesor aproximado de 14.3  $\mu\text{m}$  ya que su grado de penetración fue menor. La capa de óxido formada tiene un espesor aproximado de 2.5  $\mu\text{m}$ , estas películas pueden ser producto del calentamiento del material y del tiempo de permanencia en el baño de nitruración. La base del sustrato es una matriz de martensita fina con carburos de cromo distribuidos en toda su área. En comparación con el EXP1-D2 los carburos no presentan una cantidad considerable de nitrógeno encapsulado.

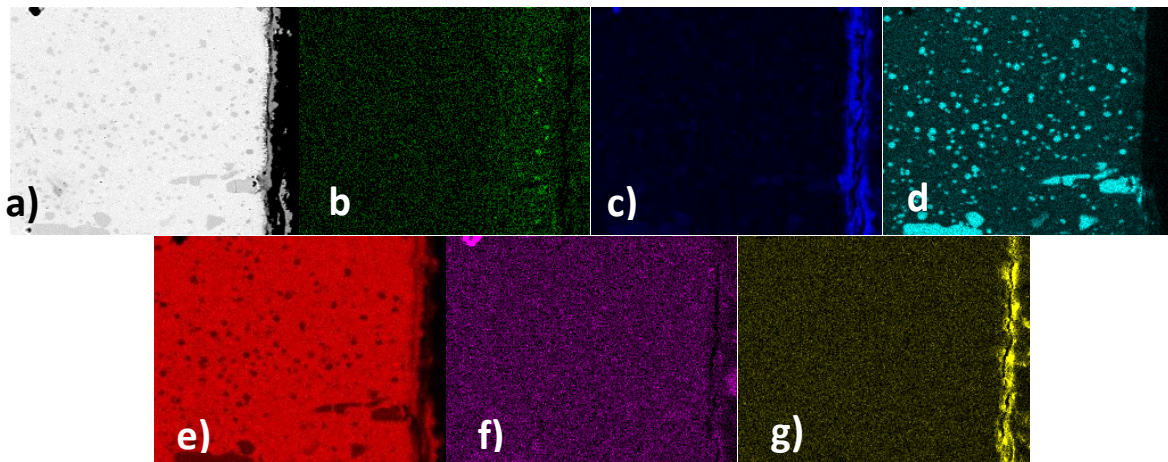


**Figura 24. Acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP1-D2 y b) EXP2-D2**

En los mapeos de la Figuras 25 y 26, inciso (b), es posible observar que existe una cantidad mínima de nitrógeno contenida en dos áreas de la muestra, como en los carburos de cromo ubicados en los límites del recubrimiento. Las capas de óxido mostradas en el inciso (c) de cada mapeo, tienen una forma irregular y poseen un espesor considerable, y es posible observar la distribución de los elementos de aleación y la dispersión de los carburos de cromo mostrados en el inciso (c).

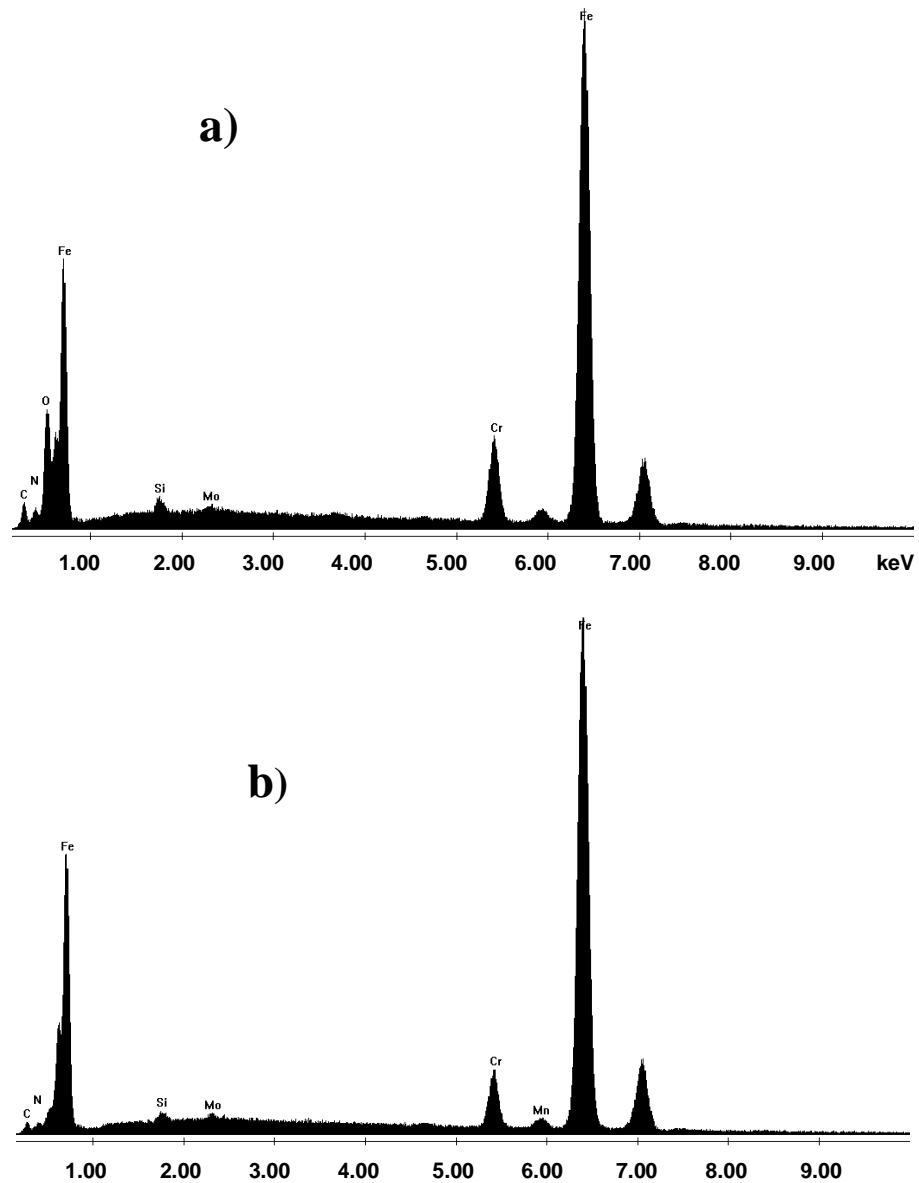


**Figura 25. Mapeo elemental del EXP1–D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno, g) Silicio.**



**Figura 26. Mapeo elemental del EXP2–D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno, g) Silicio**

En la Figura 27, se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección de las probetas nitruradas del EXP1-D2 y EXP2-D2 respectivamente, donde se muestra la presencia del hierro y cromo como elementos base de la aleación, se identifica el nitrógeno en ambas probetas y oxígeno lo que significa la formación de una capa de óxido.



**Figura 27. Análisis EDS del acero D2 nitrurado, a) EXP1-D2 Y b) EXP2-D2**

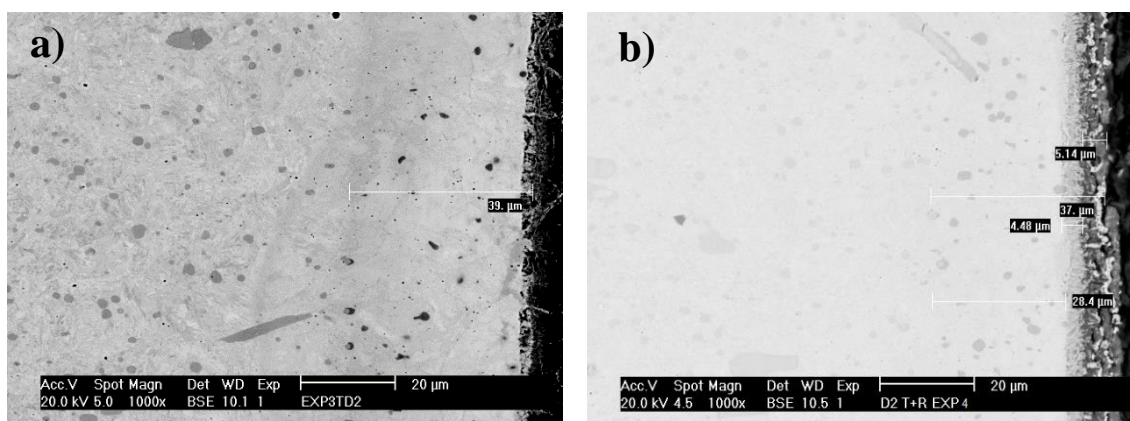
En la Tabla 23, se muestra la cuantificación del porcentaje en peso (wt%) de los elementos analizados con el EDS, y la diferencia entre los contenidos de nitrógeno y oxígeno de las dos probetas.

**Tabla 23. Cuantificación elemental EDS para EXP1-D2 y EXP2-D2**

Elemento/ wt%	N	O	Si	Mo	Cr	Fe	Total
<b>EXP1-D2</b>	2.92	7.06	0.92	0.80	7.13	76.47	100%
<b>EXP2-D2</b>	1.91	-	0.56	0.64	5.50	91.39	100%

En la micrografía del EXP3-D2 mostrada en la Figura 28 inciso (a), se distingue el límite de la capa de difusión debido al cambio de tonalidad entre el sustrato y el área del nitrurado, este recubrimiento tiene un espesor de 39  $\mu\text{m}$  aproximadamente, y los carburos de cromo ubicados en el área de difusión fueron afectados por el nitrurado, encapsulando una cantidad de nitrógeno en ellos.

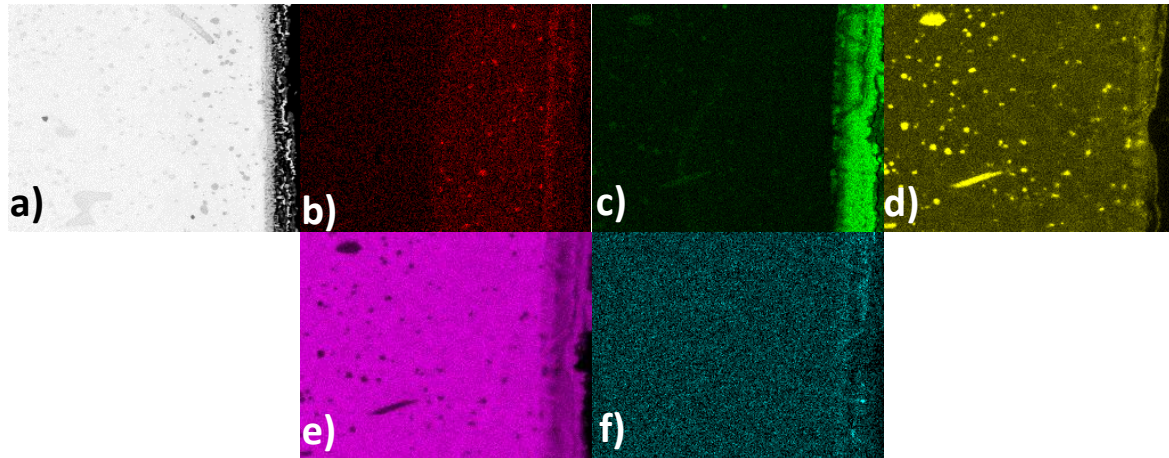
En la micrografía del EXP4-D2 se observa la formación tres capas superficiales, en la capa más externa se aprecia porosidad y/o grietas formadas debido al calentamiento de la pieza y, posee un espesor aproximado de 5.15  $\mu\text{m}$ . La segunda capa está compuesta por óxidos, y se diferencia por el color aunque su espesor no es regular esta bien delimitada y mide aproximadamente 4.50  $\mu\text{m}$ . Por último el tercer recubrimiento es el de mayor espesor con un valor de 29  $\mu\text{m}$ . Estas capas se pueden observar en el inciso (b) de la Figura 28.



**Figura 28. Acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  a) EXP3-D2 y b) EXP4-D2.**

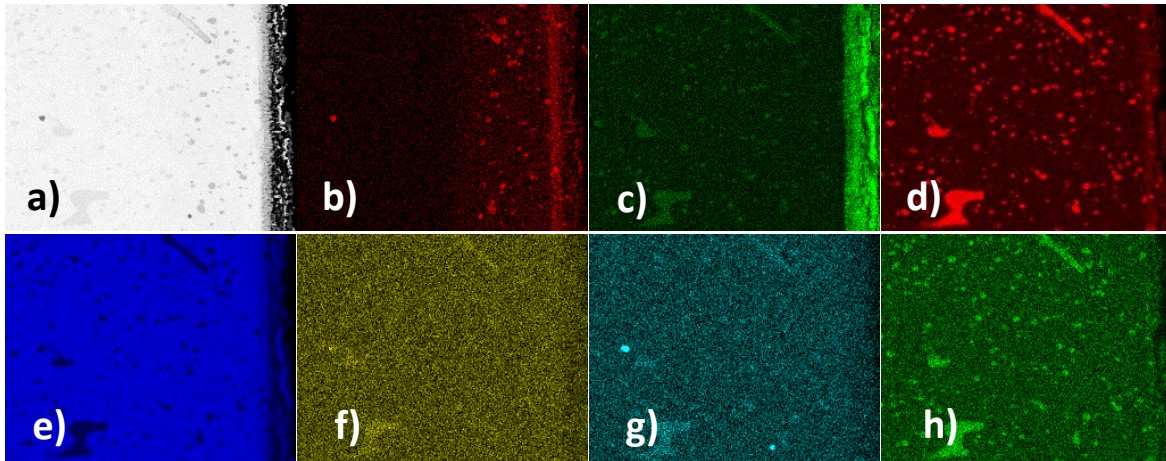
En el mapeo elemental del EXP3-D2 mostrado en la Figura 29 inciso (b), muestra el grado de penetración del nitrógeno en el sustrato y las áreas donde existe mayor concentración de dicho elemento y los carburos afectados por la difusión. También se observa la capa de nitrurado formada en la superficie del metal, y la presencia de oxígeno en cantidades constantes generando

una oxi-nitruración, ya que el oxígeno y el nitrógeno formaron nuevos compuestos en la superficie del material. Los elementos de aleación como el cromo, hierro y molibdeno se encuentran en cantidades constantes lo que indica que a raíz de la nitruración no hubo cambios en el sustrato ni a nivel microestructural.



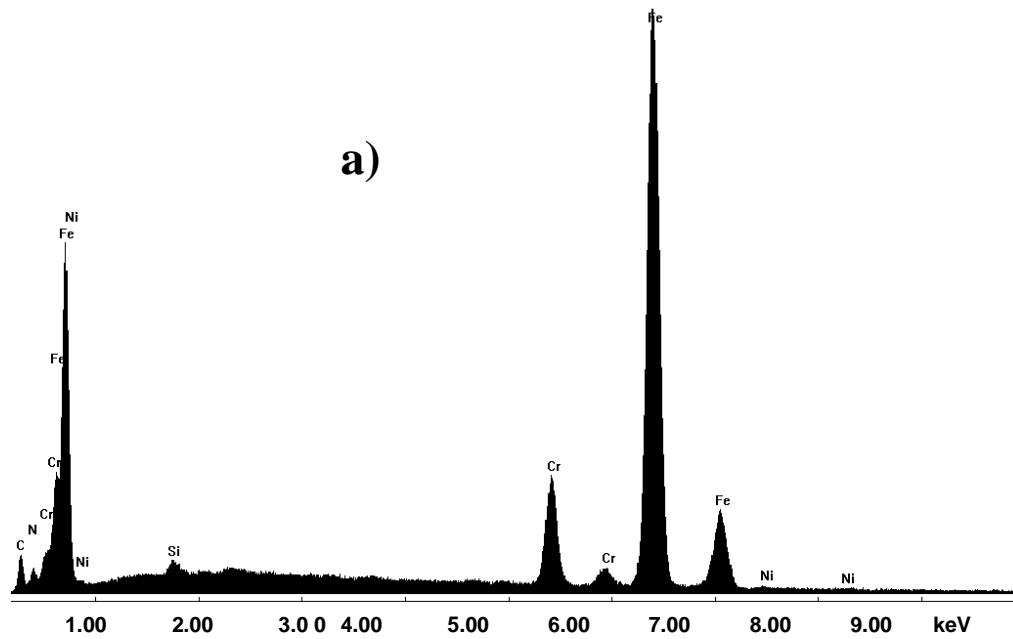
**Figura 29. Mapeo elemental del EXP3–D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Níquel.**

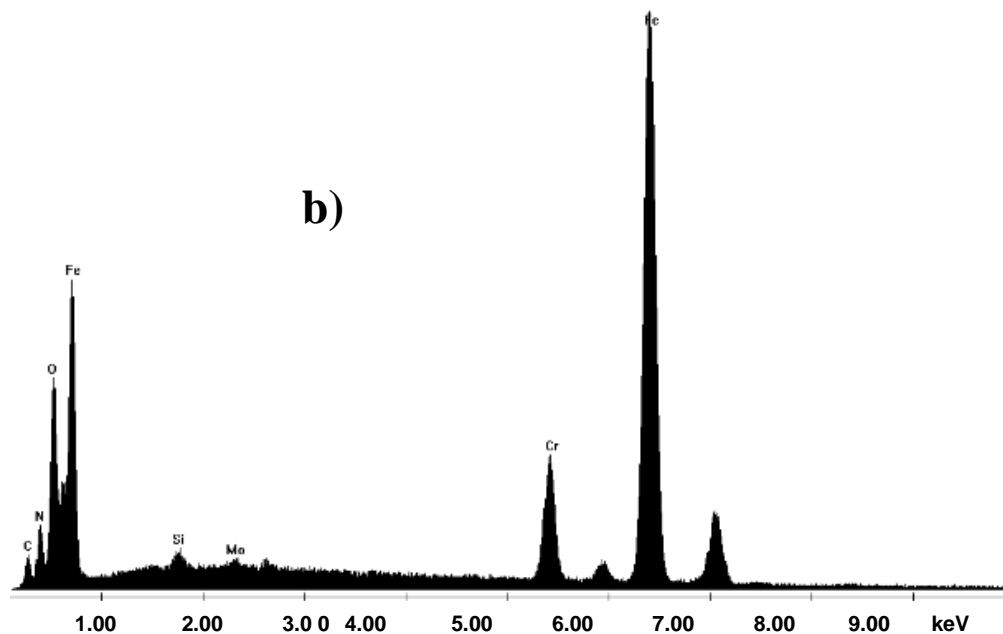
En el mapeo de la Figura 30, se observa gráficamente la formación de dos capas superficiales compuestas de nitrógeno y oxígeno respectivamente, la capa de nitrógeno muestra un área de mayor concentración y difusión, mientras que la capa de óxido está limitada en las paredes superficiales de la muestra. En el análisis de esta probeta se puede decir que durante el tratamiento termoquímico de nitruración, el nitrógeno y el oxígeno difundieron simultáneamente. En los incisos (d-h) de la Figura 30, se muestran los mapeos de los elementos base de aleación del acero D2.



**Figura 30. Mapeo elemental del EXP4-D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno, g) Vanadio, h) Manganeso.**

En la Figura 31 se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección de las probetas nitruradas del EXP3-D2 y EXP4-D2 respectivamente, se identificó la presencia de nitrógeno y oxígeno, y los elementos de aleación que conforman al sustrato.





**Figura 31. Análisis EDS del acero D2 nitrurado, a) EXP3-D2 y b) EXP4-D2**

En la Tabla 24, se muestra el contenido de los elementos analizados mediante el EDS. La cantidad de oxígeno encontrada en ambas probetas es bastante considerable y el contenido de nitrógeno es mayor en el EXP4-D2 que en el EXP3-D2. El contenido de los elementos de aleación varía en función del área analizada.

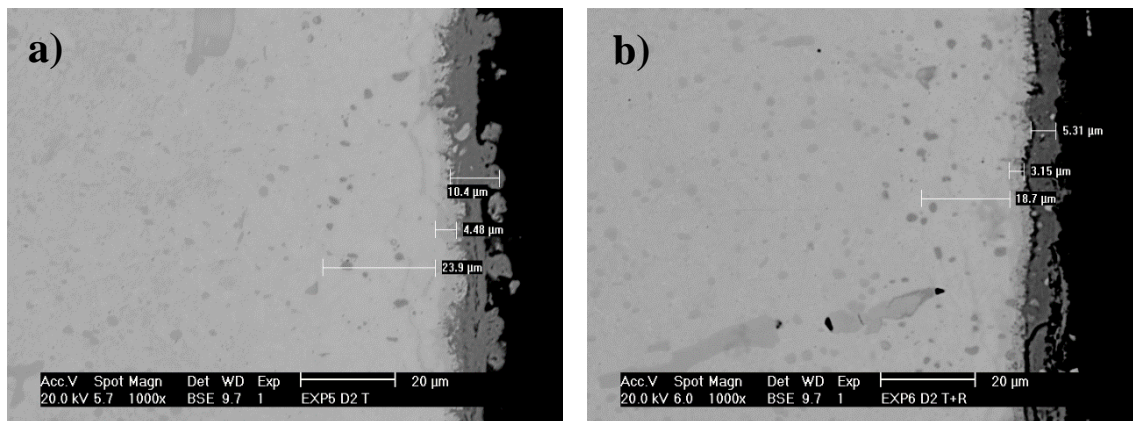
**Tabla 24. Cuantificación elemental EDS para EXP3-D2 y EXP4-D2**

Elemento/ wt%	N	O	Si	Ni	Cr	Fe	Total
<b>EXP3-D2</b>	3.06	7.85	0.81	0.63	9.12	78.53	100%
<b>EXP4-D2</b>	6.66	9.83	1.54	-	9.02	72.91	100%

En la micrografía del EXP5-D2 mostrada en la Figura 32, se observa que la capa más alejada del sustrato posee un espesor de 10  $\mu\text{m}$  aproximadamente, y está compuesta por un óxido formado por el calentamiento del material, esto debido a las condiciones de temperatura y el tiempo de permanencia. La segunda capa de difusión tiene un espesor de 24  $\mu\text{m}$  aproximadamente, en esta área se puede apreciar que el borde de grano comienza a delimitarse

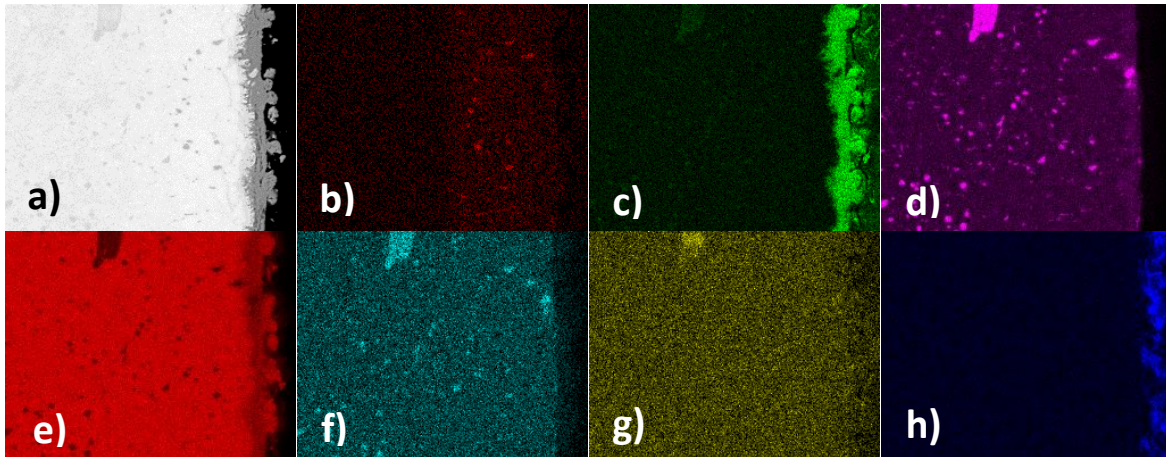
por efecto del calentamiento y, la capa de nitrurado es visible debido al cambio de color de los carburos de cromo que fueron afectados por la difusión del nitrógeno.

En la micrografía del EXP6-D2 se identifica una capa de óxido que tienen un espesor aproximado de 5.3  $\mu\text{m}$ , presentando una forma irregular como se observa en la Figura 32. Una segunda capa con menor espesor de 3.1  $\mu\text{m}$  indica la presencia de los nitruros. Por último la tercera capa que es la de difusión tiene un espesor aproximado de 20  $\mu\text{m}$ , y se aprecia la matriz de martensita, donde el límite de grano es claramente visible. Mientras que los carburos de cromo se encuentran disueltos en todo el substrato, siendo el Cr el segundo elemento de mayor contenido en la aleación.



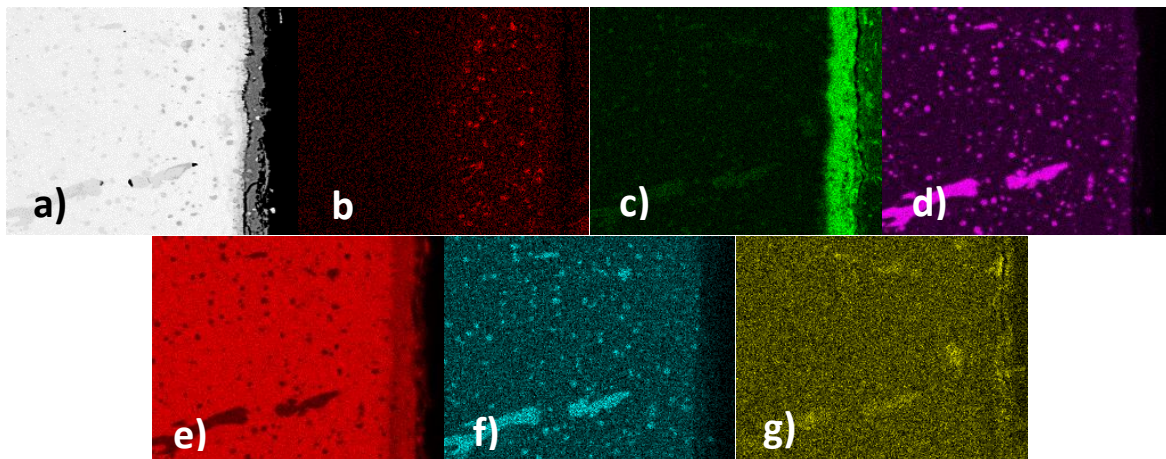
**Figura 32. Acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP5-D2 y b) EXP6-D2.**

Mediante el mapeo elemental de la Figura 33, se confirmó la distribución superficial de nitrógeno los elementos de aleación y en el inciso (b) se observa la penetración del nitrógeno en la superficie del substrato y los carburos de cromo afectados por la difusión. El espesor de la capa superficial de óxido mostrada en el inciso (c) tiene una forma irregular y depende directamente de la temperatura y el tiempo de permanencia en el tratamiento, generando que el óxido avance a través del límite de grano.



**Figura 33. Mapeo elemental del EXP5–D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Manganeso, g) Molibdeno, h) Silicio.**

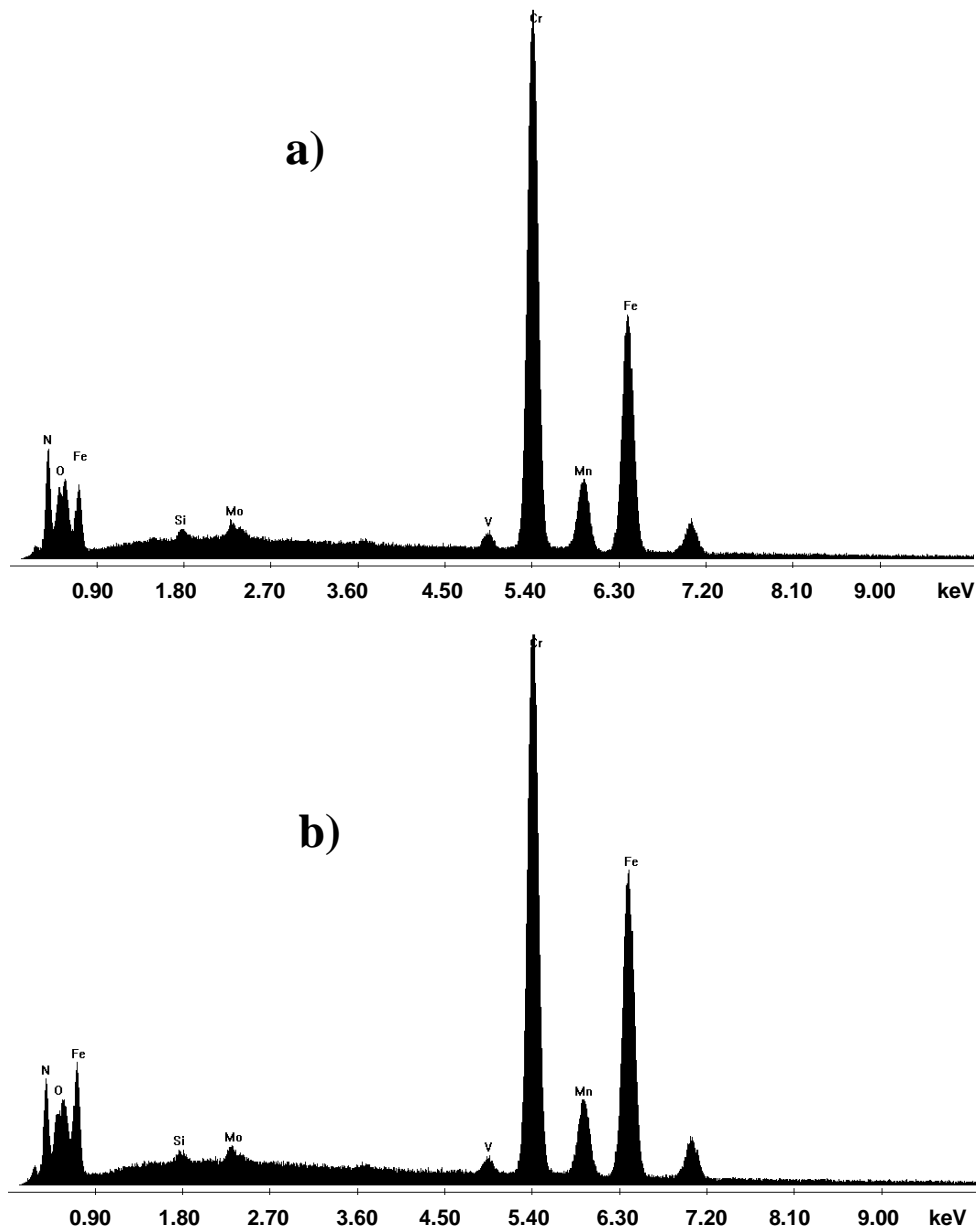
En el inciso (b) de la Figura 34, se muestra la cantidad de nitrógeno encapsulado en los carburos de cromo y la profundidad de difusión. El oxígeno formó una capa de óxido no homogénea con un espesor grueso. En el inciso (d) se aprecia la dispersión de los carburos de cromo en la matriz y sus formas no homogéneas. En los incisos (e-g) se muestra como el hierro, manganeso y molibdeno son elementos de aleación que no sufrieron cambios.



**Figura 34. Mapeo elemental del EXP 6–D2 donde: a) Área analizada; b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Manganeso, g) Molibdeno.**

En la Figura 35, se muestra el análisis puntual EDS realizado a dos carburos de cromo en la probeta del EXP5-D2 y EXP6-D2 respectivamente. Se puede apreciar el pico con más intensidad pertenece al cromo y al hierro por ser elementos predominantes y una cantidad más

grande de nitrógeno en comparación con las capas de nitrurado de otras probetas. Los elementos de aleación como el silicio, molibdeno y vanadio permanecen constantes.



**Figura 35. Análisis EDS del acero D2 nitrurado, a) EXP5-D2 y b) EXP6-D2.**

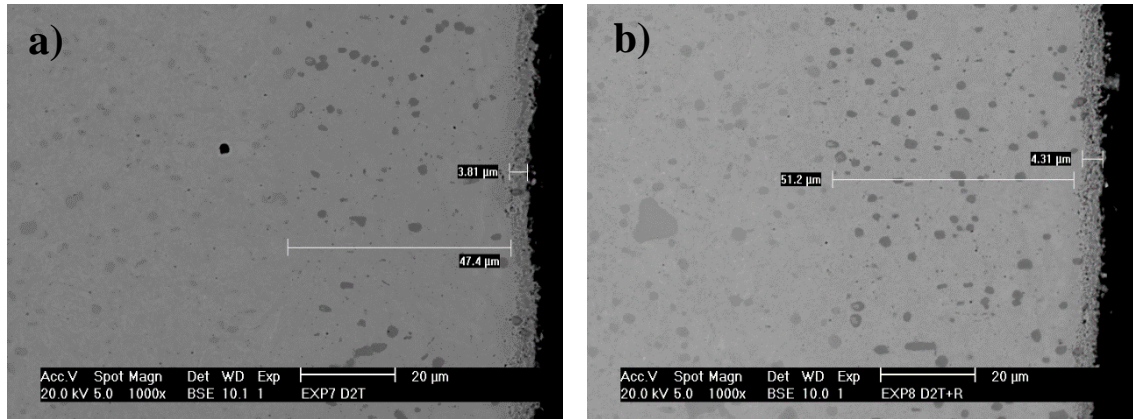
En la Tabla 25, se muestra la cuantificación de los elementos analizados con el EDS. El análisis muestra que si hay nitrógeno encapsulado en los carburos de cromo, y que no hay presencia del oxígeno lo que indica que el cromo es un elemento capaz de disminuir la velocidad de corrosión del acero.

**Tabla 25. Cuantificación elemental EDS para carburos en EXP5-D2 y EXP6-D2.**

<b>Elemento/ wt%</b>	N	O	Si	Mo	V	Cr	Fe	Total
<b>EXP5-D2 CARBURO</b>	11.09	-	0.34	1.54	1.25	46.70	33.10	100%
<b>EXP6-D2 CARBURO</b>	9.81	-	0.51	1.17	1.11	43.17	38.36	100%

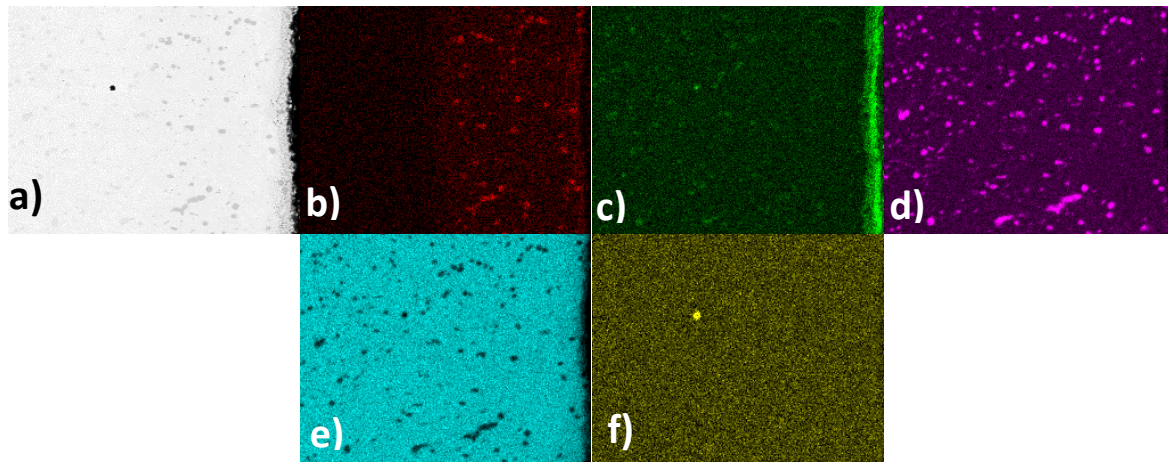
En la micrografía del inciso (a) de la Figura 36, se puede observar una película de difusión muy delgada de 3.81  $\mu\text{m}$  de espesor, tiene una textura rugosa y/o porosa que está compuesta principalmente por óxido, además no es completamente uniforme pero se mantiene constante a lo largo de la pared superficial. La segunda capa tiene un espesor equivalente a 47.5  $\mu\text{m}$  aproximadamente, este recubrimiento contiene una cantidad considerable de nitrógeno, ya que la profundidad de difusión de dicho elemento puede ser observada en el mapeo elemental de la Figura 36, así como la distribución de los elementos aleantes. Cuando los carburos de cromo ubicados en el área del nitrurado fueron observados a través del microscopio electrónico, se encontró que habían adoptado una tonalidad más oscura debido a la cantidad de nitrógeno encapsulado en ellos, a diferencia de los carburos ubicados en la matriz del material que no sufrieron ninguna transformación.

En la micrografía del EXP8-D2 se observa una capa de difusión con una textura porosa, que posee un espesor aproximado de 4.3  $\mu\text{m}$  aproximadamente, su composición base es oxígeno y se distribuye de manera constante a lo largo de la pared superficial. La segunda capa de difusión identificada por el microscopio tiene un espesor equivalente a 51  $\mu\text{m}$  aproximadamente, esta medida de capa es la más representativa en comparación con los anteriores experimentos donde los espesores de capa se encuentran en el intervalo de 15-45  $\mu\text{m}$ . Con la ayuda de la Figura 36 inciso (b), se puede identificar el límite del recubrimiento y la profundidad de la difusión del nitrógeno, así como la formación de la capa de óxido y la distribución de algunos elementos de aleación como el hierro, cromo y molibdeno.



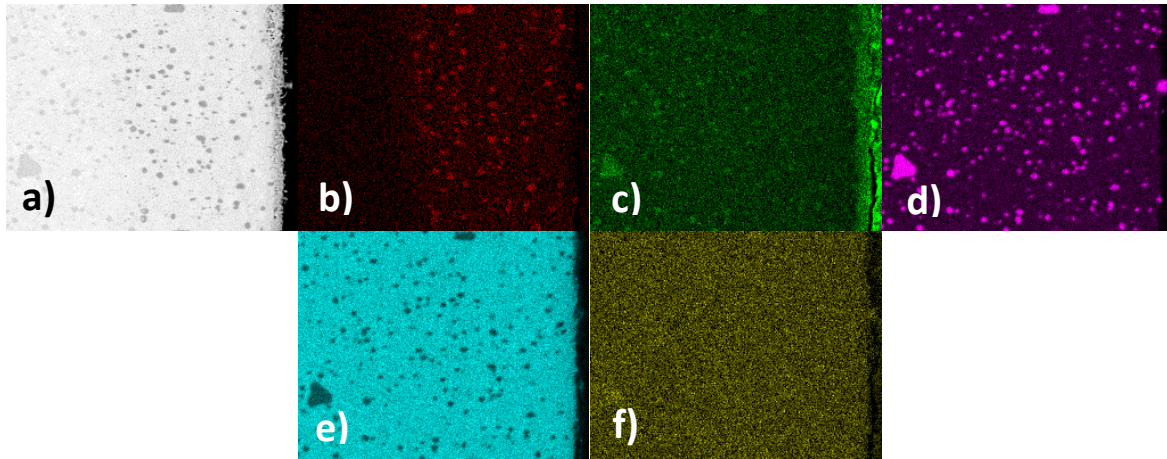
**Figura 36. Acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP7-D2, b) EXP8-D2.**

En el inciso (b) de la Figura 37, se aprecia el límite de difusión del nitrógeno, las áreas de mayor concentración y los carburos de cromo afectados por la nitruración. La capa de óxido mostrada en el inciso (c) es muy delgada en comparación con los experimentos (1-6), y los elementos de aleación permanecen constantes.



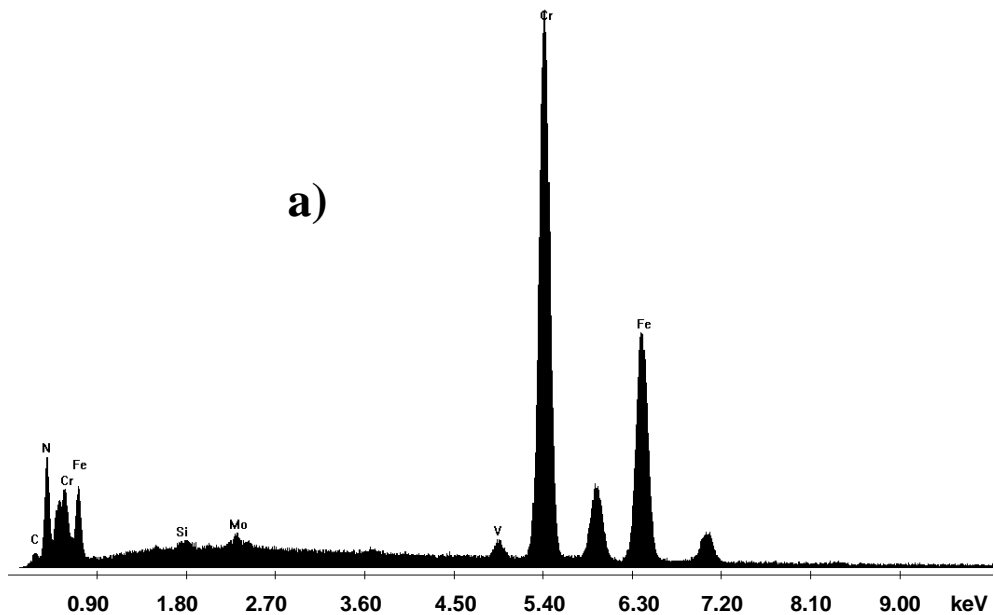
**Figura 37. Mapeo elemental del EXP7-D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno**

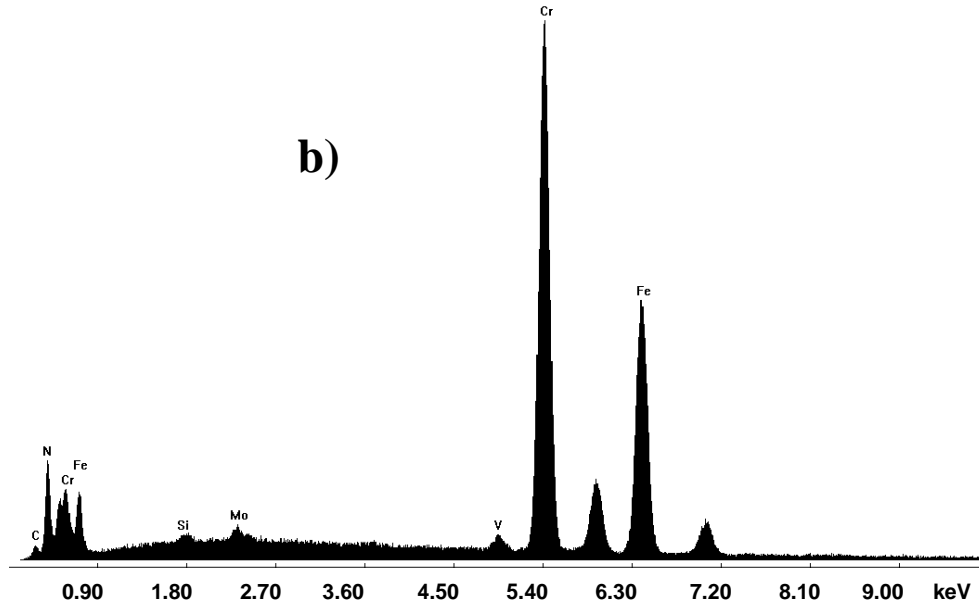
En el inciso (b) de la Figura 38, se observa la distribución del nitrógeno en la probeta, los carburos que se encuentran dentro del área del recubrimiento también fueron afectados por la difusión ya que estos precipitados encapsularon nitrógeno. La capa de óxido mostrada en el inciso (c) es delgada en comparación con los experimentos (1-6), indicando que el material resistió el proceso de oxidación.



**Figura 38. Mapeo elemental del EXP8–D2, a) Área analizada b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno.**

En la Figura 39, se muestra el análisis puntual EDS realizado a un carburo de cromo en el área de la capa de difusión del EXP5-D2 y EXP6-D2 respectivamente. El pico de mayor intensidad pertenece al cromo y al hierro por ser elementos base de la aleación y se detectó nuevamente un alto nivel de nitrógeno. Los elementos de aleación como el silicio, molibdeno y vanadio permanecen constantes.





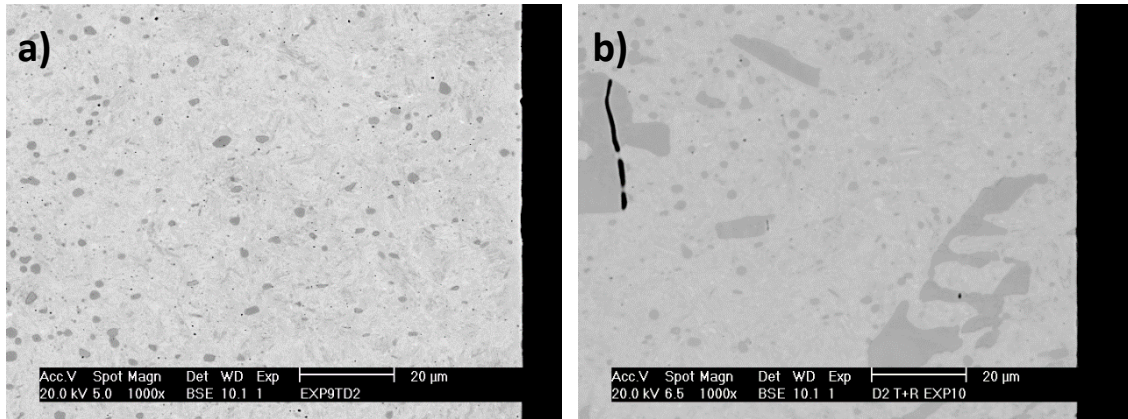
**Figura 39. Análisis EDS del acero D2 nitrurado, a) EXP7-D2 y b) EXP8-D2.**

En la Tabla 26, se muestra la cuantificación de los elementos analizados con el EDS. El análisis muestra que si hay nitrógeno encapsulado en los carburos de cromo, y que no hay presencia del oxígeno debido al alto contenido de cromo en el sustrato.

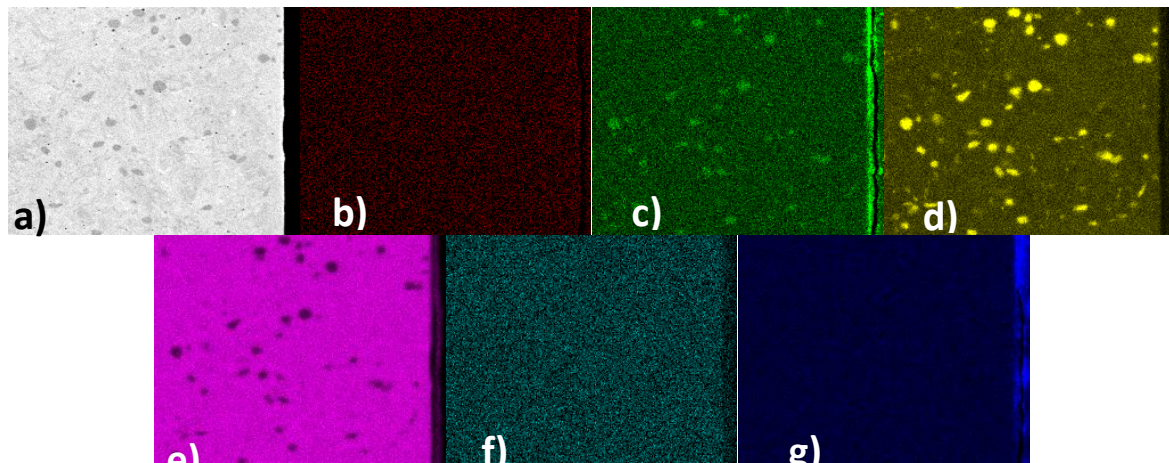
**Tabla 26. Cuantificación elemental EDS para carburos en EXP7-D2 y EXP8-D2.**

Elemento/ wt%	N	O	Si	Mo	Cr	Fe	Total
EXP7-D2 - CARBURO	11.85	-	1.09	1.33	50.49	34.83	100%
EXP8-D2 - CARBURO	10.74	-	0.42	1.25	48.49	37.80	100%

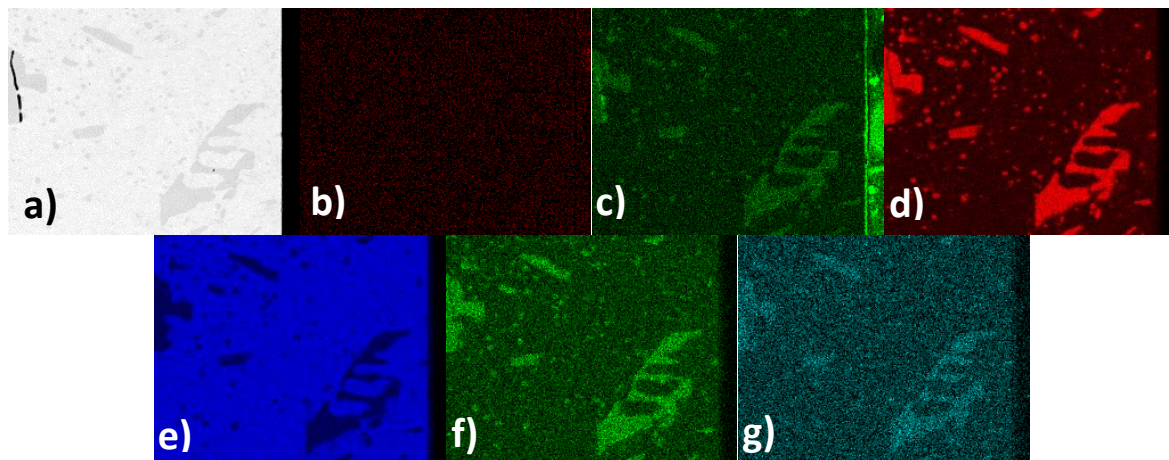
En la Figura 40, se muestran las micrografías de los EXP9-D2 y EXP10-D2, en ellas no se identificó alguna transformación a nivel microestructural en la matriz de martensita o en los carburos de cromo. Con la mezcla de sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  utilizada en este experimento no se logró la formación de capas de nitrurado, y en las Figuras 41 y 42 de los mapeos inciso (b) y (c), se observa que no existe nitrógeno en las probetas y la cantidad de óxido en las paredes superficiales es mínima. Los elementos de aleación tampoco sufren cambios en la matriz del material.



**Figura 40.** Acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , a) EXP9-D2 y b) EXP10-D2.

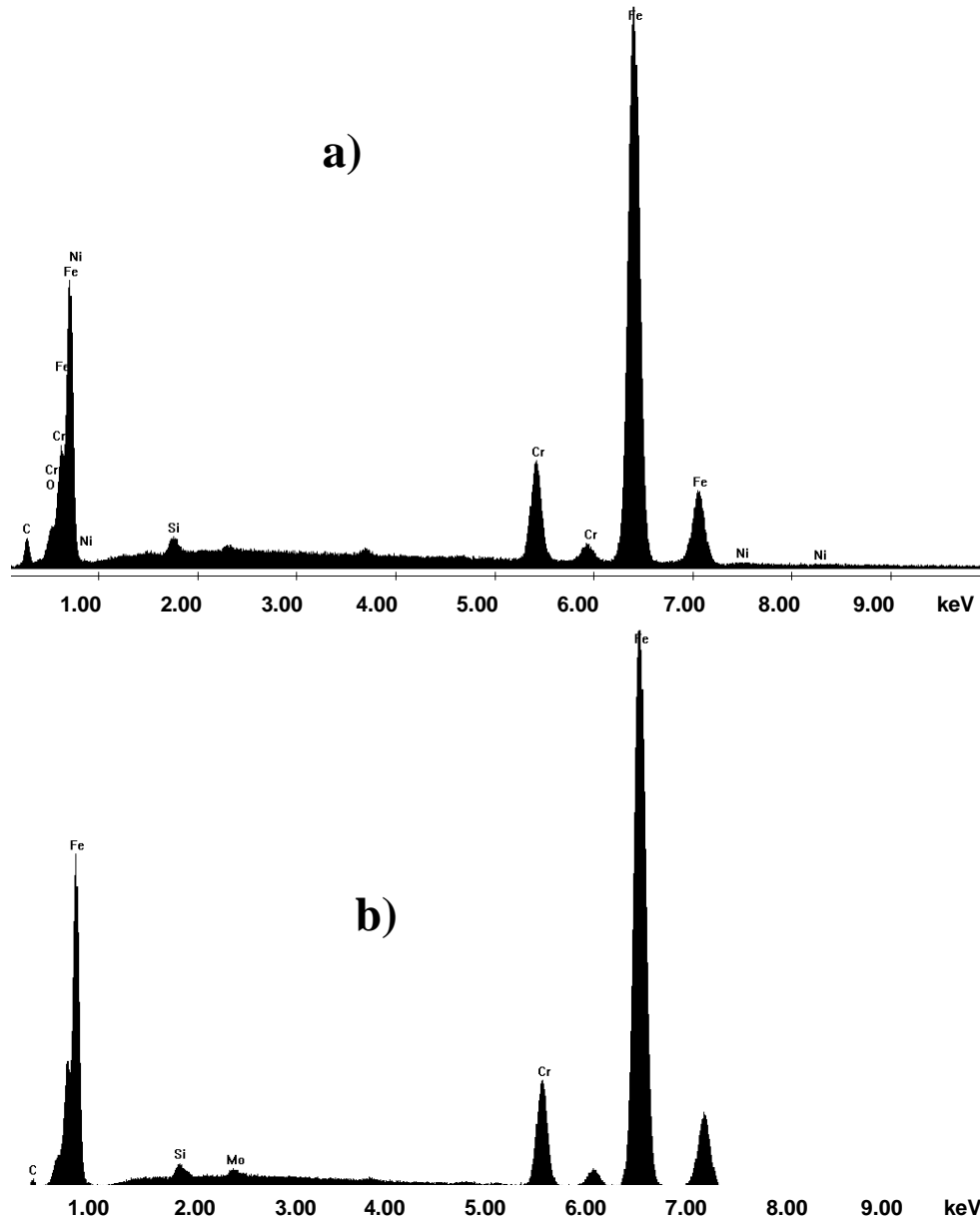


**Figura 41.** Mapeo elemental del EXP9-D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Níquel, g) Silicio.



**Figura 42.** Mapeo elemental del EXP10-D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Manganeso, g) Vanadio.

En la Figura 43, se muestra el análisis puntual EDS realizado al EXP9-D2 y EXP10-D2 respectivamente, se analizó una sección de cada experimento para comprobar la existencia de nitrógeno.



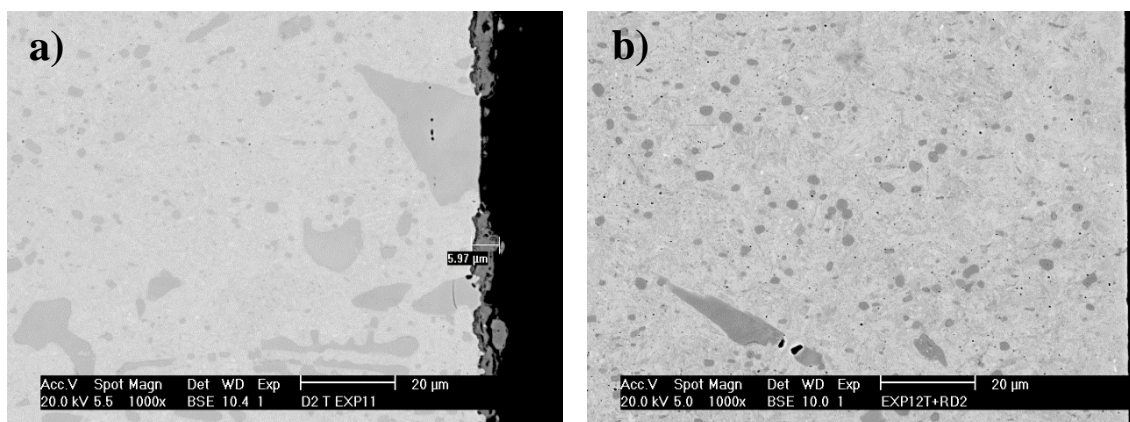
**Figura 43. Análisis EDS del acero D2 nitrurado, a) EXP9-D2 y b) EXP10-D2.**

En la Tabla 27, se muestra la cuantificación del porcentaje en peso (wt%) de los elementos analizados mediante el EDS. El hierro y cromo son los elementos con más presencia por ser base de la aleación, no hay nitrógeno y oxígeno.

**Tabla 27. Cuantificación elemental EDS para EXP9-D2 y EXP10-D2.**

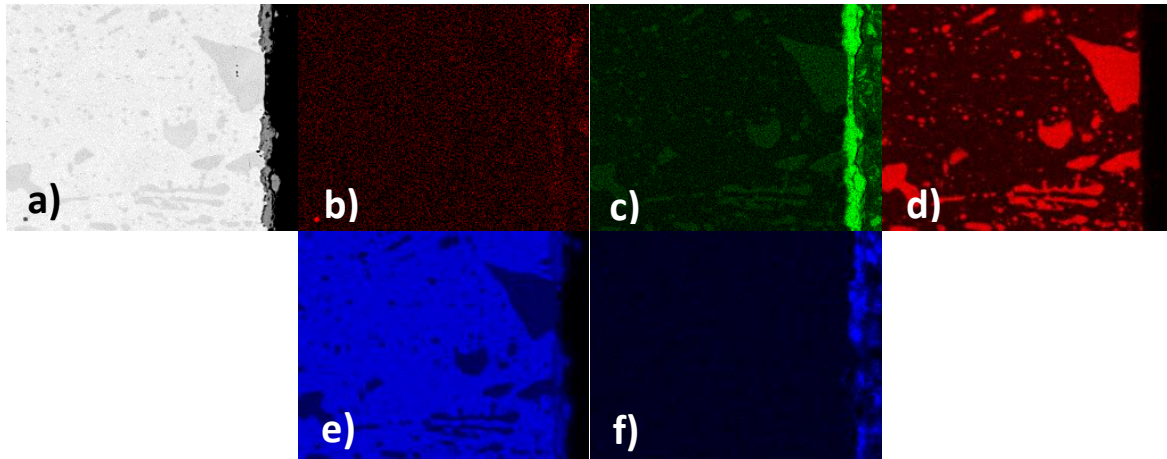
Elemento/ wt%	O	Si	Cr	Fe	Total
EXP9-D2 C1	0.00	0.81	8.09	90.73	100%
EXP10-D2 C1	0.00	0.83	9.52	88.96	100%

En las micrografías de los EXP11-D2 y EXP12-D2 mostradas en la Figura 44, se observan los carburos de cromo pero no se identificaron transformaciones a nivel microestructural, no hay signos de la formación de capas de difusión. El EXP11-D2 presentó la formación de una pequeña capa de óxido la cual no es homogénea, su espesor es de 6  $\mu\text{m}$  aproximadamente. La microestructura del substrato no sufrió transformaciones en ninguna área permanece la matriz de martensita fina con carburos de cromo.

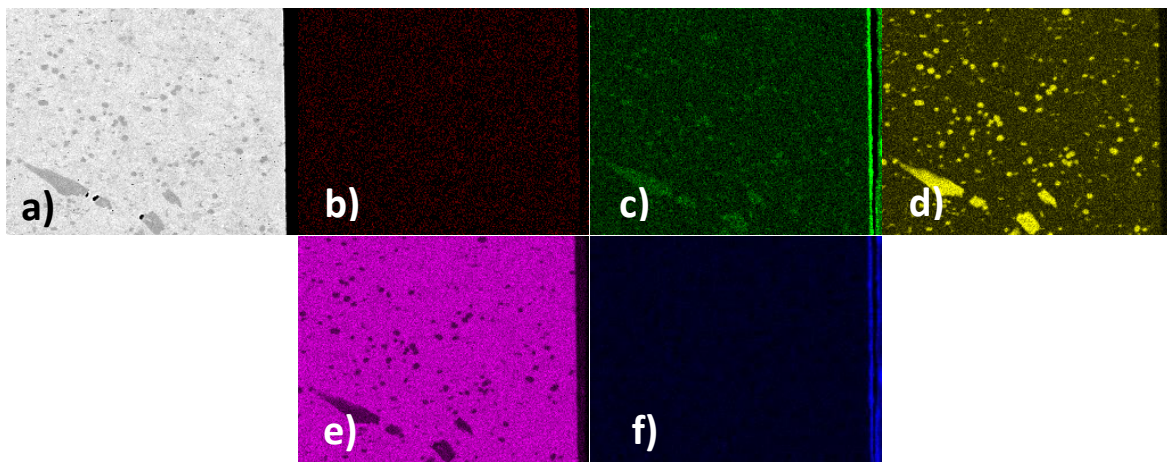


**Figura 44. Acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ , a) EXP11-D2 y b) EXP12-D2**

Mediante los mapeos elementales de las Figuras 45 y 46 inciso (b) e inciso (c), se verificaron los cambios superficiales en las probetas y se observó que no hay contenido de nitrógeno, pero si capa de óxido. No hay cambios cualitativos en los elementos de aleación de ambas probetas.



**Figura 45. Mapeo elemental del EXP11–D2 Área analizada a) Sección analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Silicio.**



**Figura 46. Mapeo elemental del EXP12–D2 donde: a) Sección analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Silicio.**

En la Figura 47, se muestra el análisis puntual EDS realizado a las muestras del EXP11-D2 Y EXP12-D2 respectivamente. Donde los picos de mayor intensidad son el oxígeno que representa la capa de óxido formada, hierro y cromo que son los elementos base de aleación del acero D2 para trabajo en frío. En la Tabla 28, se muestra la cuantificación del porcentaje en peso (wt %) de los elementos analizados donde se observa que no hay nitrógeno en la muestra. La cantidad de oxígeno en la superficie del EXP11-D2 es significativa con respecto a otros experimentos.

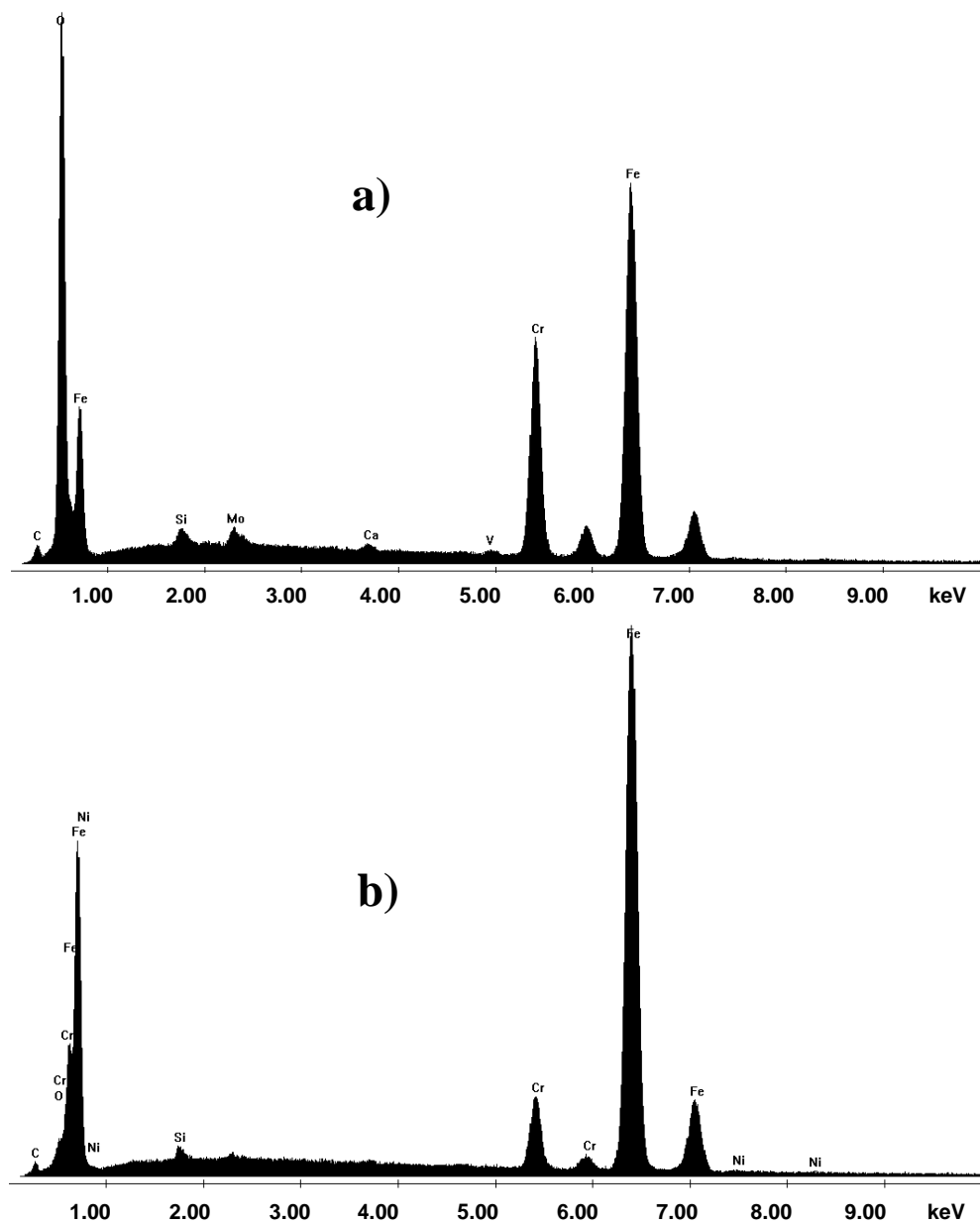
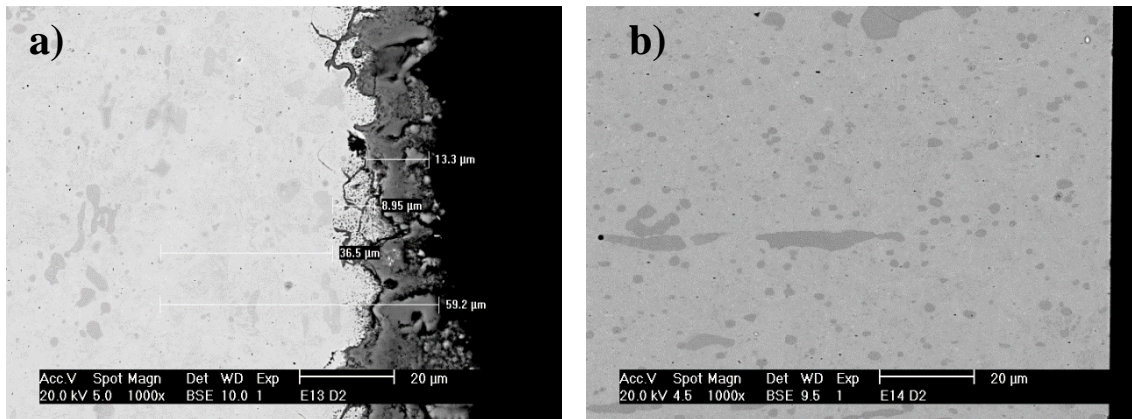


Figura 47. Acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ , a) EXP11-D2 y b) EXP12-D2

Tabla 28. Análisis EDS del acero D2 nitrurado, para XP11-D2 y EXP12-D2

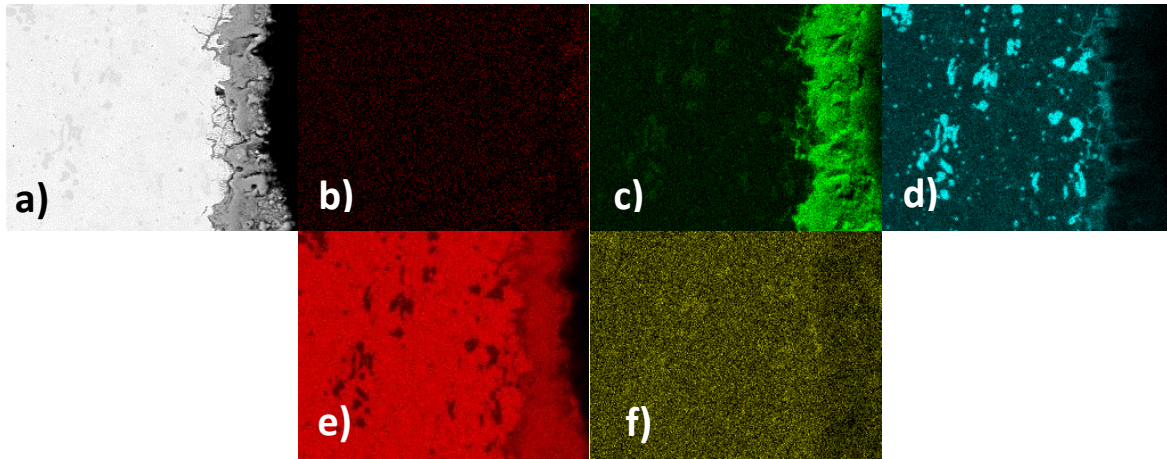
Elemento/ wt%	N	O	Si	Cr	Fe	Total
EXP11-D2 C1	0.0	23.50	0.83	19.08	54.27	100%
EXP12-D2 C1	0.0	0.00	0.87	6.92	91.73	100%

En la Figura 48, se muestran las micrografías de los EXP13-D2 y EXP14-D2, en el inciso (a) solo se aprecia una capa de óxido de espesor considerable y forma no homogénea, no hubo transformaciones a nivel microestructural en la matriz de martensita y solo se aprecian los carburos de cromo de diferentes tamaños distribuidos en la misma. Con la mezcla de sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  utilizada en este experimento no se logró la formación de capas de nitrurado, solamente se distingue la formación de una capa no homogénea de óxido.

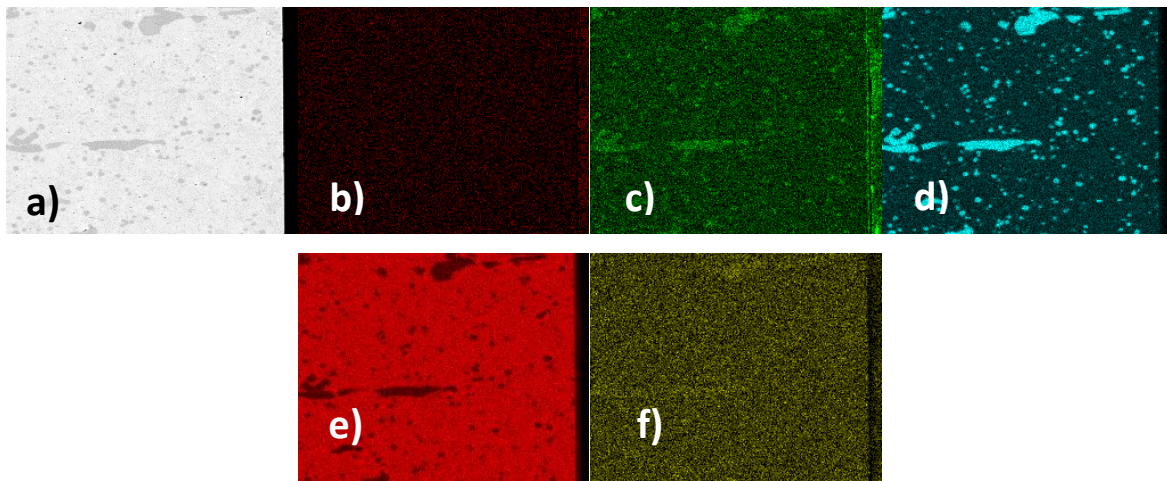


**Figura 48. Acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ , a) EXP13-D2 y b) EXP14-D2**

En las Figuras 49 y 50 respectivamente de los mapeos elementales, se observa que no hay presencia de nitrógeno en ninguno de los dos experimentos y, la cantidad de óxido en la superficie del EXP13-D2 inciso (a) es bastante considerable. La pared superficial del EXP14-D2 no muestra ningún tipo de óxido o transformación en los elementos de aleación.

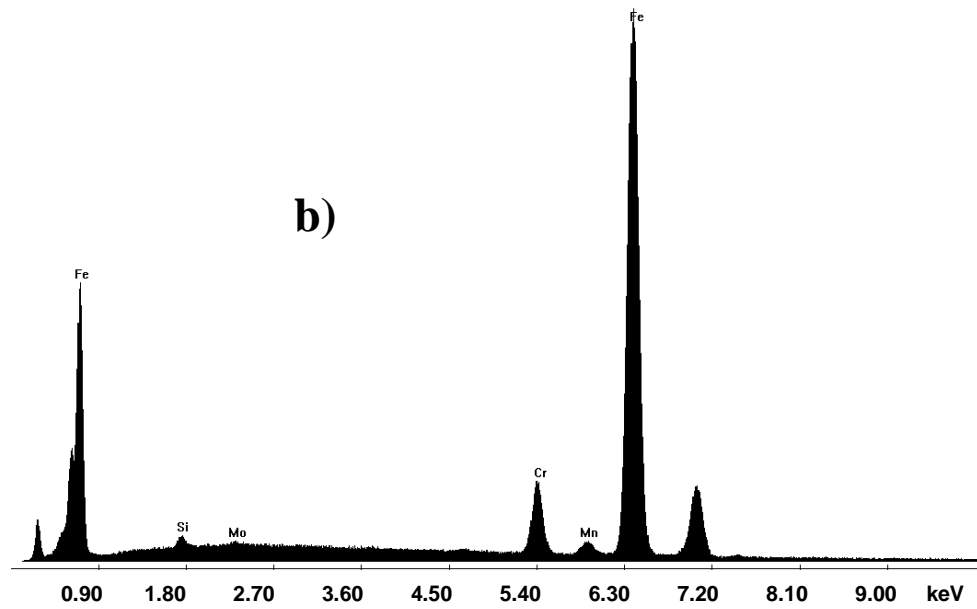
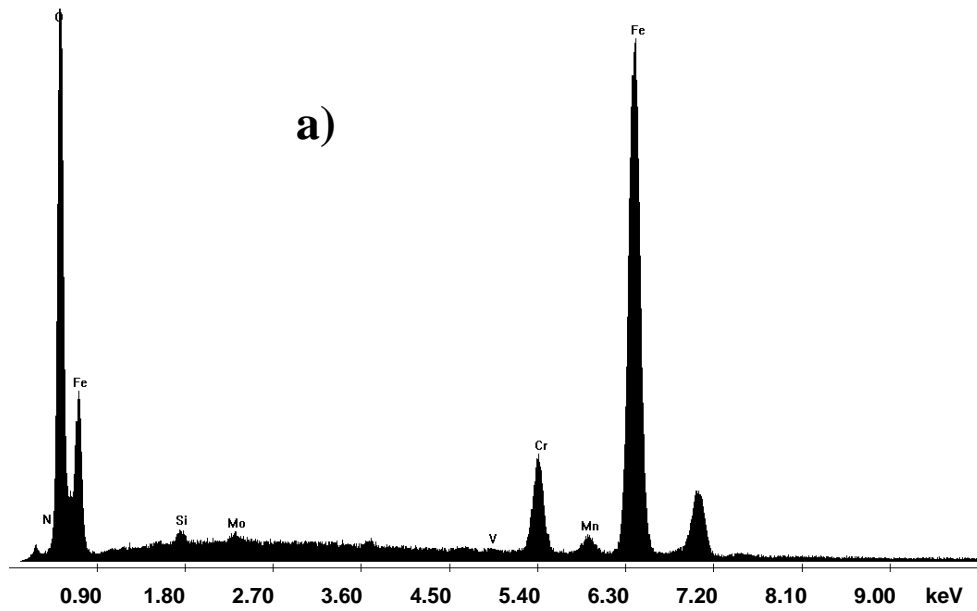


**Figura 49. Mapeo elemental del EXP3–D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno.**



**Figura 50. Mapeo elemental del EXP3–D2, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno.**

En la Figura 51, se muestra el análisis puntual EDS realizado a las muestras del EXP13-D2 y EXP14-D2 respectivamente. Los picos con más intensidad, representan a los elementos base de aleación como el hierro y cromo, y en el inciso (a) el pico más representativo pertenece al oxígeno.



**Figura 51. Análisis EDS del acero D2 nitrurado, a) EXP13-D2 y b) EXP14-D2.**

En la Tabla 29, se muestra la cuantificación del porcentaje en peso (wt%) de los elementos de aleación analizados, no se detectó nitrógeno en ambas probetas.

**Tabla 29. Análisis EDS del acero D2 nitrurado para EXP13-D2 y EXP14-D2**

Elemento/ wt%	N	O	Si	Cr	Fe	Total
EXP13-D2 C1	0.0	22.82	0.56	9.20	67.42	100%
EXP14-D2 C1	0.0	-	0.87	7.54	91.59	100%

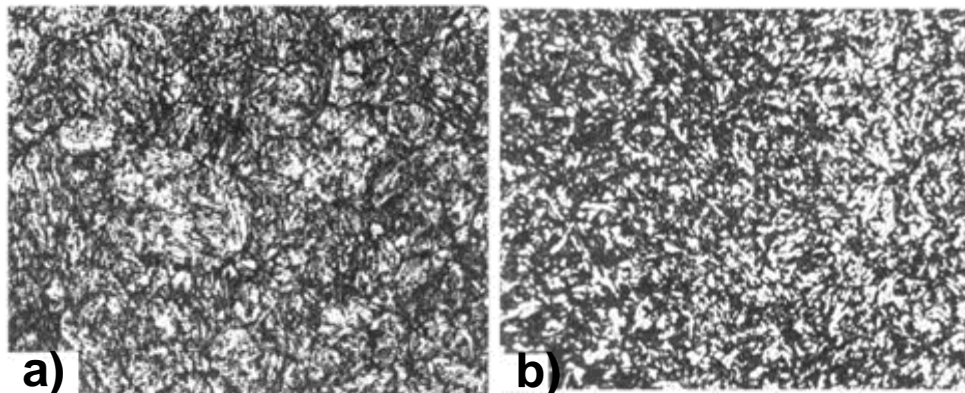
En la Tabla 30, se muestran los experimentos con los resultados más relevantes obtenidos en base al análisis realizado a las probetas de acero D2 nitruradas con una mezcla de sales de NaCNO+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Mediante distintas técnicas experimentales de estudio se evaluó la capacidad de un acero grado herramienta para trabajo en frío, de recibir distintos tratamientos térmicos y termoquímicos de nitruración, para incrementar su dureza superficial y mejorar las propiedades anticorrosivas cuando se forman compuestos intermetálicos en su superficie como los nitruros de hierro (Fe<sub>3</sub>N).

**Tabla 30. Probetas de acero D2 nitruradas (mejores resultados)**

Probeta	T.T. Previo	Sales	T° de Nitruración [°C]	Tiempo de Nitruración [min]	Espesor De capa [μm]	wt% N [%]
EXP3-D2	Temple + revenido	NaCNO + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	650	60	39	3.06
EXP4-D2	Temple + revenido	NaCNO + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	650	60	29	6.63
EXP7-D2	Temple	NaCNO + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	650	120	48	2.72
EXP8-D2	Temple + revenido	NaCNO + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	650	120	52	2.34

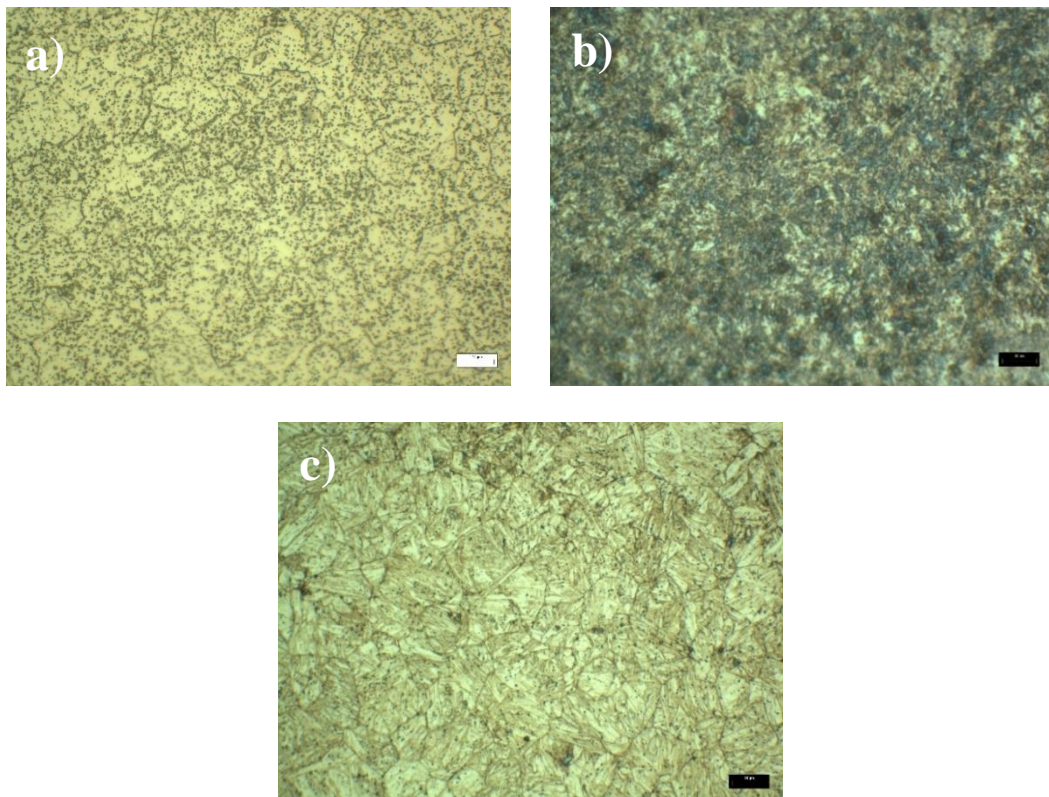
## 9.6. Microscopía óptica del acero H13

El acero H13 por ser un material para trabajo en caliente, tiene propiedades mecánicas como alta resistencia al desgaste por fatiga térmica, alta tenacidad, buena estabilidad dimensional durante el tratamiento térmico y es poco sensible a los choques térmicos, estas características pueden obtenerse mediante un arreglo atómico de su microestructura cuando se somete a tratamientos térmicos, esto se debe a que el material es llevado a su punto o límite eutéctico y posteriormente se enfría de manera drástica. En el inciso (a) de la Figura 52, se muestra una microestructura austenítica, que es una solución sólida intersticial de carbono en hierro que varía de 0.8 a 2% C. La estructura cristalina de la austenita es del tipo cúbica de caras centradas (FCC), donde los átomos de carbono diluyen en los intersticios haciéndola dúctil, blanda y tenaz. A diferencia de la ferrita, la austenita no tiene propiedades ferromagnéticas. En el inciso (b) se muestra una microestructura de martensita que es una estructura cristalina de tipo cúbica centrada en el cuerpo (BCC) en aleaciones ferrosas. Este tipo de fase se genera a partir de una transformación sin difusión de átomos donde los granos martensíticos se nuclean a una velocidad muy alta. La martensita tiene apariencia de láminas o agujas, y la fase blanca es austenita que no se transforma durante el temple rápido.



**Figura 52. a) Acero H13 sin T.T, b) Acero H13 con T.T (Temple) (extraídas de ASM Internacional) [5].**

En la Figura 53, se muestran las micrográficas obtenidas de las microestructuras del acero H13 que se estudia, antes y después de ser sometido a tratamientos térmicos de temple y revenido. Para poder revelar la microestructura del acero H13 y compararla con lo establecido en la norma, se utilizó el reactivo Nital al 3%. En el inciso (a) de la Figura 53 se muestra una microestructura tipo austenítica con el límite de grano bien definido, mientras que en el inciso (b) se muestra una microestructura con transformación a martensita, que tiene forma de láminas o agujas finas orientadas en direcciones paralelas, que están separadas por una matriz de apariencia granular por ser una estructura tetragonal, y tiene una dureza de 50 a 68 HRc. En el inciso (c) se observa una microestructura de martensita revenida donde el límite de grano está bien definido y en algunas áreas se aprecia austenita retenida. Es necesario conocer los micro-constituyentes del acero a estudiar para saber si los materiales elegidos son los adecuados y cumplen con los requerimientos experimentales.



**Figura 53. Tipos de microestructuras, a) Acero H13 sin T.T., b) Acero H13 con T.T. (Temple) y c) Acero H13 con T.T (Temple y revenido).**

### 9.7. Probetas nitruradas de acero H13

El tratamiento de nitruración modifica las propiedades superficiales de los aceros, en este caso las probetas del acero H13 adquirieron tonalidades distintas. Las probetas nitruradas con una mezcla de sales de  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  adoptaron una coloración negra, y para el caso de la mezcla de sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  las probetas adquirieron una tonalidad cobriza como se puede observar en la Figura 54, estos cambios de coloración son resultado de las reacciones termoquímicas que se llevaron a cabo en la superficie.

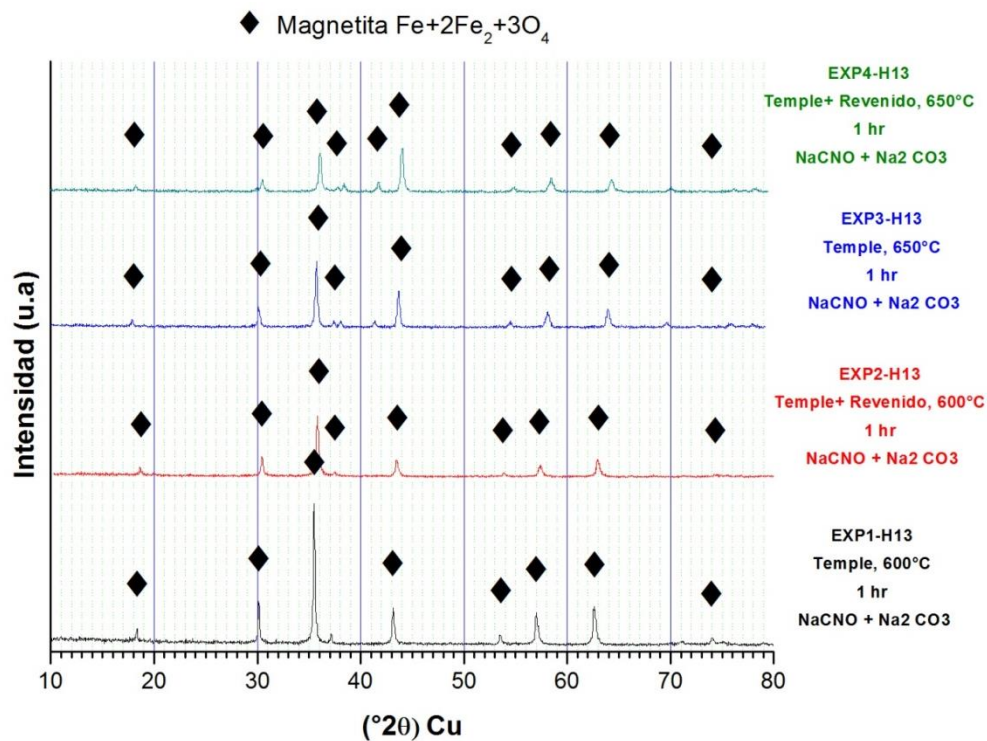


**Figura 54. Muestras nitruradas de acero H13 con mezcla de sales  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , (Izquierda), y  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  (Derecha).**

### 9.8. Difracción de rayos X

Cuando las muestras de acero H13 fueron sometidas a tratamientos térmicos de temple y revenido, su microestructura se transformó dando como resultado nuevas fases y propiedades mecánicas que lo hacen ser uno de los aceros más empleados en sectores industriales como la siderurgia, inyección de plásticos, automotriz, metal mecánica, laminación y forjado. Después de haber aplicado tratamientos térmicos de temple, revenido y nitruración, las muestras de acero H13 fueron analizadas mediante la técnica de difracción de rayos X para identificar los compuestos intermetálicos que se formaron en la superficie del acero, en base a los ángulos de difracción provocados por los planos cristalográficos de los compuestos formados. En la Figura 55, se muestran los difractogramas correspondientes a los experimentos 1-4 de las probetas nitruradas con una mezcla de sales cuya composición química es 70%  $\text{NaCNO}$  y 30%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Los resultados del análisis de difracción muestran un patrón repetitivo en los cuatro experimentos anteriores, se identificó el compuesto magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que es un óxido férrico, esto indica que mediante la técnica de rayos X, el material sometido a tratamiento termoquímico de nitruración no muestra la existencia y/o formación de nitruros de hierro u otros compuestos en la superficie del acero. Estos resultados serán confirmados a través de un análisis de

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para determinar si existe una capa de difusión de nitrógeno y óxido.



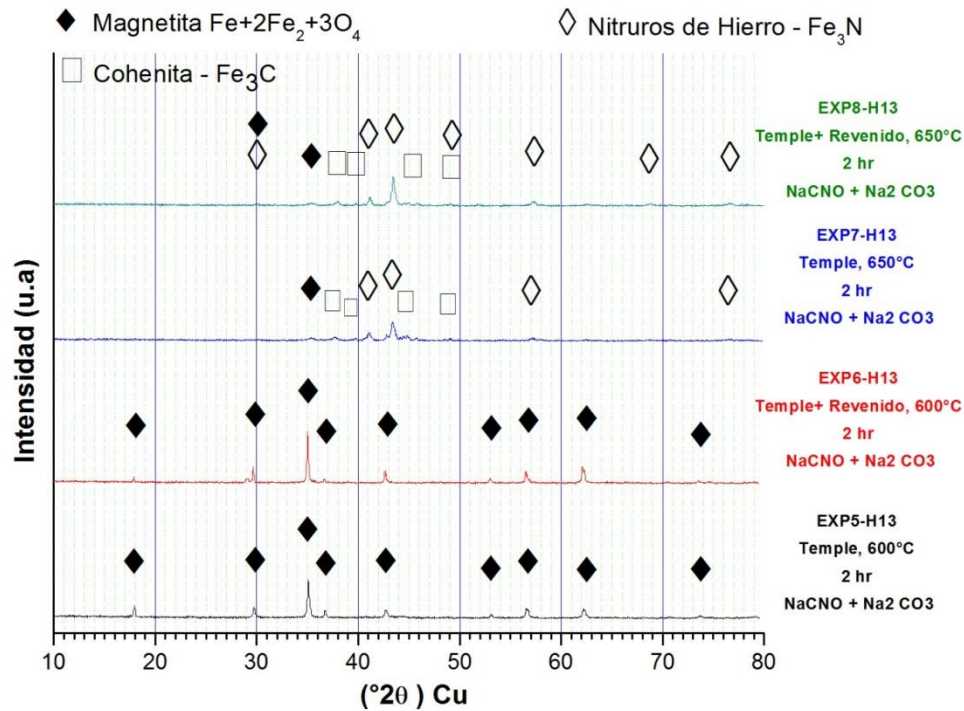
**Figura 55. Difractogramas de los experimentos 1-4 del acero H13 nitrurado.**

En la Figura 56, se muestran los difractogramas correspondientes a los experimentos 5-8 de acero H13 nitrurado con una mezcla de sales cuya composición química es de 70% NaCNO y 30% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

En los difractogramas de los experimentos 5 y 6 el compuesto magnetita se encuentra nuevamente en la superficie del material, la aparición de este tipo de óxido puede atribuirse al tiempo y temperatura del tratamiento de nitruración, así como al contenido de elementos de aleación que favorecen a la formación de óxidos.

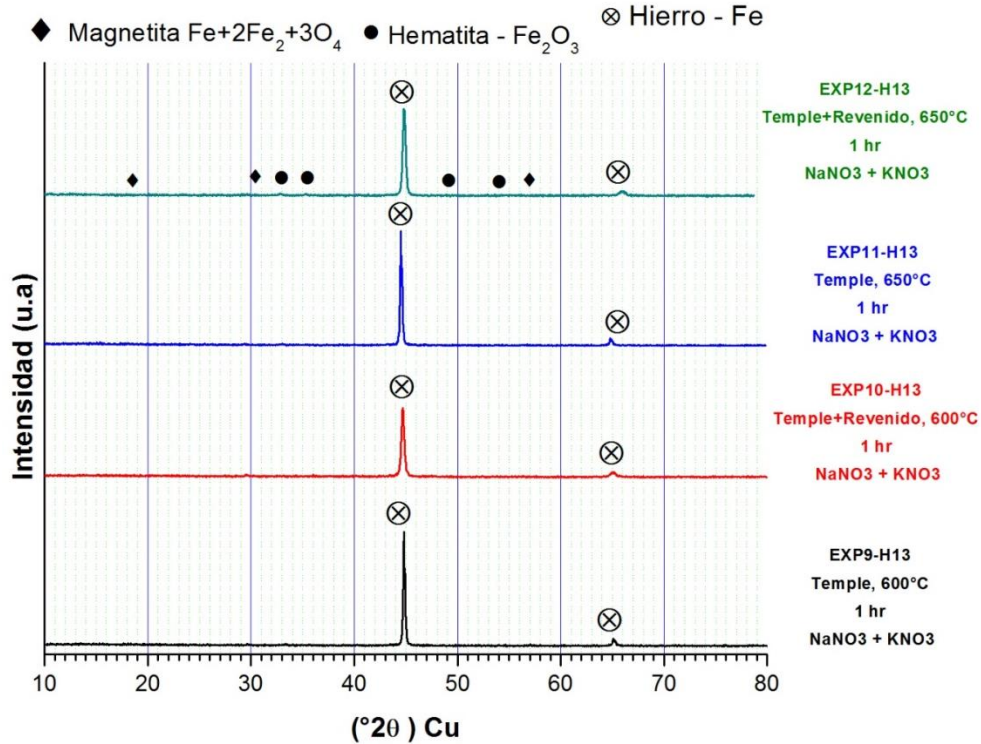
En los difractogramas de los experimentos 7 y 8 se identificó la formación de tres compuestos intermetálicos: magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), carburo de hierro (Fe<sub>3</sub>C) y nitruros de hierro (Fe<sub>3</sub>N). El óxido formado en la superficie del acero se debe al calentamiento de la muestra en las sales fundidas; por otra parte la presencia del carburo y nitruro de hierro indica que se llevaron a cabo reacciones

químicas en la superficie del material derivadas del tiempo y temperatura de nitruración, lo que pudo haber propiciado la difusión simultánea de carbono y nitrógeno.



**Figura 56. Difractogramas de los experimentos 5-8 del acero H13 nitrurado.**

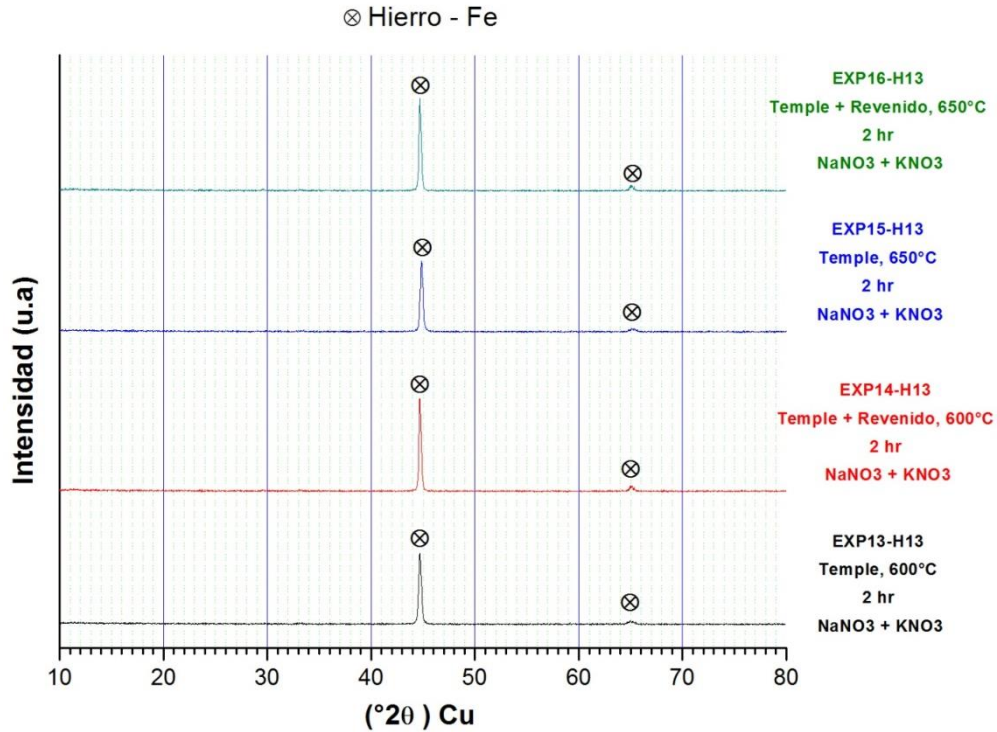
Por otro lado, en La Figura 57, se muestran los difractogramas correspondientes a los experimentos 9-12 de acero H13 nitrurado con una mezcla de sales cuya composición química es 50%NaNO<sub>3</sub> y 50%KNO<sub>3</sub>. Los resultados del análisis de difracción realizado a los experimentos 9-11 indicaron que no hubo formación de compuestos intermetálicos en la superficie de las probetas de acero H13, el único elemento identificado fue el hierro; mientras que en el experimento 12 se encontró hierro, magnetita y hematita, estos dos últimos producto de la oxidación del material.



**Figura 57. Difractogramas de los experimentos 9-12 del acero H13 nitrurado.**

En La Figura 58, se muestran los difractogramas correspondientes a los experimentos 13-16 de acero H13 nitrurado con una mezcla de sales cuya composición química es 50%NaNO<sub>3</sub> y 50%KNO<sub>3</sub>.

En los difractogramas correspondientes a los experimentos 13-16 se observa que no existe ningún tipo de compuesto intermetálico, solo fue posible identificar hierro superficial como base de la aleación. Tampoco fue posible identificar algún tipo de óxido, este patrón de difracción también fue identificado en algunas muestras nitruradas de acero D2 donde se utilizó la misma composición de sales mencionada anteriormente.



**Figura 58. Difractogramas de los experimentos 13-16 del acero H13 nitrurado.**

El análisis de difracción de rayos X nos permitió saber que en las probetas 1-6 solo hubo formación de óxido de hierro. En las probetas 7 y 8 se logró encontrar nitruros de hierro ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ) y carburo de hierro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Finalmente en las probetas nitruradas 9-16 solo fue posible encontrar hierro superficial por ser el elemento de mayor cantidad en los sustratos.

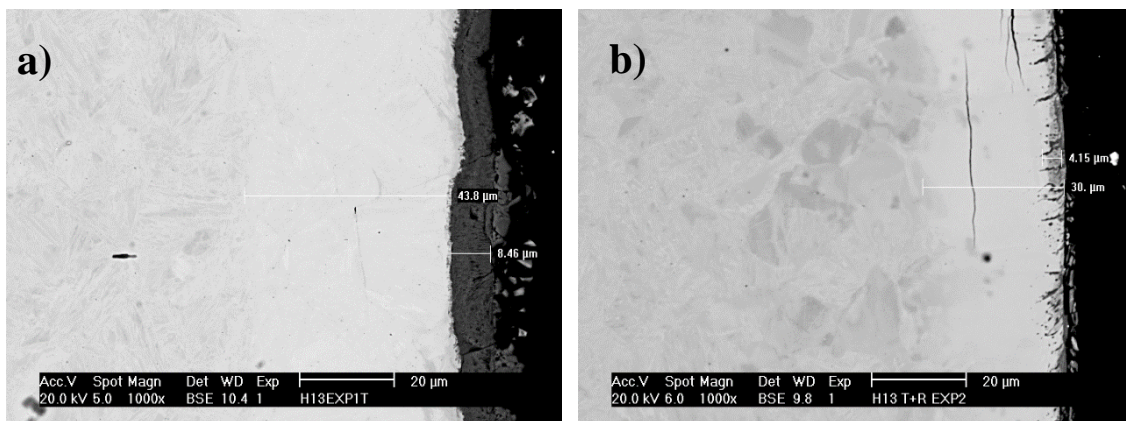
### 9.9. Microscopía Electrónica de Barrido y EDS para el acero H13

Las probetas nitruradas de acero H13 fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para comprobar a nivel microscópico los resultados del análisis de difracción de rayos X, a través de micrografías se observó el espesor de las películas de nitrurado u óxido formadas en la superficie del acero, se verificó su homogeneidad, el grosor y los posibles cambios microestructurales generados por el tratamiento termoquímico. También se realizaron mapeos de los elementos presentes en las capas nitruradas y, mediante un análisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), se identificó y cuantificó la composición química,

así como el contenido de los elementos de aleación distribuidos en la superficie nitrurada y en el substrato metálico. A continuación se describen los resultados obtenidos del análisis EDS.

En la micrografía del EXP1-H13 (Figura 59 inciso a) se observa la formación de dos capas superficiales, una capa de óxido formada por el calentamiento del material en las sales fundidas la cual tiene un espesor no homogéneo aproximado de 8.5  $\mu\text{m}$  según el área donde se realizó la medición. Una segunda capa es la del nitrurado con un espesor de 44  $\mu\text{m}$  aproximadamente tal como se muestra en la Figura 59(a), y se puede distinguir el límite del recubrimiento debido al cambio de tonalidad en esa área. Otro dato interesante que puede observarse es un cambio de fase microestructural donde se distingue martensita revenida en la matriz del metal; además en el área de difusión se aprecia que los granos ferríticos comenzaron a formarse, indicando que un proceso de cambio de fase microestructural estaba en proceso.

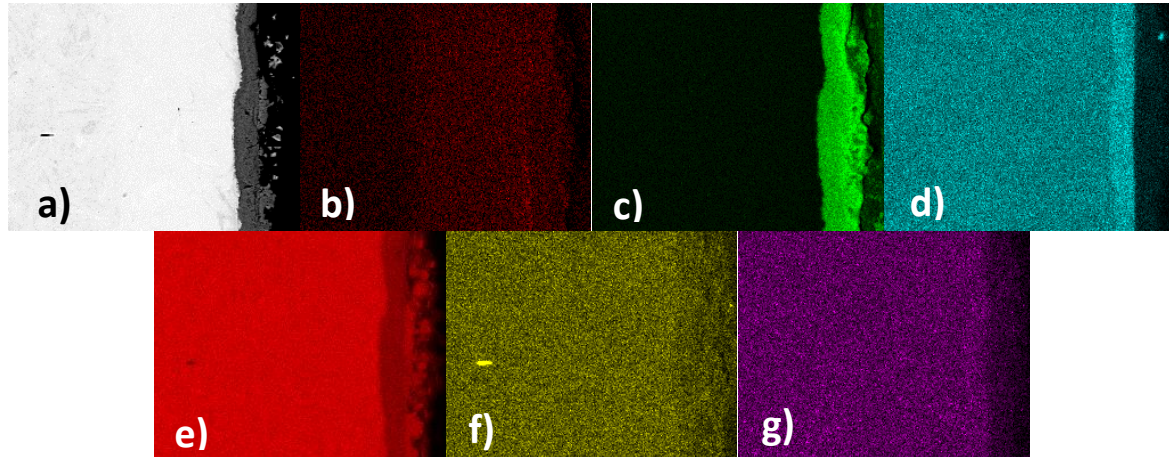
En la micrografía del EXP2-H13 mostrada en la Figura 59(b), se observan rastros de una capa de óxido con un espesor aproximado de 4.15  $\mu\text{m}$  que estaba en formación, enseguida se aprecia una capa de difusión de nitrógeno que tiene un espesor de 30  $\mu\text{m}$  aproximadamente, y en el mapeo elemental de la Figura 60, el límite de capa es más visible. De igual manera que lo sucedido en el EXP1-H13 en esta muestra interactúan dos tipos de microestructuras, la fase martensítica y la fase ferrítica con granos bien definidos y otros que comenzaban su proceso de nucleación y crecimiento.



**Figura 59. Acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  
a) EXP1-H13 y b) EXP2 H13**

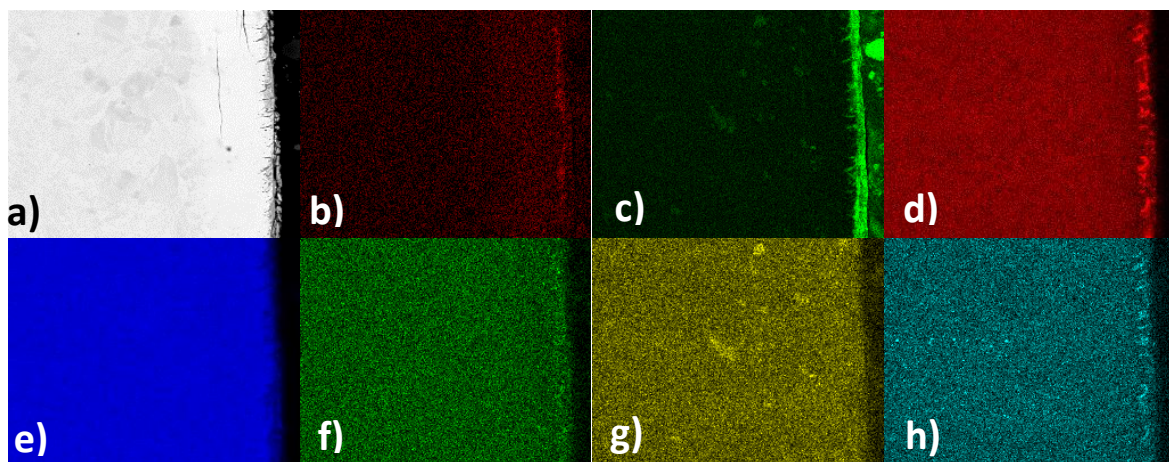
En el inciso (b) del mapeo elemental de la Figura 60, se muestra gráficamente la profundidad de difusión del nitrógeno que contiene la capa de nitrurado y su distribución en la superficie. El

inciso (c) muestra la capa de óxido que interactúa directamente con la capa nitrurada, donde los dos elementos comparten un área de recubrimiento, y en los incisos (d-g) se observa que los elementos de aleación permanecen constantes sin ningún cambio.



**Figura 60. Mapeo elemental del EXP1-H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno.**

En el inciso (b) de la Figura 61, se observa el límite de la capa de la capa nitrurada, también es visible en un área donde existe mayor concentración de este elemento, y la capa de óxido superficial del inciso (c) tiene poco espesor respecto al EXP1-H13.



**Figura 61. Mapeo elemental del EXP2-H13 donde: a) Sección analizada; b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Manganeso, g) Molibdeno, h) Vanadio.**

En la Figura 62, se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección de las probetas nitruradas del EXP1-H13 y EXP2-H13 respectivamente, para comprobar la presencia del nitrógeno, oxígeno y los elementos base de aleación.

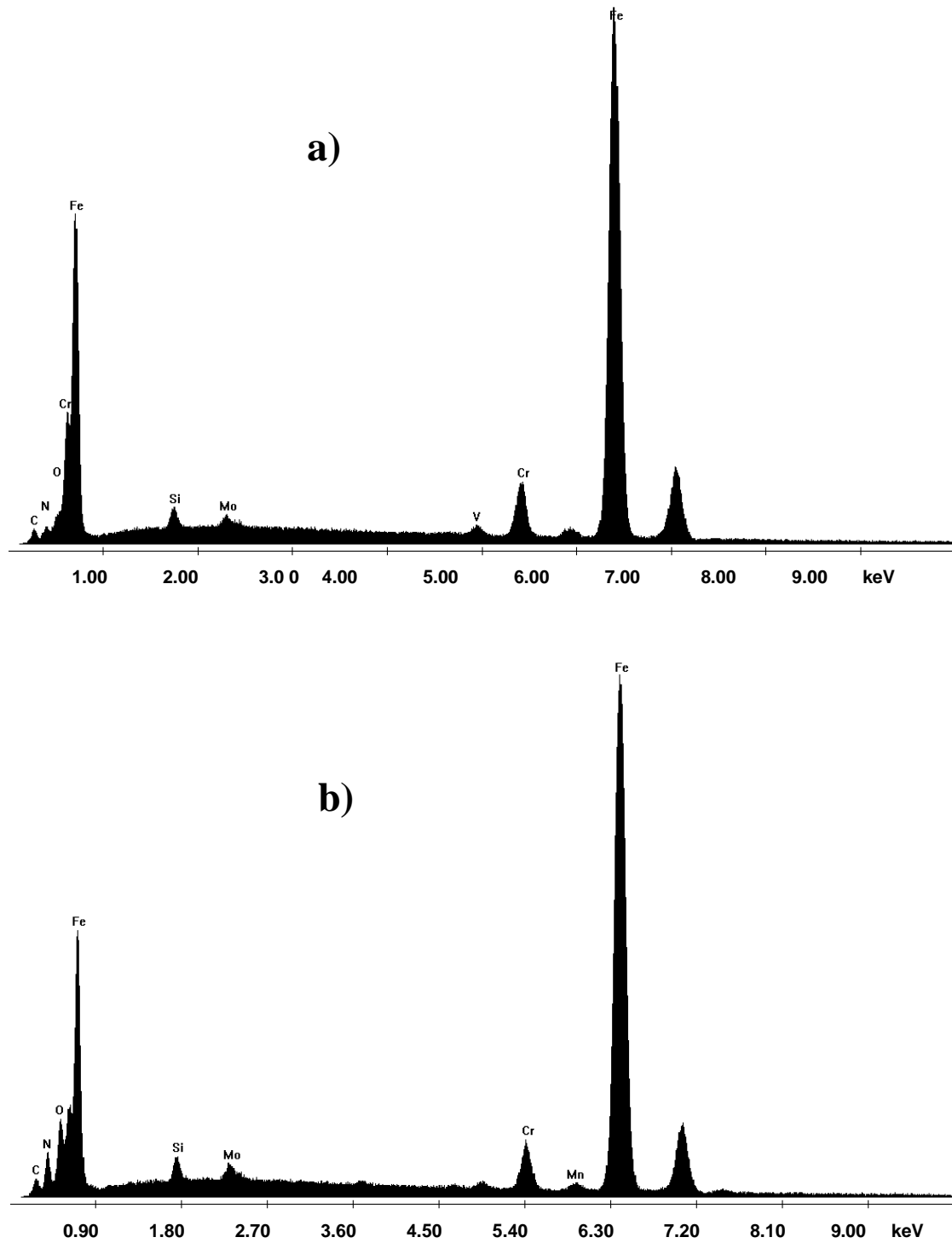


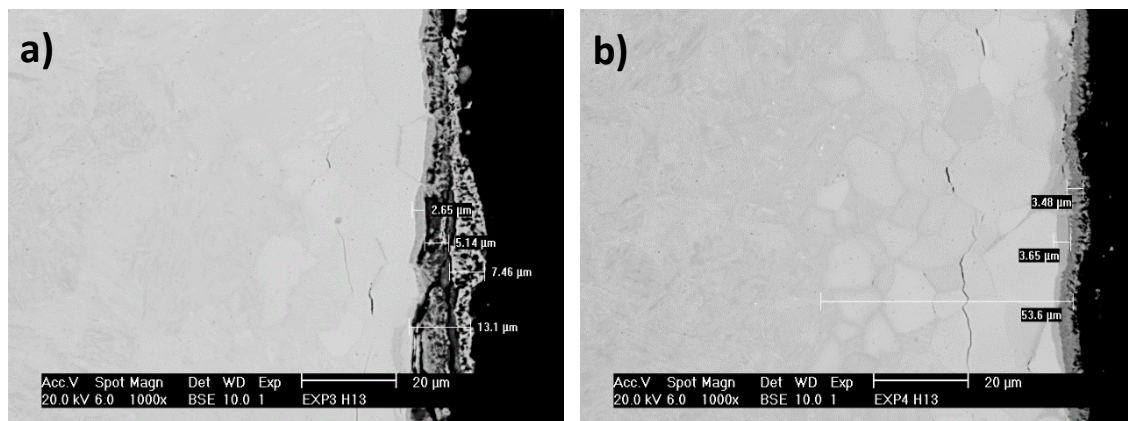
Figura 62. Análisis EDS del acero H13 nitrurado, a) EXP1-H13 y b) EXP2-H13

En la Tabla 31, se muestra la cuantificación del porcentaje en peso (wt%) de los elementos analizados con el EDS. El análisis muestra que si hay nitrógeno en las dos probetas aunque en cantidades distintas, y la cantidad de oxígeno también es mayor en el EXP2-H13.

**Tabla 31. Cuantificación elemental EDS para EXP1-H13 y EXP2-H13**

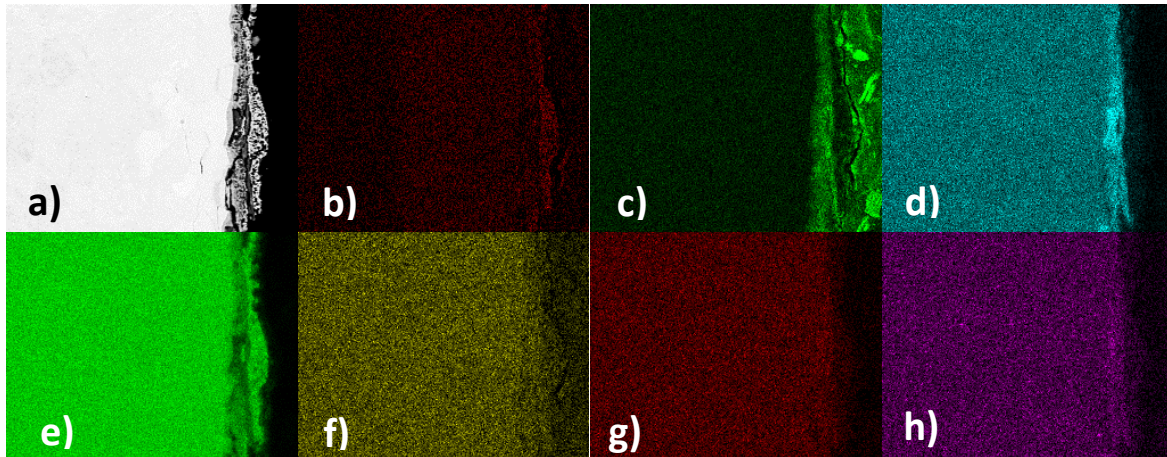
Elemento/ wt%	O	N	Si	Mo	V	Cr	Fe	Total
<b>EXP1-H13</b>	1.66	2.47	1.23	1.76	0.89	4.54	87.32	100%
<b>EXP2-H13</b>	6.13	5.03	1.62	1.89	4.10	0.34	80.91	100%

En la micrografía del EXP3-H13 que se muestra en la Figura 63 inciso (a), se observa la formación de tres capas a nivel superficial, la primera de ellas tiene un espesor aproximado de 7.50  $\mu\text{m}$  que no es homogéneo a lo largo de la interfase y en la Figura 64, se aprecia el área de mayor concentración de nitrógeno. La segunda capa que es un óxido y no es homogénea tiene un espesor de 5.1  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Otro fenómeno detectado fue un cambio de fase microestructural en los límites del subtrato, la martensita revenida inicio un proceso de transformación a fase, y se ve claramente que los granos ferríticos comenzaron un crecimiento y delimitación del tamaño de grano. En la micrografía del EXP4-H13 mostrada en el inciso (b) de la Figura 63, se observa la capa de difusión que tiene un espesor aproximado de 7  $\mu\text{m}$ . De igual manera se identifico un cambio microestructural del estado martensítico al ferrítico, con la aparición y crecimiento de los granos en las paredes del material.



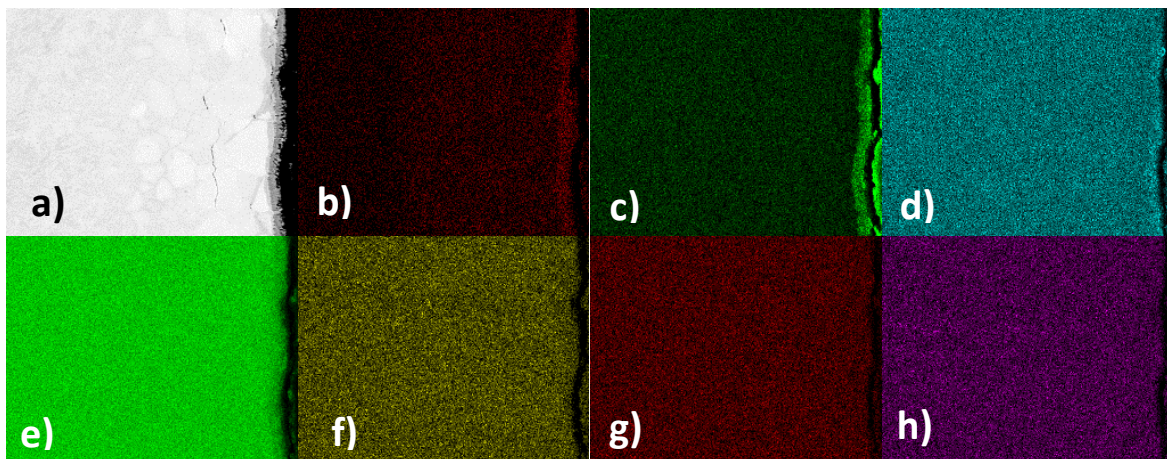
**Figur 63. Acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP3-H13 y b) EXP4-H13.**

En el inciso (a) de la Figura 64, se puede observar el límite de capa de nitrógeno y el óxido formado por el calentamiento del material en la sales fundidas.



**Figura 64. Mapeo elemental del EXP3–H13, a) Área analizada; b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno, g) Manganeso, h) Vanadio.**

En el inciso (b) de la Figura 65, se puede ver la concentración y distribución del nitrógeno en la primera capa de difusión, y en los incisos (d-h) se encuentran los mapeos gráficos del cromo, hierro, molibdeno, manganeso y vanadio para confirmar que no hubo cambios cuantitativos en los elementos de aleación. El mapeo elemental muestra la distribución de los elementos de aleación y de difusión en el sustrato.



**Figura 65. Mapeo elemental del EXP4–H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno, g) Manganeso, h) Vanadio.**

En la Figura 66, se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección de las probetas nitruradas del EXP3-H13 y EXP4-H13 respectivamente, donde se observa la presencia del nitrógeno y oxígeno, además del hierro y cromo como elementos base de la aleación.

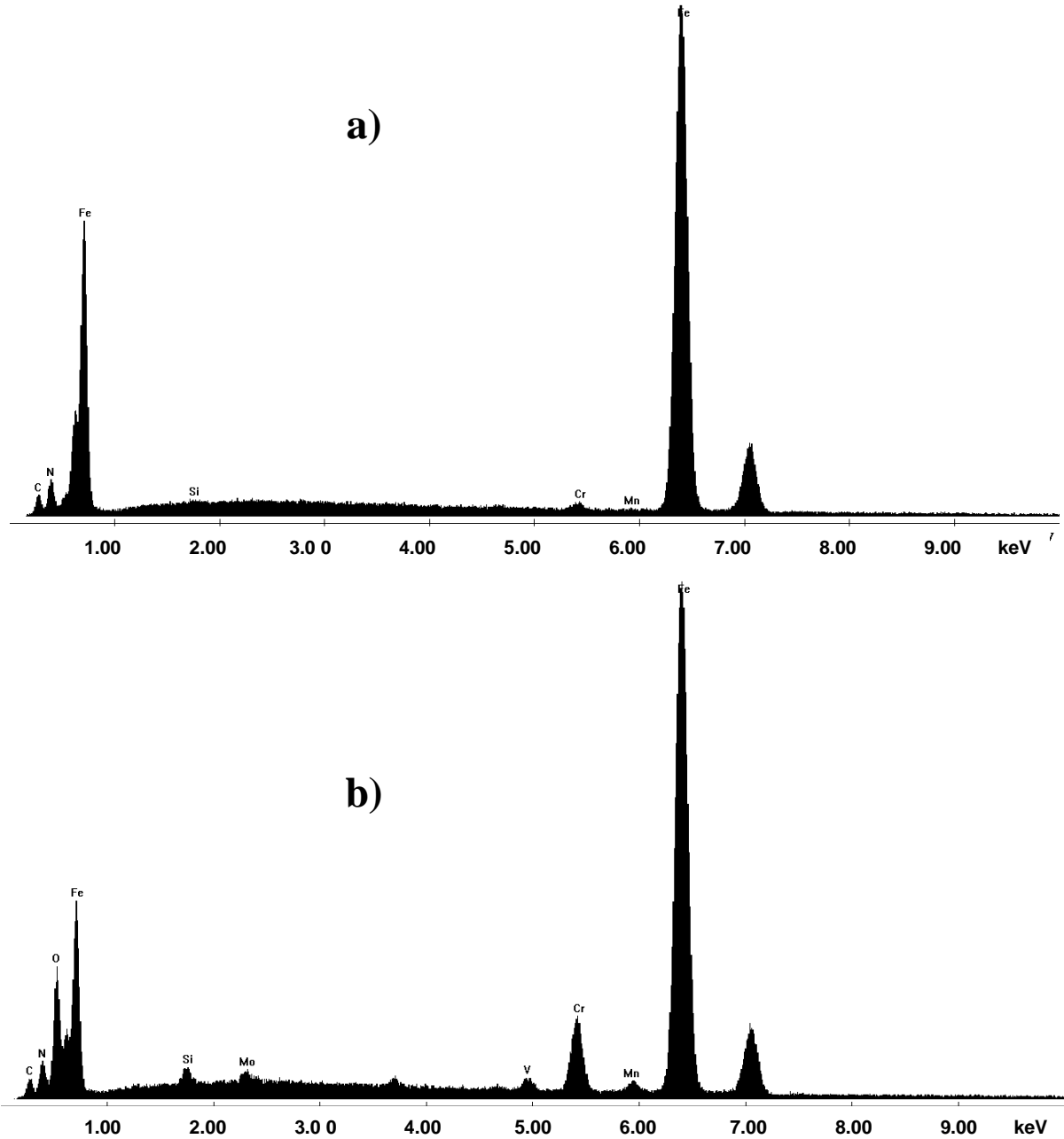


Figura 66. Análisis EDS del acero D2 nitrurado, a) EXP3-H13 y b) EXP4-H13

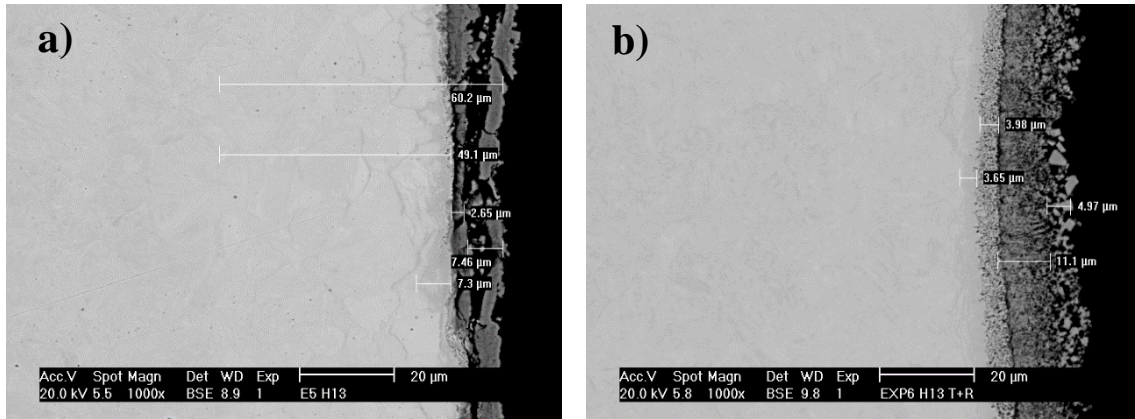
En la Tabla 32, se muestra la cuantificación del porcentaje en peso (wt%) de los elementos analizados mediante el EDS, y se confirma la cantidad de nitrógeno y oxígeno presentes en las probetas.

**Tabla 32. Cuantificación elemental EDS para EXP3-H13 y EXP4-H13**

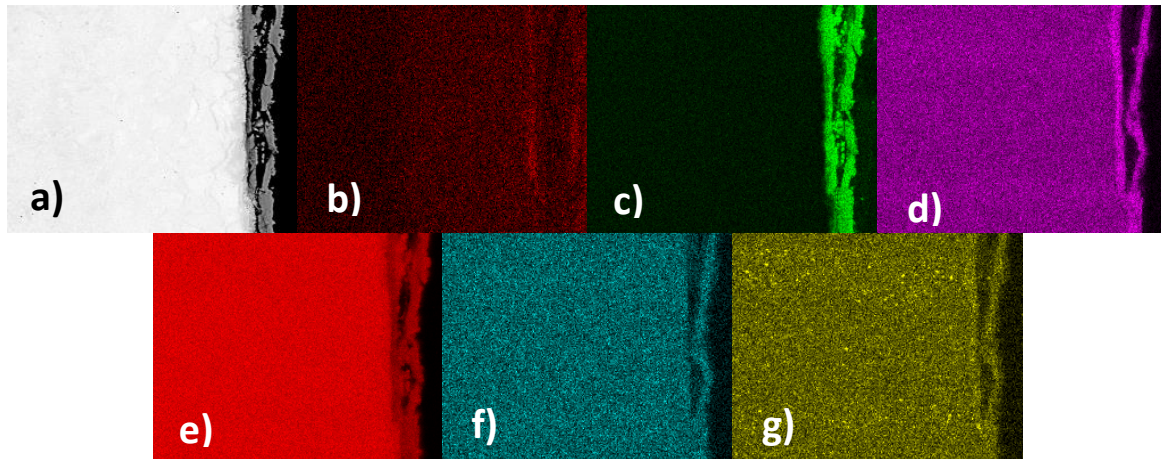
<b>Elemento/ wt%</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Si</b>	<b>Mo</b>	<b>Cr</b>	<b>V</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Total</b>
<b>EXP3-H13 C1</b>	6.31	-	0.25	1.32	0.65	1.45	0.19	89.83	100%
<b>EXP4-H13 C1</b>	5.11	7.68	0.96	1.17	0.89	5.89	0.27	74.54	100%

En la micrografía del EXP5-H13 de la Figura 67 inciso (a) se identificaron 3 capas, la primera tiene un espesor de 6.1  $\mu\text{m}$  aproximadamente y es la primera capa de óxido superficial, la segunda capa tiene un espesor de 28  $\mu\text{m}$  aproximadamente y vista al microscopio tiene una morfología porosa con pequeñas áreas oscuras derivadas de la oxidación, la tercera capa que se identificó fue la del nitrurado, tiene un espesor de 25  $\mu\text{m}$  aproximadamente, en esa área se llevo a cabo una transformación microestructural, la martensita se convirtió nuevamente en granos ferríticos. En el mapeo elemental de la Figura 68, se muestra la distribución de los elementos buscados y la delimitación gráfica de las capas generadas.

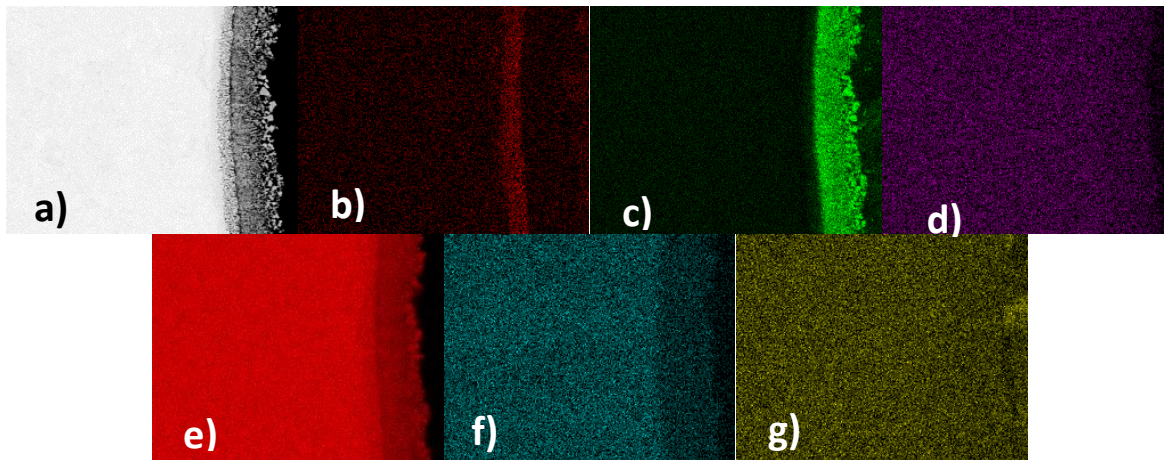
En la Figura 67 inciso (b) se muestra la micrografía del EXP6-H13, donde se puede observar la formación de una capa de óxido con espesor aproximado de 16  $\mu\text{m}$  en la superficie del material. El segundo recubrimiento que pertenece al nitrurado, tiene un espesor de 7.5  $\mu\text{m}$  y tiene una textura porosa, de esta manera el elemento de difusión se identificó mediante el mapeo elemental de la Figura 69. Una característica importante que define a este recubrimiento es el grado de homogeneidad adquirido y el espesor que se mantiene continuo a lo largo de la pared superficial. En esta muestra el recubrimiento de nitrurado es uno de los más homogéneos con respecto a los experimentos anteriores.



**Figura 67. Acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP5–H13 y b) EXP6-H13.**

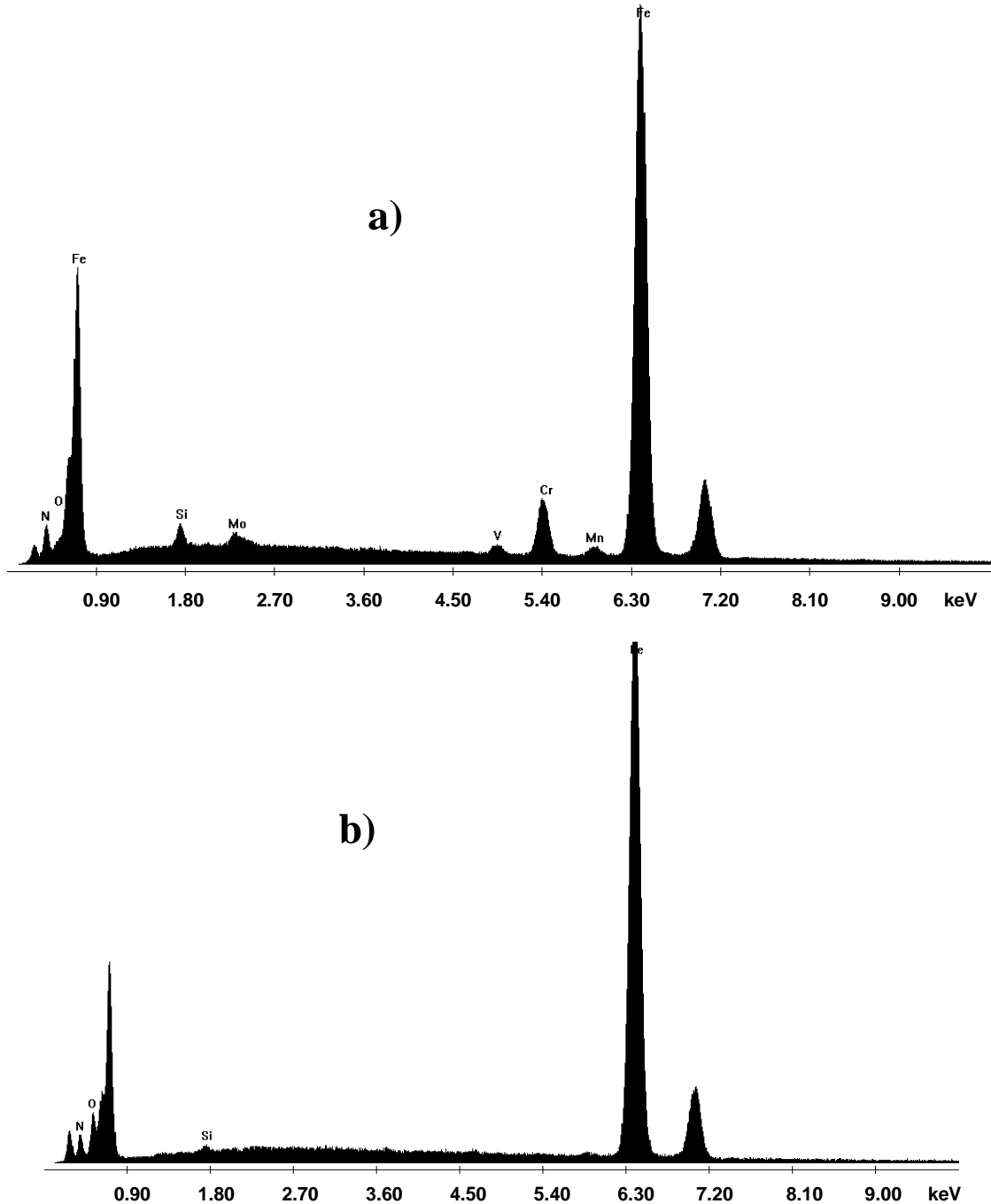


**Figura 68. Mapeo elemental del EXP5–H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Vanadio.**



**Figura 69. Mapeo elemental del EXP6–H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Manganeso, g) Molibdeno.**

En la Figura 70, se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección de las probetas nitruradas del EXP5-H13 y EXP6-H13 respectivamente. En ambas muestras se encontró una cantidad de nitrógeno y oxígeno donde se muestra del EXP6-H13.



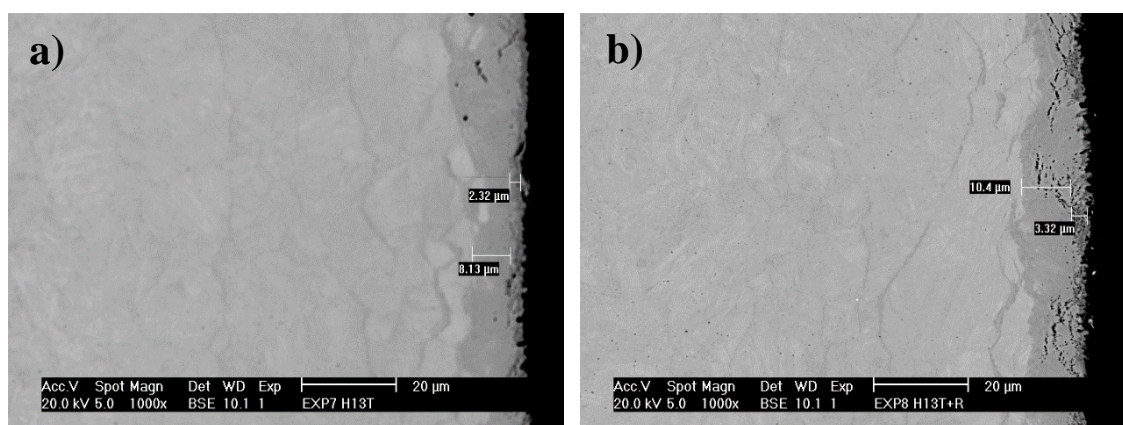
**Figura 70. Análisis EDS del acero H13 nitrurado, a) EXP5-H13 y b) EXP6-H13**

En la Tabla 33, se muestra la cuantificación (wt%) de los elementos analizados mediante el EDS. Donde se puede observar que la cantidad de nitrógeno y oxígeno en ambas probetas es muy similar, lo que indica que ambos experimentos tuvieron buenos resultados.

**Tabla 33. Cuantificación elemental EDS para EXP5-H13 y EXP6-H13**

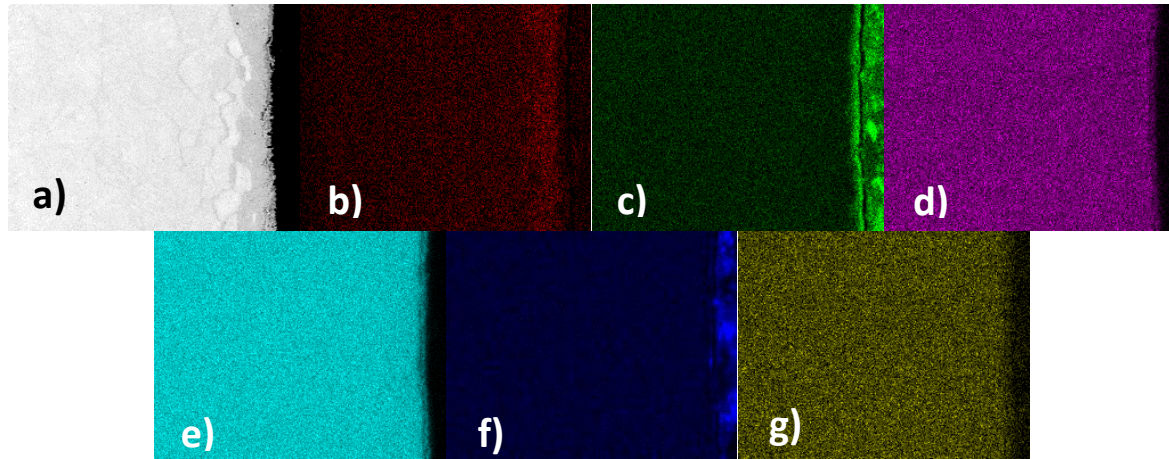
Elemento/ wt%	N	O	Si	Mo	V	Cr	Mn	Fe	Total
<b>EXP5-H13 C4</b>	5.63	1.73	1.38	1.48	0.77	4.81	0.47	83.72	100%
<b>EXP6-H13 C3</b>	5.70	1.80	1.28	1.27	0.89	5.02	0.71	83.32	100%

En ambas micrografías de la Figura 71, se identifica la formación de la capa nitrurada con espesores de 8.1 y 13  $\mu\text{m}$  respectivamente, los recubrimientos no poseen forma definida por lo tanto su espesor no es homogéneo. Como dato importante en ambos experimentos se observa el inicio de un proceso de transformación de fase, la martensítica se convierte a ferríta y el límite de grano es claramente visible en algunas áreas, incrementando su tamaño desde la pared superficial de ambas probetas extendiéndose hacia el sustrato.

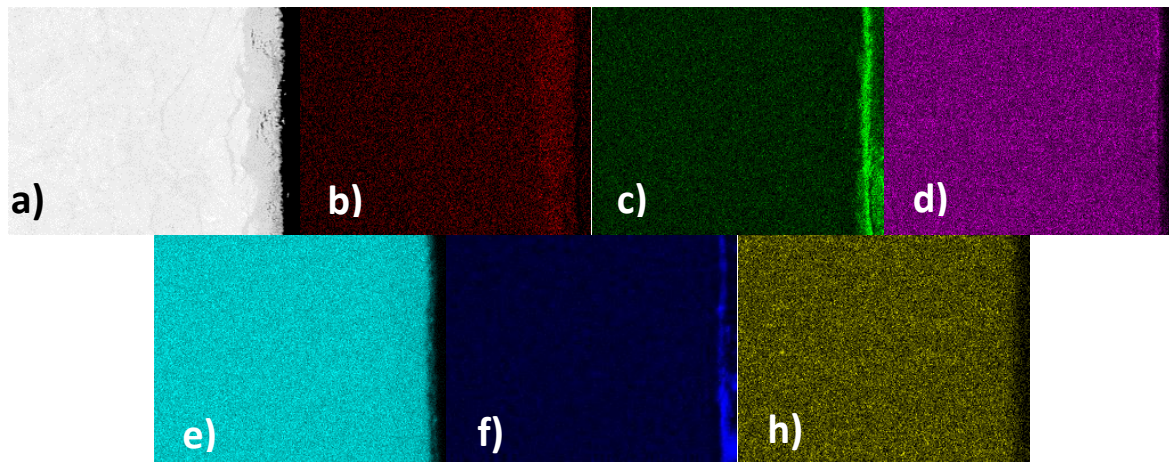


**Figura 71. Acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP7-H13 y b) EXP8-H13**

En las Figuras 72 y 73 se muestra de manera gráfica la difusión de elementos como el nitrógeno así como el área de mayor concentración, el oxígeno se distribuye de manera uniforme formando una película de óxido en la pared superficial, el hierro, cromo y otros elementos de aleación no sufren transformaciones en ambos sustratos.

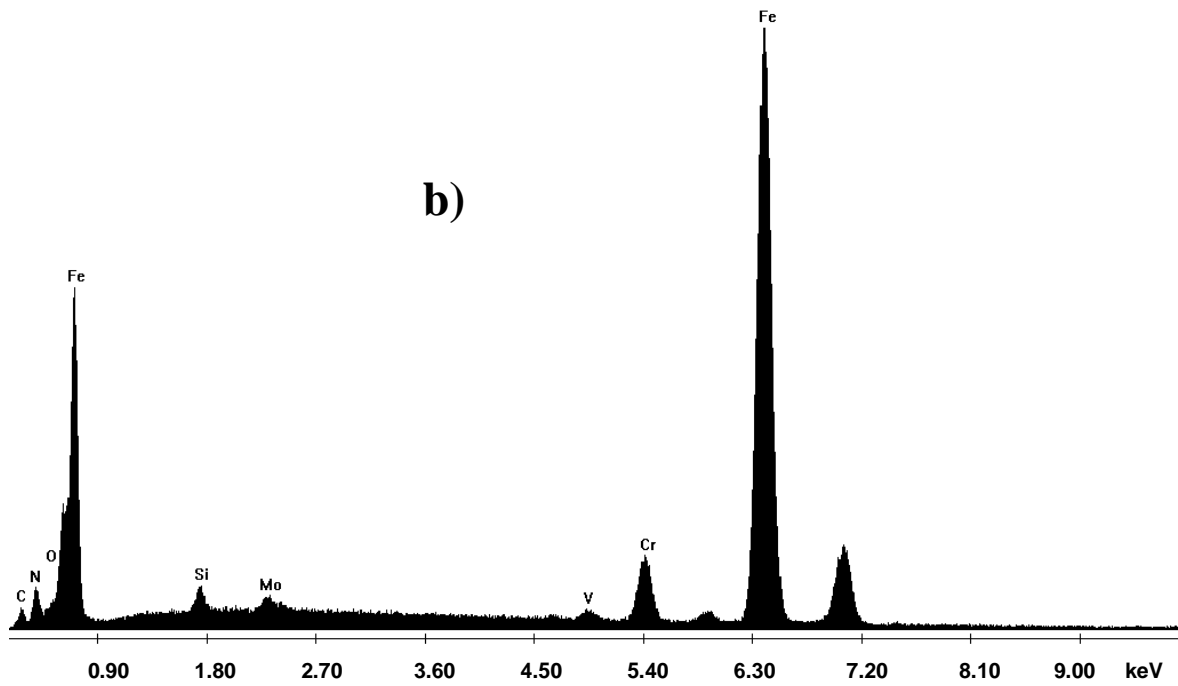
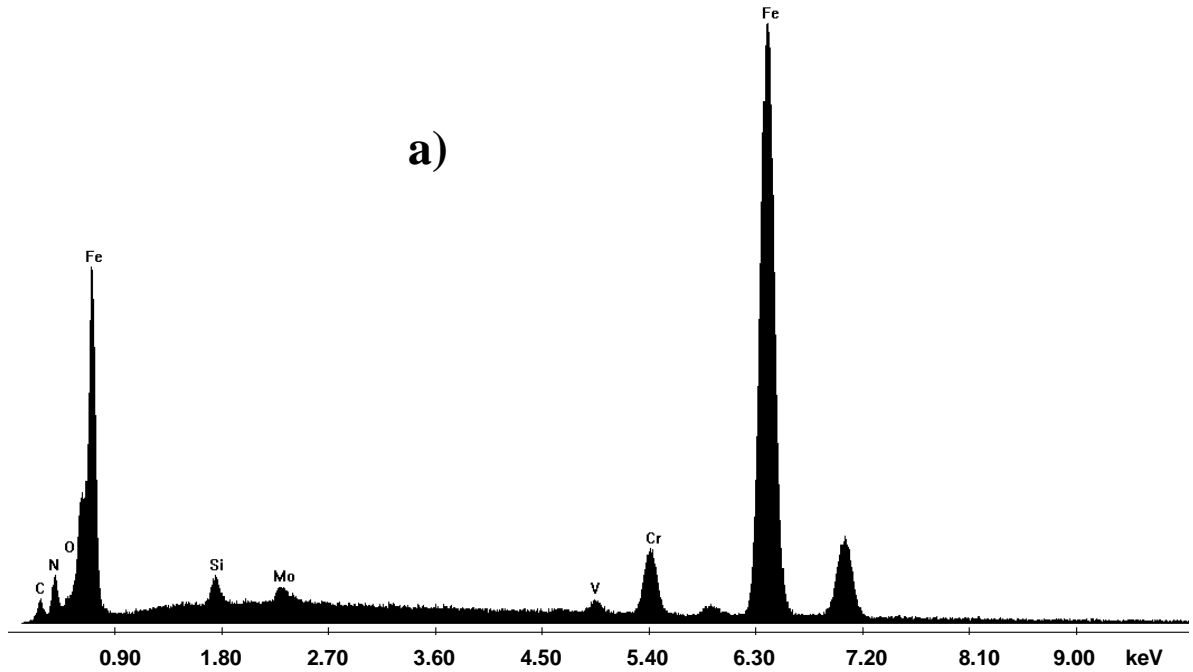


**Figura 72. Mapeo elemental del EXP7-H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Silicio, g) Vanadio.**



**Figura 73. Mapeo elemental del EXP8-H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Silicio, g) Vanadio.**

En la Figura 74, se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección secciones de las probetas nitruradas del EXP7-H13 y EXP8-H13 respectivamente, donde se observa la presencia del nitrógeno en ambas muestras y una delgada película de óxido.



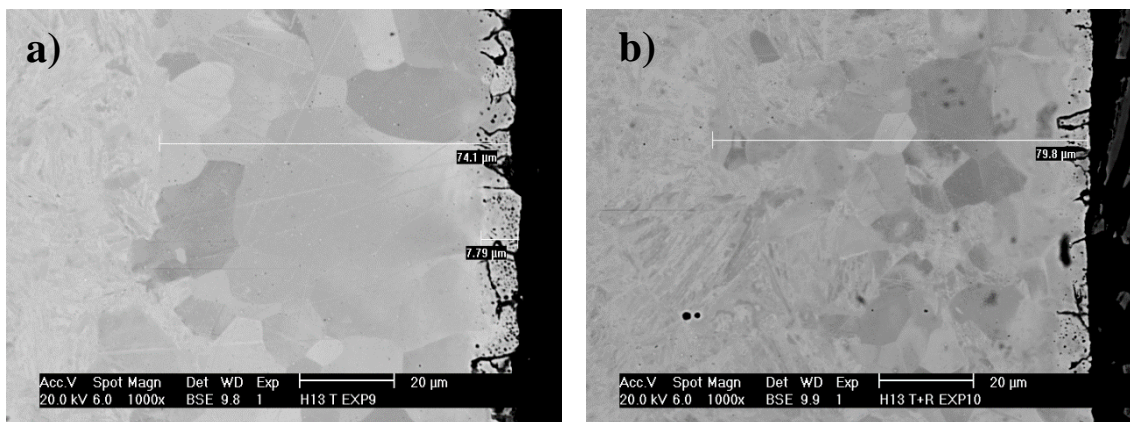
**Figura 74. Análisis EDS del acero H13 nitrurado, a) EXP7-H13 y b) EXP8-H13**

En la Tabla 34, se muestra la cuantificación (wt%) de los elementos analizados mediante el EDS. El análisis muestra que si hay nitrógeno en ambas probetas, y muy poca presencia de oxígeno.

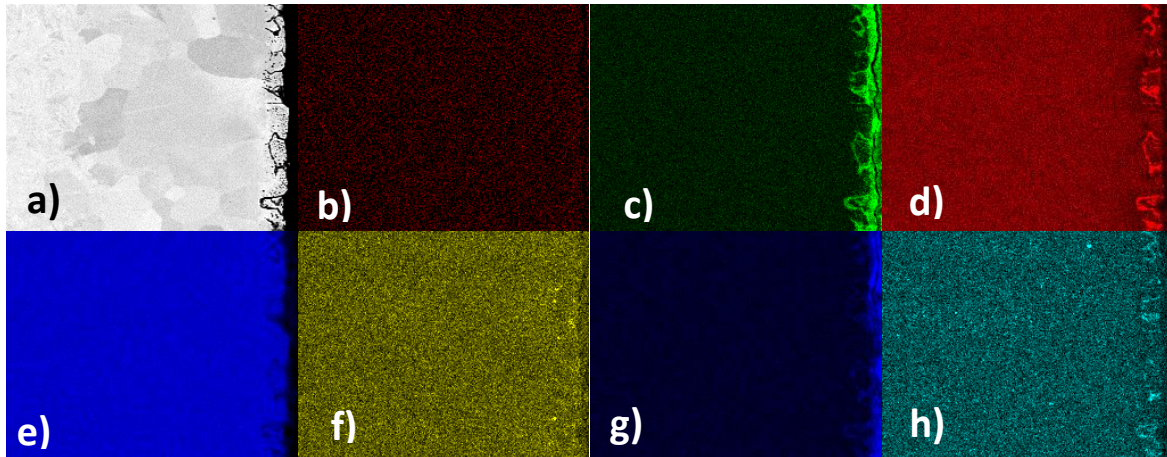
**Tabla 34. Cuantificación Elemental EDS para EXP7-H13 y EXP8-H13**

Elemento/ wt%	N	O	Si	Mo	V	Cr	Fe	Total
<b>EXP7-H13</b>	6.04	1.82	1.32	1.50	0.94	4.86	79.87	100%
<b>EXP8-H13</b>	5.51	1.65	1.19	1.29	0.74	4.92	81.35	100%

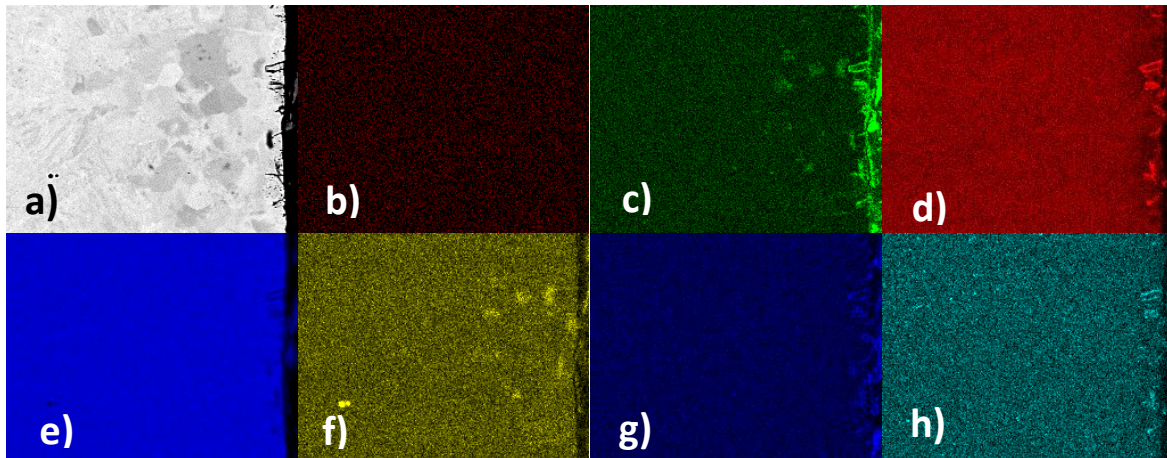
En las dos micrografías de la Figura 75, se observa que no hay formación de capas nitruradas, pero si se identificaron grietas formadas por óxido superficial mostradas en los incisos (a) y (b), además se presenta nuevamente un proceso de transformación de la microestructura del material, que comenzó a generarse desde la pared superficial en ambas probetas avanzando hacia el substrato, donde las agujas de martensita se transformaron en granos ferríticos que se extendieron a una distancia entre 74-80  $\mu\text{m}$  desde la superficie. En las Figuras 76 y 77 se muestran los mapeos elementales correspondientes a las micrografías antes mencionadas, en el inciso (b) se puede observar claramente que no existe la presencia del nitrógeno por lo tanto no existen capas nitruradas en la superficie del material, por otra parte las capas de óxido formadas en cada muestra no tienen gran espesor, por lo que la cantidad de oxígeno es mínima como se puede observar en el inciso (c) de ambos gráficos.



**Figura 75. Acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ ,  
a) EXP9-D2 y b) EXP10-D2.**

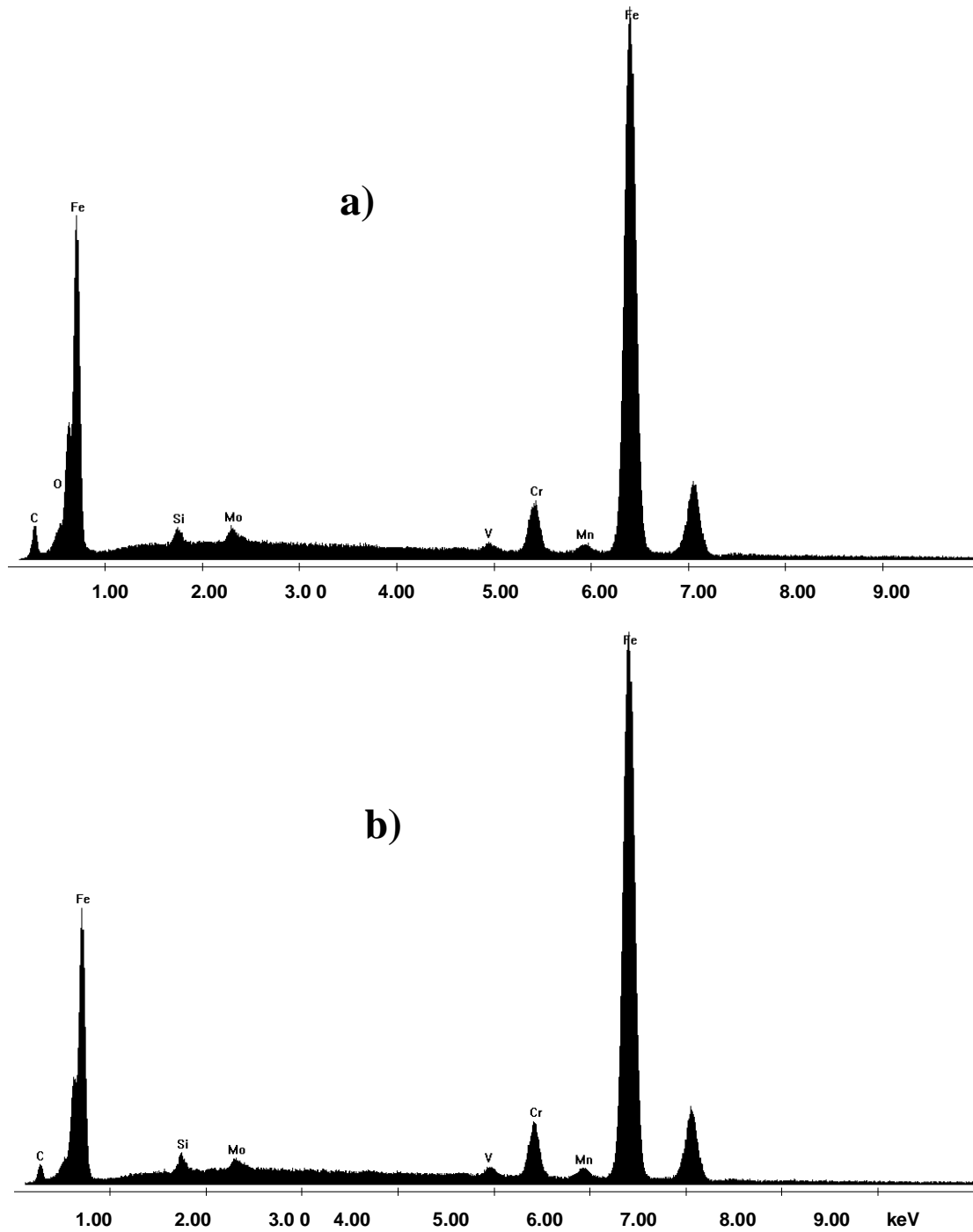


**Figura 76. Mapeo elemental del EXP9–H13 a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno, g) Silicio, h) Vanadio.**



**Figura 77. Mapeo elemental del EXP10–H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Molibdeno, g) Silicio, h) Vanadio.**

En la Figura 78, se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección de las probetas nitruradas del EXP9-H13 y EXP10-H13, respectivamente, donde se muestran los elementos analizados como el nitrógeno, oxígeno hierro etc.



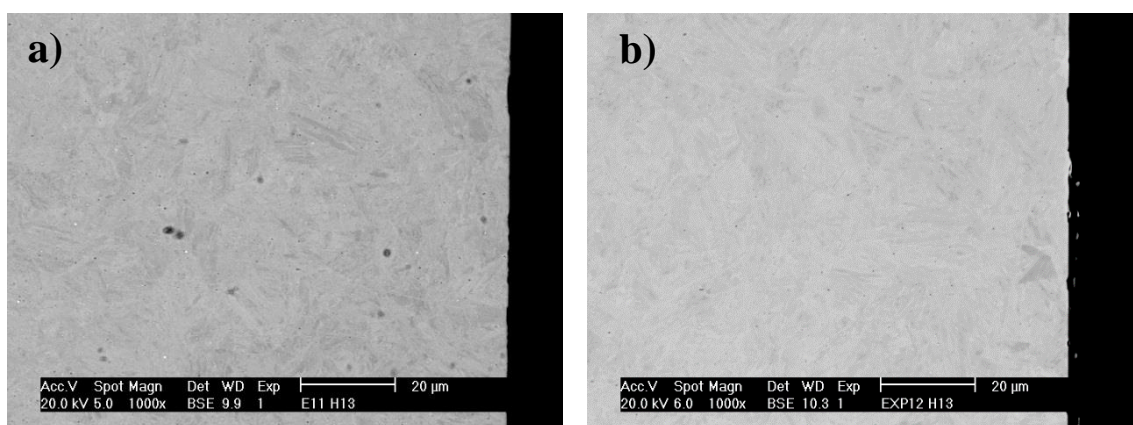
**Figura 78. Análisis EDS del acero H13 nitrurado, a) EXP9-H13 y b) EXP10-H13**

En la Tabla 35, se muestra la cuantificación (wt%) de los elementos analizados mediante el EDS. El análisis muestra que no hay nitrógeno en ambas muestras, pero si una pequeña capa de óxido superficial.

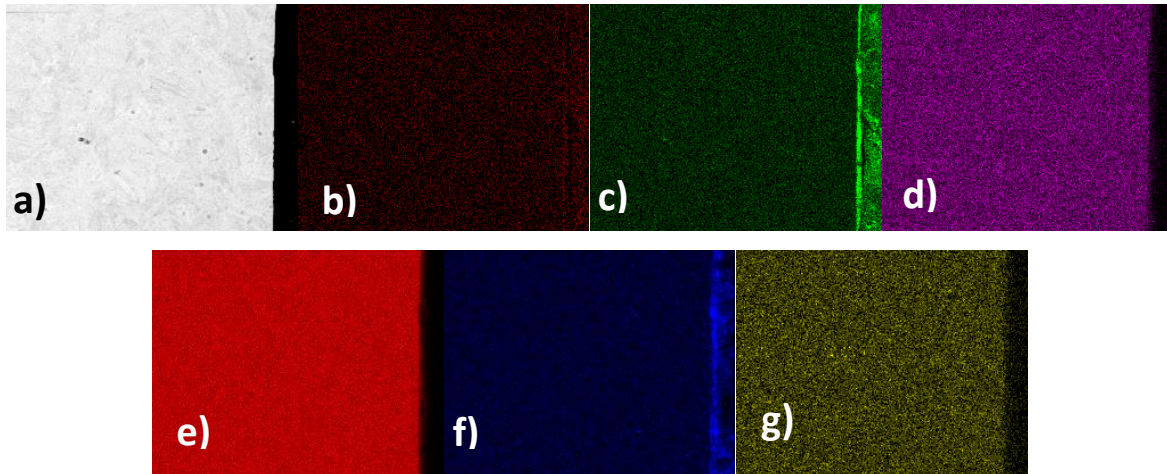
**Tabla 35. Cuantificación elemental EDS para EXP9-H13 y EXP10-H13**

Elemento/ wt%	N	O	Si	Mo	V	Cr	Fe	Total
EXP9-H13	-	1.91	0.97	1.64	0.69	4.64	90.15	100%
EXP10-H13	-	1.76	1.29	1.64	0.69	4.64	89.98	100%

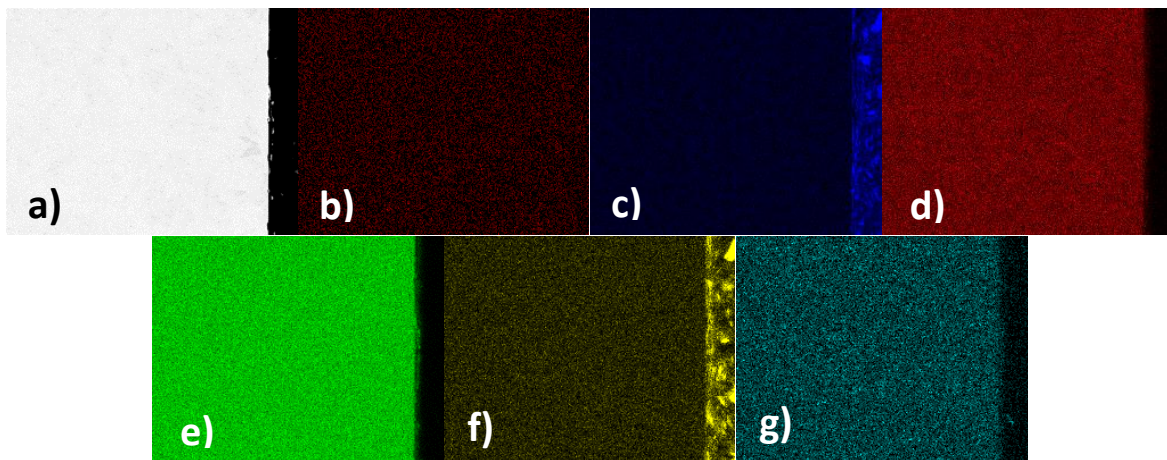
En las micrografías de la Figura 79, se observa que no se generó ninguna transformación en la superficie y en el substrato no se formó ninguna capa nitrurada, y mediante los mapeos elementales de la Figuras 80 y 81 inciso (b) se pudo comprobar que no existe nitrógeno en la superficie del material. En el inciso (c) de la Figura 80, solo se aprecia una película delgada de óxido en la superficie. La microestructura de ambas probetas no sufrió transformaciones microestructurales y permaneció en fase martensítica.



**Figura 79. Acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ ,  
a) EXP11-H13 y b) EXP12-H13.**

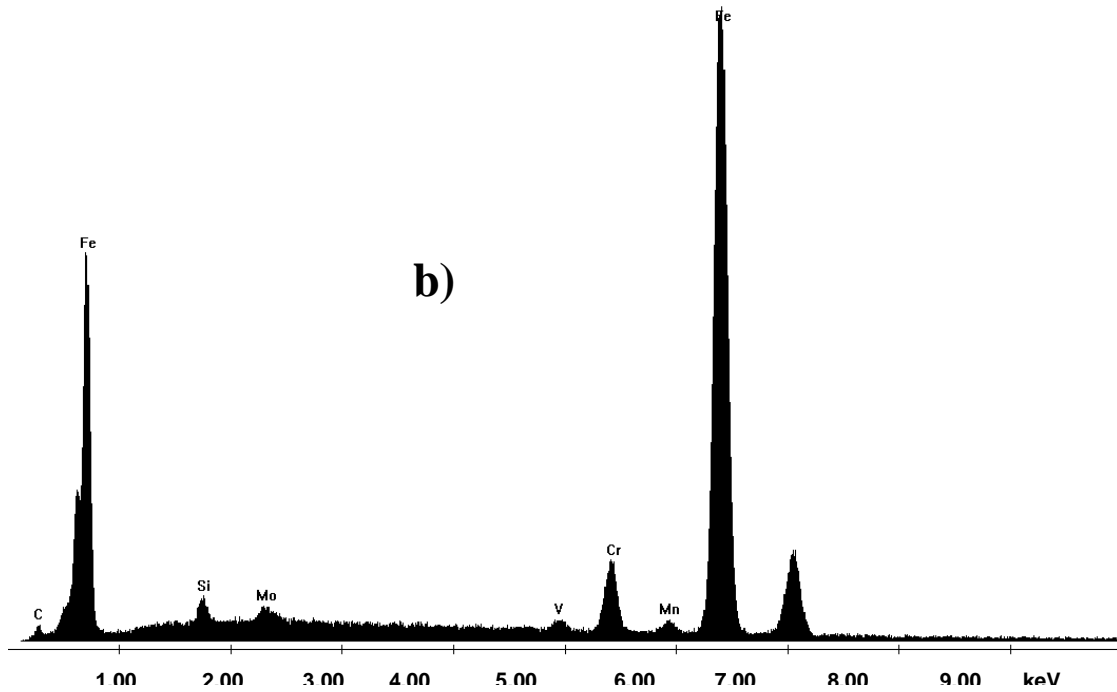
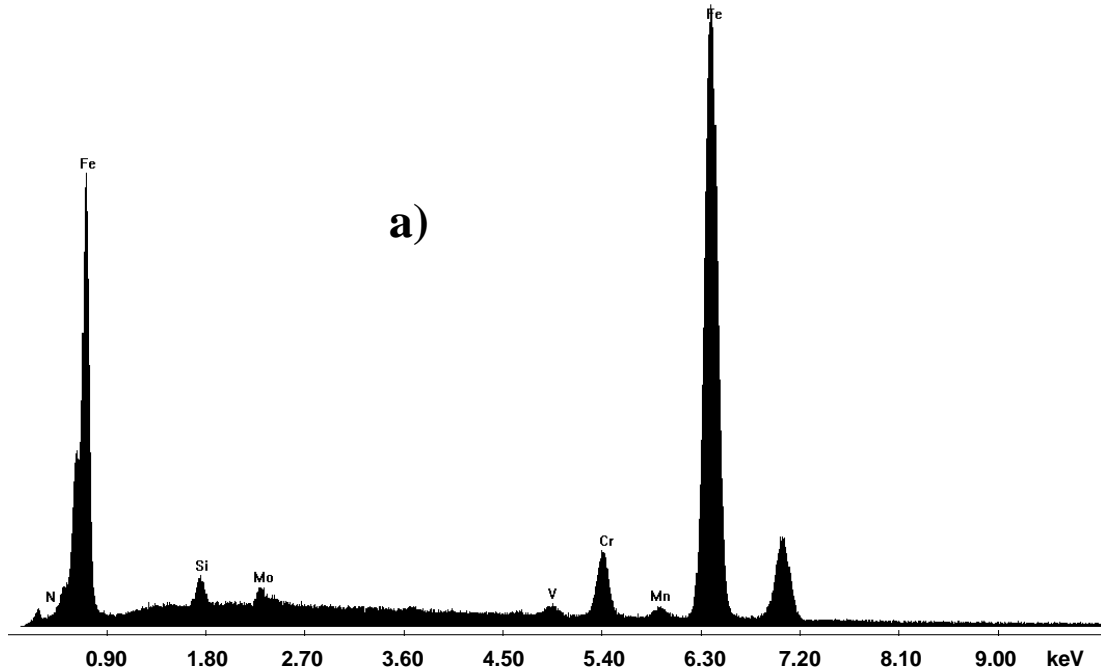


**Figura 80. Mapeo elemental del EXP11–H13, a) Área analizada; b) Nitrógeno; c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Silicio, g) Vanadio.**



**Figura 81. Mapeo elemental de EXP12–H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Cromo, e) Hierro, f) Silicio, g) Vanadio.**

En la Figura 82, se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección de las probetas nitruradas del EXP11-D2 y EXP12-H13 respectivamente, donde se observa que no se detectó nitrógeno en ambas muestras. La cantidad de oxígeno es despreciable, y los elementos de aleación no sufrieron transformaciones.



**Figura 82. Análisis EDS del acero H13 nitrurado, a) EXP11-H13 y b) EXP12-H13**

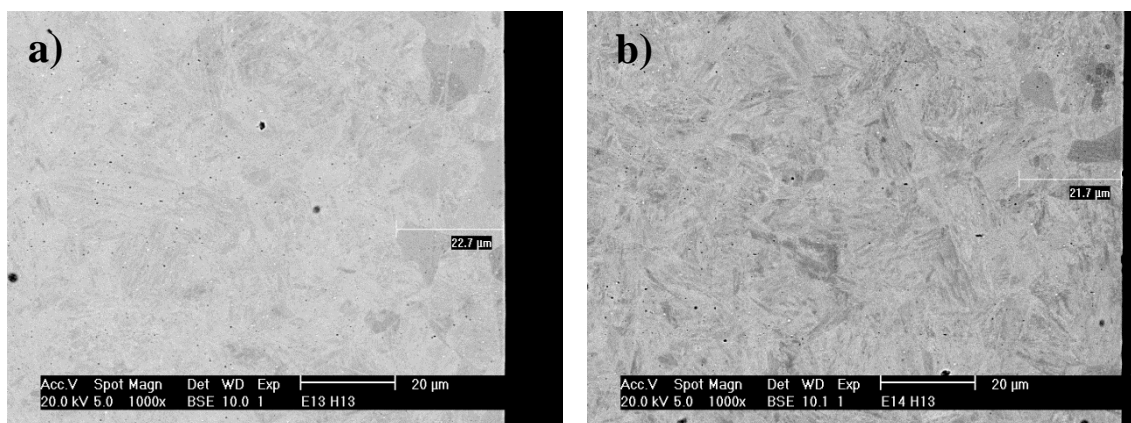
En la Tabla 36, se muestra la cuantificación (wt%) de los elementos analizados mediante el EDS. El análisis muestra que no hay presencia de nitrógeno y no fue posible detectar oxígeno debido a la baja intensidad de este elemento en ambas probetas.

**Tabla 36. Cuantificación elemental EDS para EXP11-H13 Y EXP12-H13**

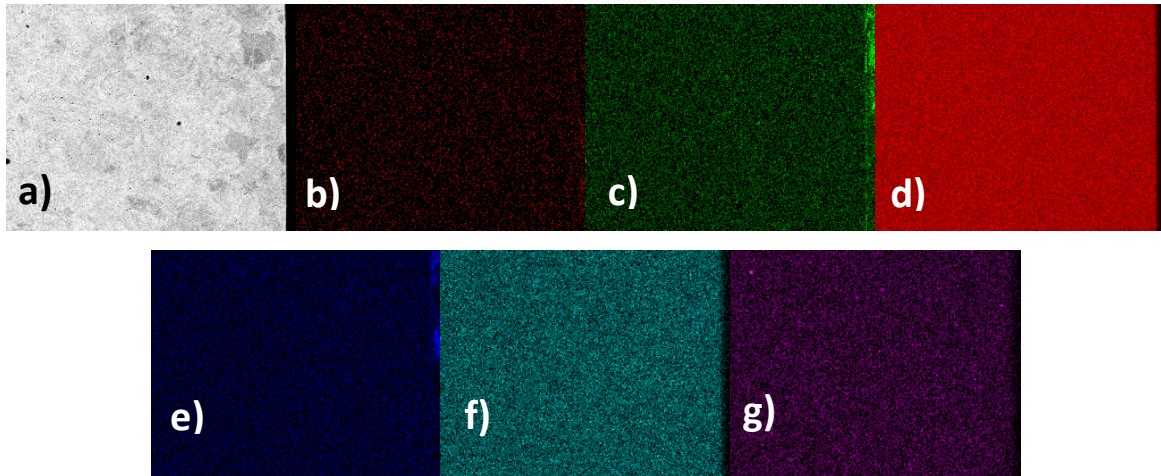
Elemento/ wt%	Si	V	Cr	Fe	Total
EXP11-H13 C1	1.63	0.85	5.15	92.37	100%
EXP12-H13 C1	1.54	1.66	5.23	92.57	100%

En la Figura 83, se muestran las micrografías de los EXP13-H13 y EXP14-H13, donde se observa que no existen cambios significativos a nivel superficial, salvo la transformación microestructural de martensita en granos ferríticos, este cambio pudo haberlo generado el calentamiento y el tiempo de exposición del metal en las sales fundidas.

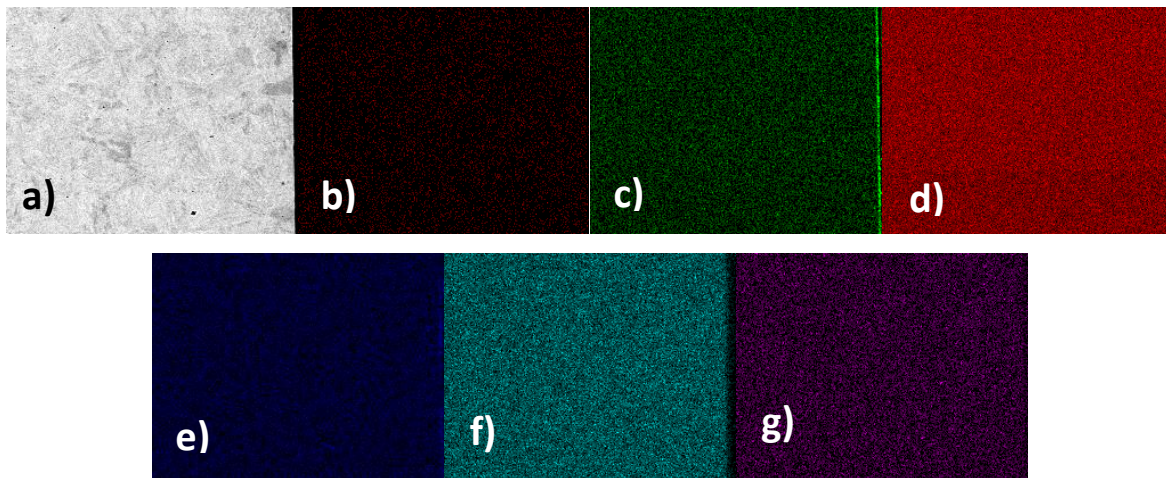
Por otra parte no se formó ninguna capa nitrurada en el substrato, y mediante los mapeos elementales de la Figuras 84 y 85 se comprobó que no existe nitrógeno en la superficie del material.



**Figura 83. Acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ ,  
a) EXP13-H13 y b) EXP14-H13.**

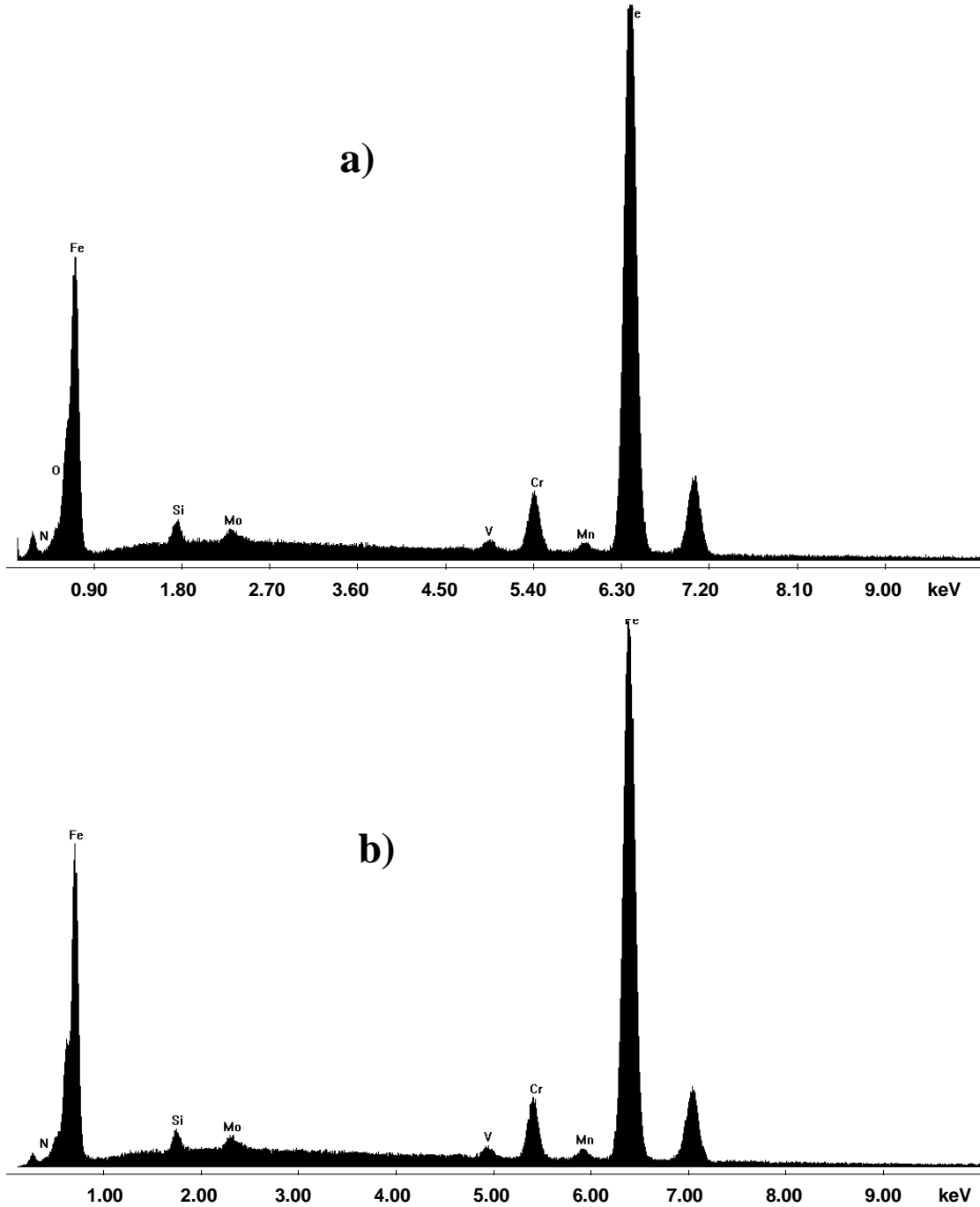


**Figura 84. Mapeo elemental del EXP13–H13, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Silicio, f) Manganeso, g) Vanadio.**



**Figura 85. Mapeo elemental del EXP14–H13, a) Área analizada; b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Silicio, f) Manganeso, g) Vanadio.**

En la Figura 86, se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección de las probetas nitruradas del EXP13-D2 y EXP14-H13, en donde se puede observar que no hay presencia de nitrógeno y oxígeno. Los picos de mayor intensidad representan al hierro y cromo por ser elementos base de la matriz, y los elementos como el silicio, molibdeno y vanadio tienen picos de menor intensidad debido a la cantidad de ellos en el sustrato.



**Figura 86. Análisis EDS del acero H13 nitrurado, a) EXP13-D2 y b) EXP14-D2**

En la Tabla 37, se muestra la cuantificación (wt%) de los elementos analizados mediante el EDS las muestras EXP13-H13 y EXP14-H13. El análisis muestra nuevamente que no hay nitrógeno ni oxígeno que propiciara la formación de una capa de óxido o de nitrurado.

**Tabla 37. Cuantificación elemental EDS para EXP13-H13 Y EXP14-H13**

Elemento/ wt%	N	O	Si	V	Mn	Fe	Total
EXP13-H13 C1	-	-	1.63	0.82	0.51	99.31	100%
EXP14-H13 C1	-	-	1.30	0.98	0.59	97.13	100%

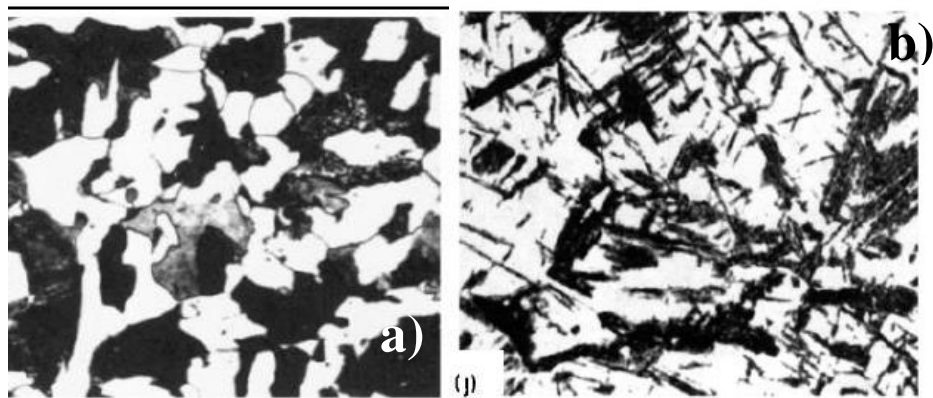
En la Tabla 38, se muestran los experimentos con los resultados más relevantes obtenidos en base al análisis realizado a las probetas de acero H13 nitruradas con una mezcla de sales de NaCNO+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mediante distintas técnicas experimentales de estudio, en ella se muestran las dos probetas analizadas con difracción de rayos X, donde se formaron los nitruros de hierro (Fe<sub>3</sub>N) deseados. Se evaluó la capacidad de un acero grado herramienta para trabajo en caliente, de recibir distintos tratamientos térmicos y termoquímicos de nitruración para incrementar su dureza superficial y mejorar las propiedades anticorrosivas.

**Tabla 38. Probetas de acero H13 nitruradas (mejores resultados)**

Probeta	T.T. Previo	Sales	T° de Nitruración [°C]	Tiempo de Nitruración [min]	Espesor De capa [µm]	wt% N [%]
EXP7-H13	Temple	NaCNO + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	650	120	9	6.04
EXP8-H13	Temple + revenido	NaCNO + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	650	120	13	5.51

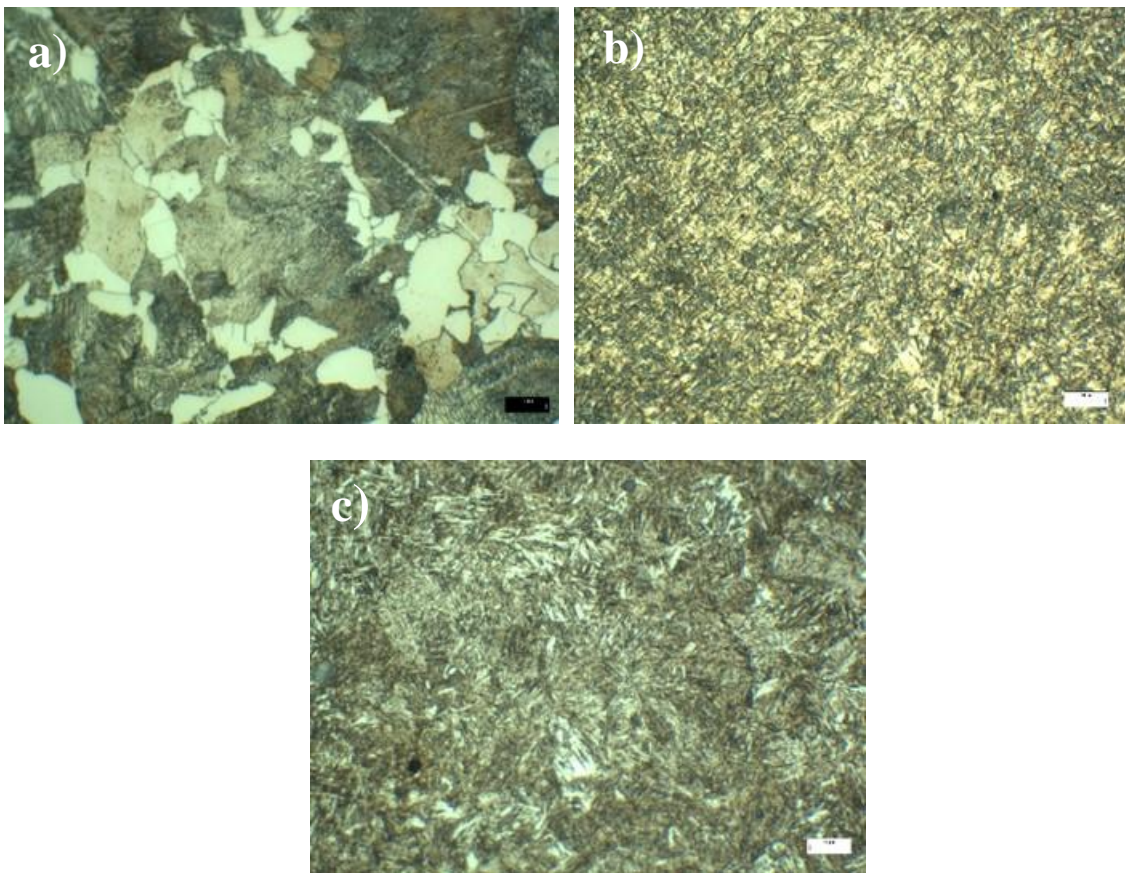
## 10.- Microscopía del acero 1045

El acero 1045 es el más popular de los aceros al carbón templeables, contiene una cantidad de 0.45%C, es adecuado para todo tipo de aplicaciones donde se requiera soportar esfuerzos de trabajo, tiene una dureza superficial de 54-56 HRc. Es utilizado en la fabricación de una variedad de tornillos, bielas, pinzas hidráulicas ejes, por lo regular es manufacturado en laminados negros y calientes, sin embargo también es fabricado en estado normalizado. El acero 1045 tiene una microestructura bifásica de ferrita y perlita laminar. La ferrita está formada por una solución sólida de inserción de carbono en hierro alfa. Este constituyente es el más blando de los aceros pero es el más tenaz y maleable simultáneamente y puede mantenerse en solución con otros elementos de aleación como Silicio, Níquel, Cromo y Cobre entre otros. En la Figura 87 inciso (a), se puede observar la microestructura bifásica, donde los granos blancos son de ferrita, y las áreas oscuras pertenecen a la perlita laminar. Por otra parte la perlita es una mezcla eutectoide donde su estructura está constituida por laminas alternadas de ferrita y cementita. La perlita es más dura y resistente que la ferrita, pero más blanda y maleable que la cementita y se presenta en forma laminar, reticular y globular. Cuando un acero 1045 es sometido a un tratamiento térmico de temple y revenido, su microestructura se modifica a través de un cambio de fase, donde la ferrita y perlita se transforman en martensita como se muestra en el inciso (b) de la Figura 87.



**Figura 87. Tipos de microestructuras, a) Acero 1045 sin T.T, b) Acero 1045 con T.T (Temple) (extraídas de ASM Internacional) [5]**

En la Figura 88, se muestran las micrografías obtenidas de las microestructuras del acero 1045 a investigar, antes y después de ser sometido a tratamientos térmicos de temple y revenido. Su microestructura fue revelada con el reactivo Nital al 3%. En el inciso (a) se muestra una microestructura de ferrita y perlita, en el inciso (b) se muestra una microestructura martensita con agujas finas en una matriz ferrítica, y en el inciso (c) se observa una microestructura de martensita revenida donde las agujas son más compactas y están mejor distribuidas en direcciones paralelas. De esta manera se hizo una comparación con los tipos de microestructuras establecidos por el estándar del AISI, para confirmar que los materiales seleccionados para este trabajo son los adecuados.



**Figura 88. a) Acero 1045 sin T.T., b) Acero 1045 con T.T. (Temple) y c) Acero 1045 con T.T. (Temple y revenido).**

### 10.1. Probetas nitruradas de acero 1045

El tratamiento de nitruración modifica las propiedades superficiales de los aceros, las probetas del acero 1045 adquirieron tonalidades distintas. Las probetas nitruradas con una mezcla de sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$  adoptaron una coloración negra, y para el caso de la mezcla de sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$  las probetas adquirieron una tonalidad cobriza como se puede observar en la Figura 89, estos cambios de coloración son resultado de las reacciones termoquímicas que se llevaron a cabo en la superficie.

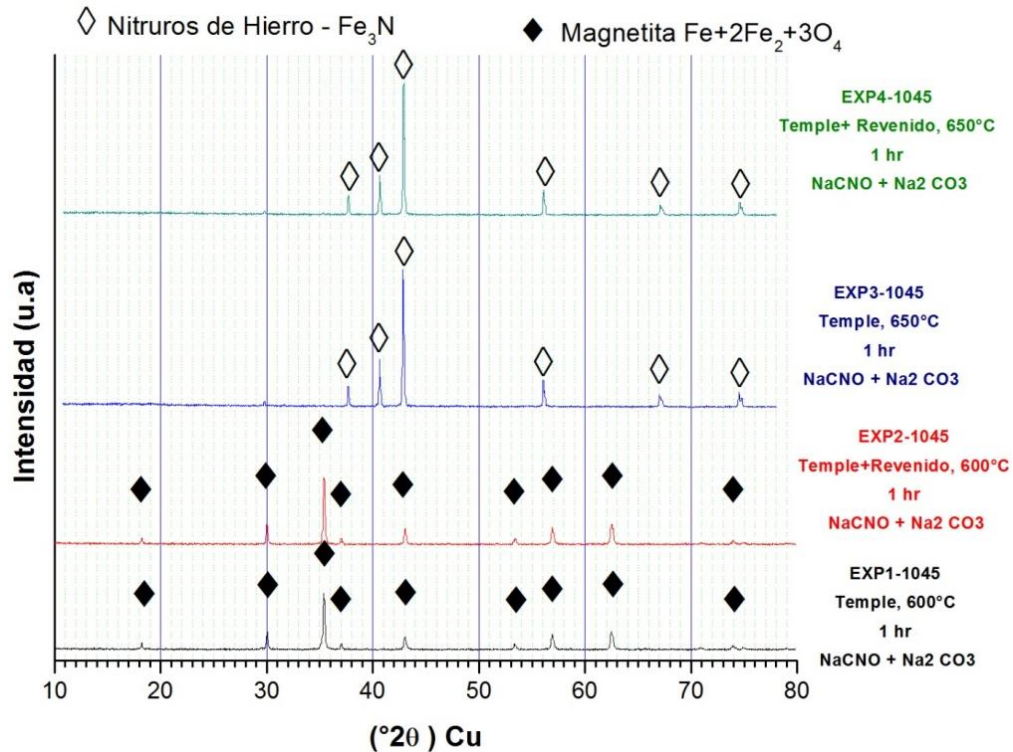


**Figura 89. Muestras de acero 1045 nitruradas con mezcla de sales  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$  (Izquierda) y  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , (Derecha)**

### 10.2. Difractogramas del acero 1045

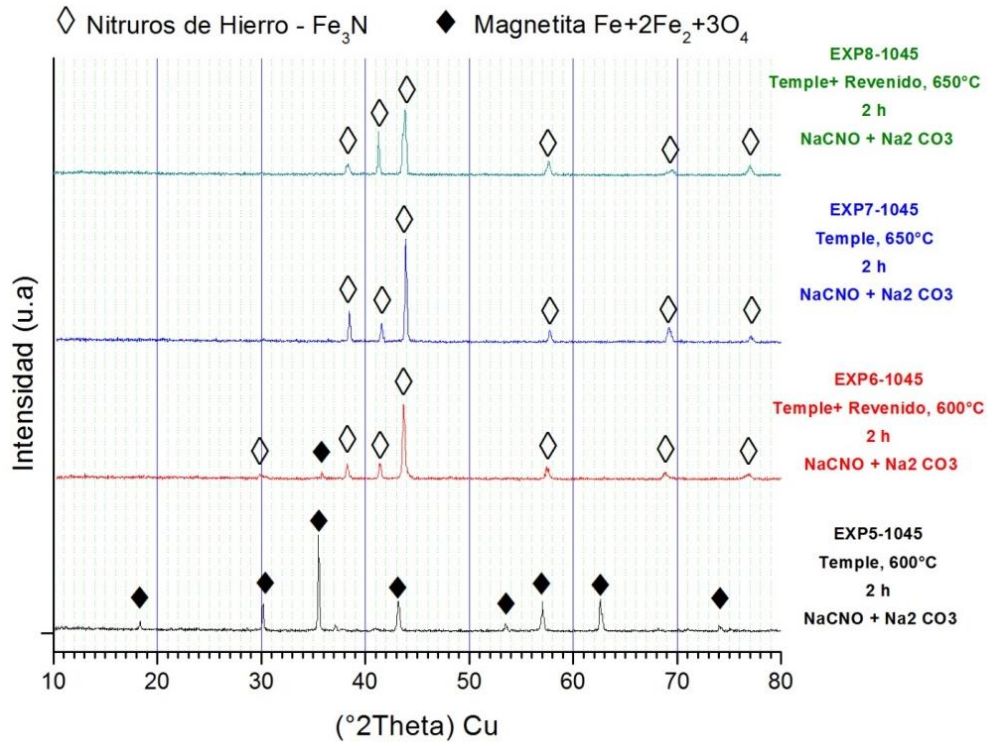
Después de que las muestras de acero 1045 fueran sometidas a tratamiento térmico y termoquímico, las probetas fueron analizadas mediante la técnica de difracción de rayos X, para identificar los compuestos intermetálicos formados en la superficie del material. A continuación se muestran los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X de las probetas de acero 1045 nitruradas con mezclas de sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ .

En la Figura 90, se muestran los difractogramas de los experimentos 1-4, donde se observa la formación de magnetita un tipo de óxido muy común que se genera en la superficie de este tipo de materiales, este tipo de óxido se formó por el calentamiento del metal en el baño de sales, y es necesario comprobar mediante SEM la formación de nitruros u otro compuestos intermetálicos. Los difractogramas de los experimentos 3 y 4 si muestran la formación de nitruros de hierro en la superficie aunque se desconoce el tipo al que pertenecen.



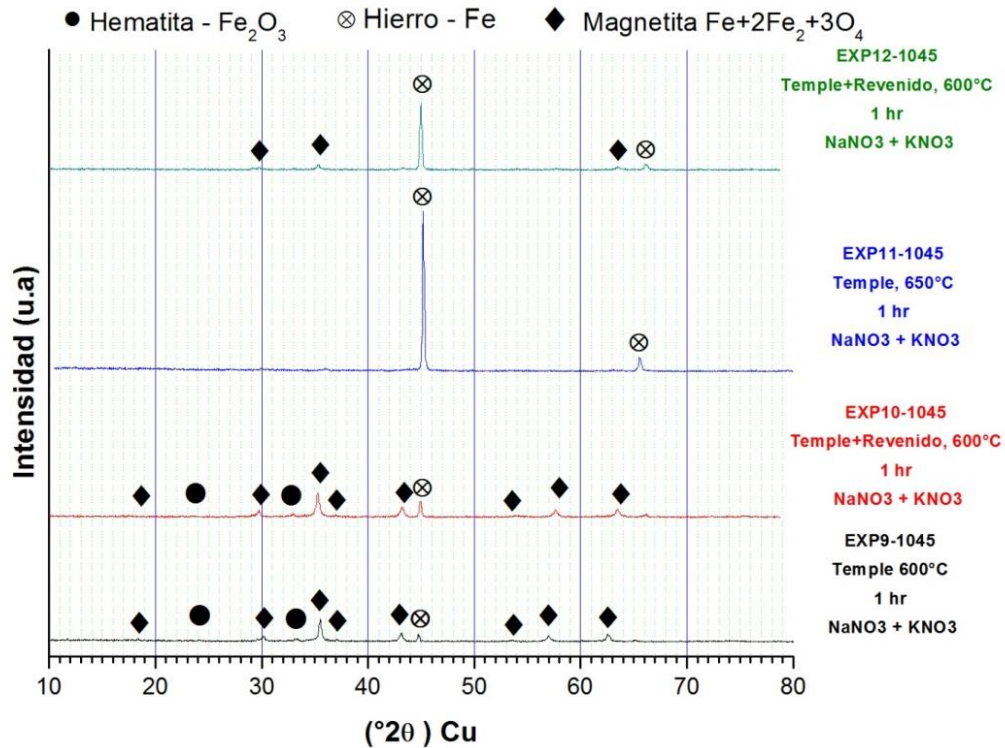
**Figura 90. Difractogramas de los experimentos 1-4 del acero 1045 nitrurado.**

En el difractograma del experimento 5 de la Figura 91, se presentó nuevamente la formación de óxido de hierro, y en los experimentos 6-8 se formaron nitruros de hierro en la superficie del substrato, la compatibilidad y facilidad que tienen algunos tipos de aceros para formar compuestos intermetálicos en su superficie, depende en gran medida de los elementos de aleación que lo conforman. El molibdeno, aluminio y cromo son ejemplos de elementos que promueven la formación de nitruros en la superficie de los materiales.



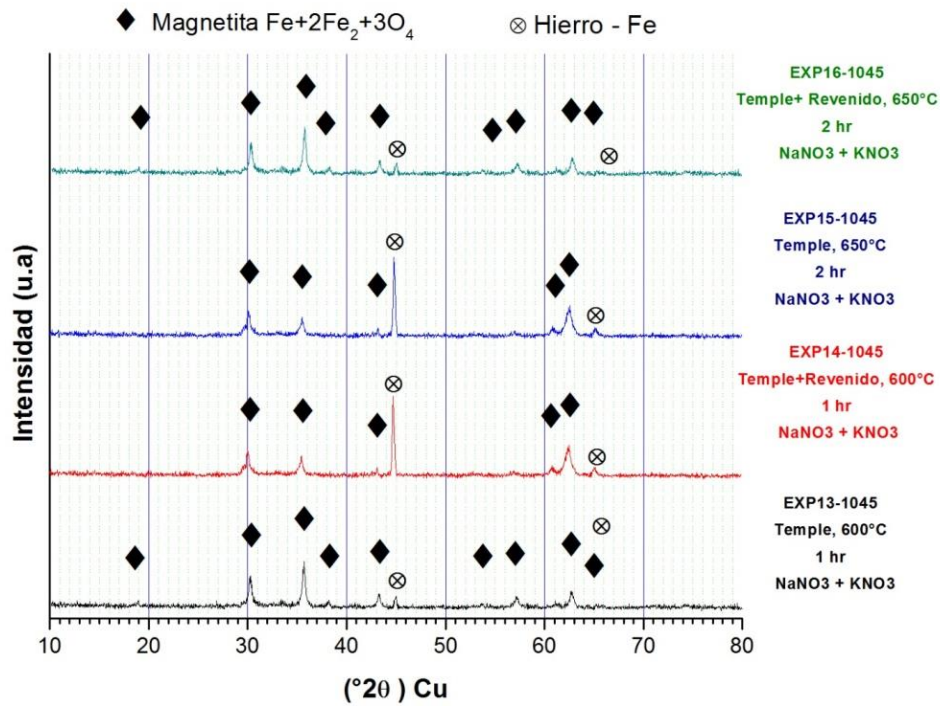
**Figura 91. Difractogramas de los experimentos 5-8 del acero 1045 nitrurado.**

En la Figura 92, se muestran los difractogramas correspondientes a los experimentos 9-12 de acero 1045 nitrurado con una mezcla de sales de  $NaNO_3+KNO_3$ . Se observa que se formaron diferentes compuestos como hematita y magnetita que son diferentes óxidos de hierro muy comúnmente formados en la superficie del acero 1045 cuando se somete a un calentamiento en sales fundidas, además en algunas muestras solo se detectó la presencia del elemento hierro como base del sustrato.



**Figura 92. Difractogramas de los experimentos 9-12 del acero 1045 nitrurado**

En la Figura 93, se muestran los difractogramas correspondientes a los experimentos 13-16 de acero 1045 nitrurado con una mezcla de sales de NaNO<sub>3</sub>+KNO<sub>3</sub>. En ellos solo fue posible identificar la formación de óxido de hierro y la identificación del hierro como elemento base de aleación.



**Figura 93. Difractogramas de los experimentos 13-16 del acero 1045 nitrurado**

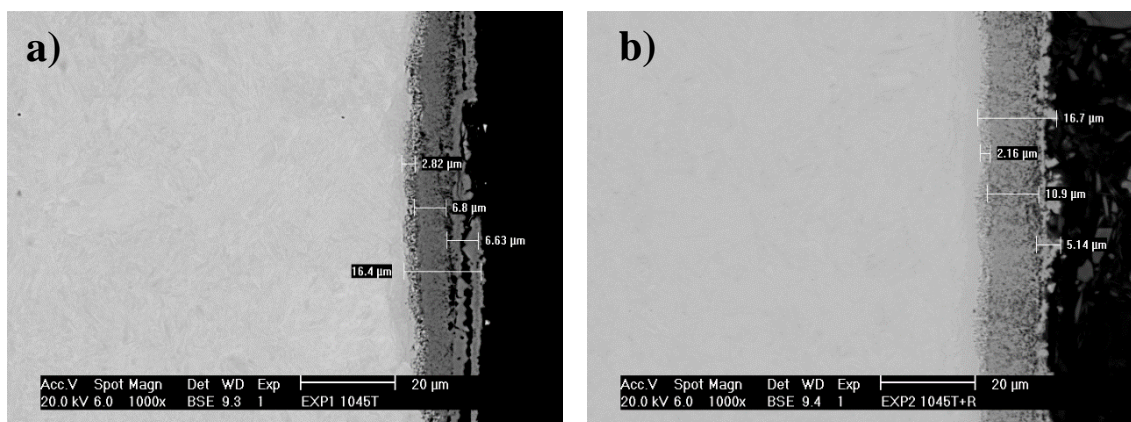
### 10.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y EDS para el acero 1045

En la Figura 94, se muestran las micrografías correspondientes a los experimentos 1 y 2 de acero 1045 nitrurado con una mezcla de sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

La micrografía del EXP1-1045 muestra la formación de una capa oscura de óxido con un espesor de 13  $\mu\text{m}$  aproximadamente y una capa nitrurada que tiene un espesor aproximado de 3  $\mu\text{m}$  como se puede ver en la Figura 94 inciso (a). Este tipo de acero esta propicio a formar capas de óxido con mayor espesor, ya que algunos de sus elementos de aleación no tienen propiedades anticorrosivas.

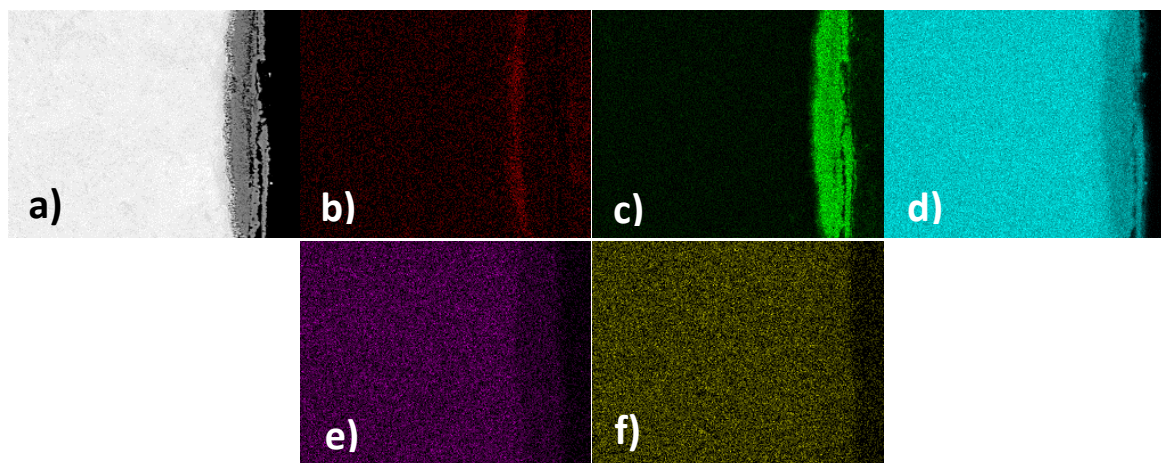
La micrografía del EXP2-1045 muestra la formación de una capa de óxido de 17  $\mu\text{m}$  aproximadamente, este recubrimiento es bastante uniforme ya que conserva un espesor constante el cual está bien delimitado. La capa de difusión de nitrógeno mostrada en el inciso (b) de la Figura 94, tiene 5  $\mu\text{m}$  de espesor aproximadamente, en la micrografía es poco visible

por lo que mediante un análisis de mapeo elemental y EDS se verifica su existencia y el porcentaje en peso de dicho elemento.

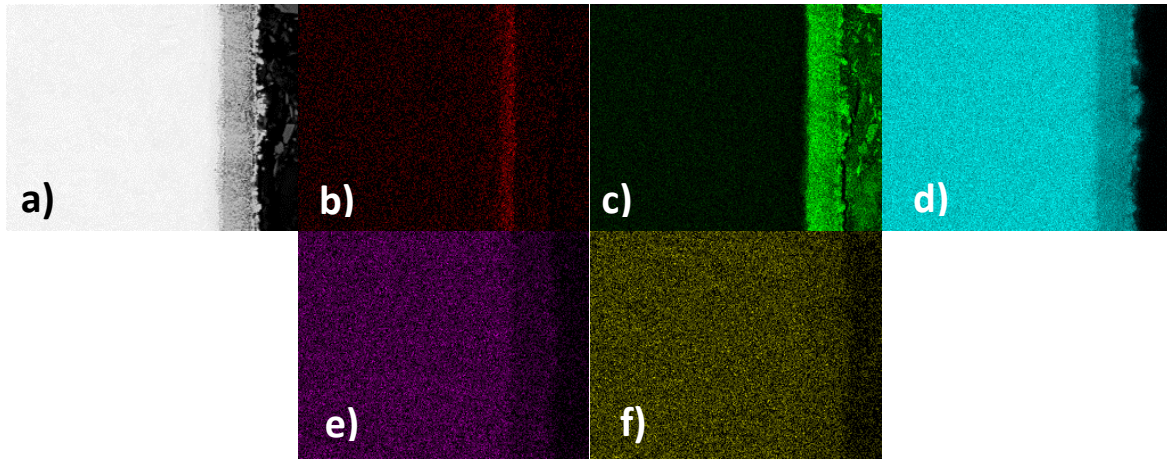


**Figura 94. Acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP1-1045 y b) EXP2-1045.**

En el inciso (b) de las Figuras 95 y 96 de ambos mapeos, es posible identificar la capa de nitrógeno formada ya que la concentración de puntos blancos en el mapeo indica la forma y la profundidad de la difusión. En el inciso (c) se observa que las capas de óxido tienen mayor espesor que la de nitrógeno debido a los elementos de aleación del acero 1045, los elementos de aleación permanecen sin cambios. Las probetas no sufrieron transformaciones a nivel microestructural.

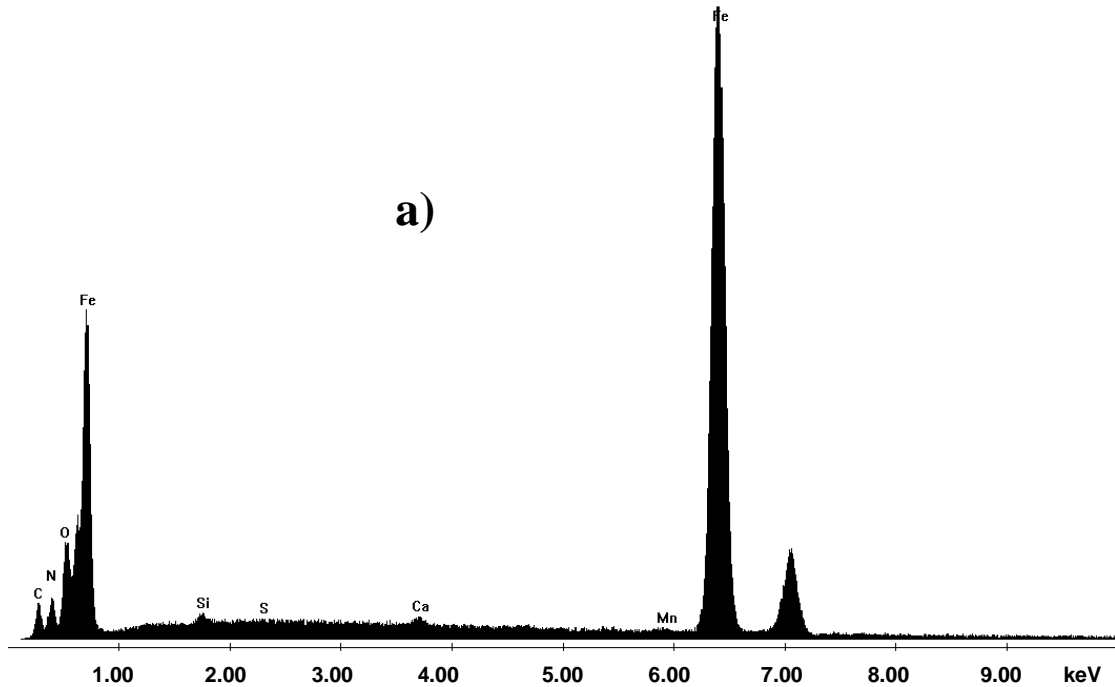


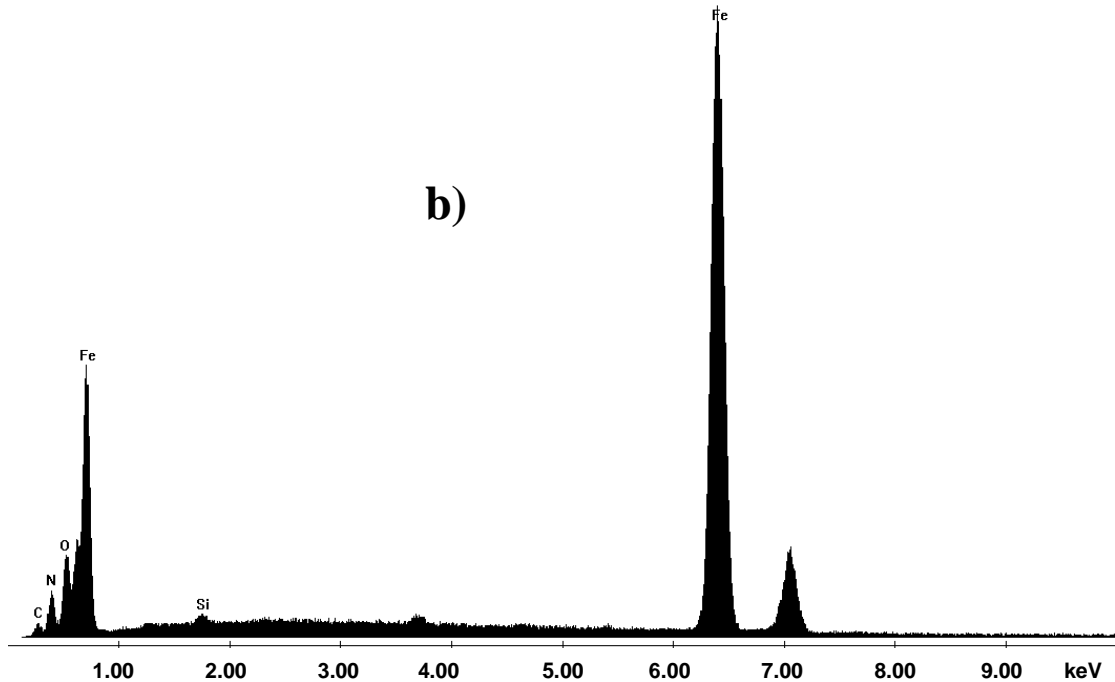
**Figura 95. Mapeo elemental de EXP1-1045, a) Área analizada; b) Nitrógeno; c) Oxígeno d) Hierro, e) Manganeso, f) Vanadio.**



**Figura 96. Mapeo elemental de EXP2-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Manganeso, f) Vanadio.**

En la Figura 97, se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección de las probetas del EXP1-1045 y EXP2-1045 respectivamente, donde se observan claramente los picos de identificación del nitrógeno, oxígeno y los elementos de aleación.





**Figura 97. Análisis EDS del acero 1045 nitrurado, a) EXP1-1045 y b) EXP2-1045.**

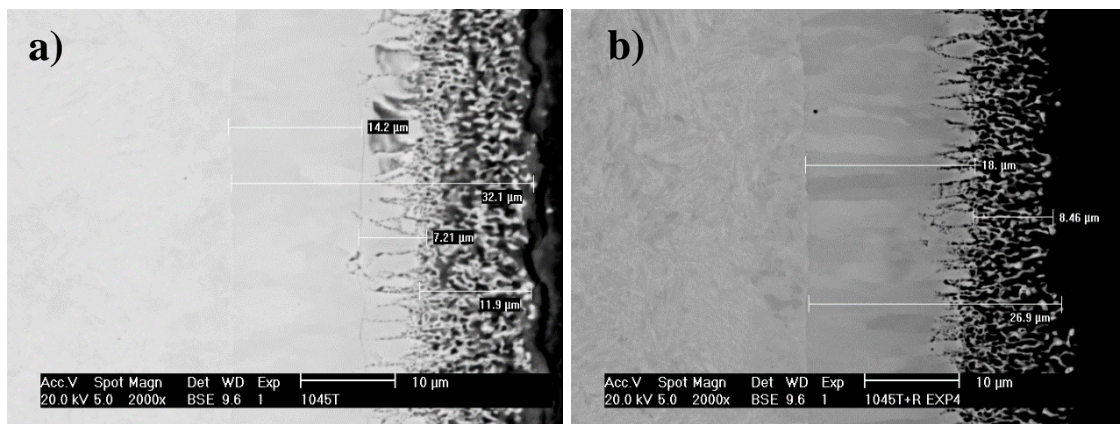
En la Tabla 39, se muestra la cuantificación (wt%) de los elementos analizados mediante el EDS. El análisis muestra que si hay nitrógeno en ambas probetas, y también una fuerte presencia de oxígeno, por la formación de las capas de óxido.

**Tabla 39. Cuantificación elemental EDS para EXP1-1045 y EXP2-1045**

Elemento/ wt%	N	O	Si	Mn	Fe	Total
EXP1-1045	5.37	21.22	0.46	0.30	72.18	100%
EXP2-1045	5.95	19.85	0.53	1.04	86.46	100%

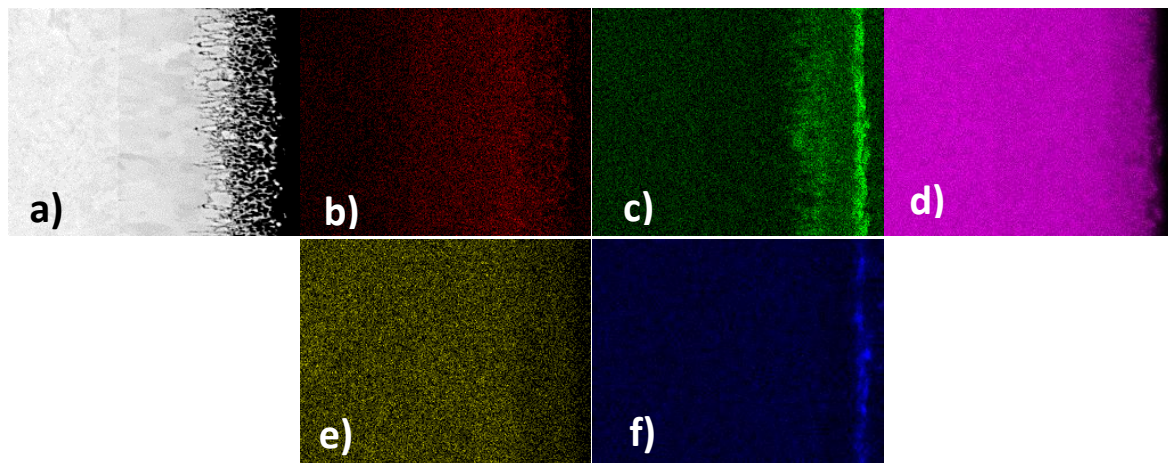
En ambas micrografías de la Figura 98, se observa claramente la formación de dos fases de cristalización, por un lado tenemos la microestructura de martensita que permanece sin transformaciones en el área del sustrato, y en el espacio donde se formaron los recubrimientos la martensita se convirtió en ferrita, esto pudo ser resultado del calentamiento del material hasta un punto eutéctico donde se logró la transformación. Los recubrimientos en ambas probetas tienen espesores entre 18- 21  $\mu\text{m}$  que se ven afectados por el proceso de oxidación que avanzó

a través del grano ferrítico y, las capas de óxido formadas en las probetas tienen espesores que van desde 8-12  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

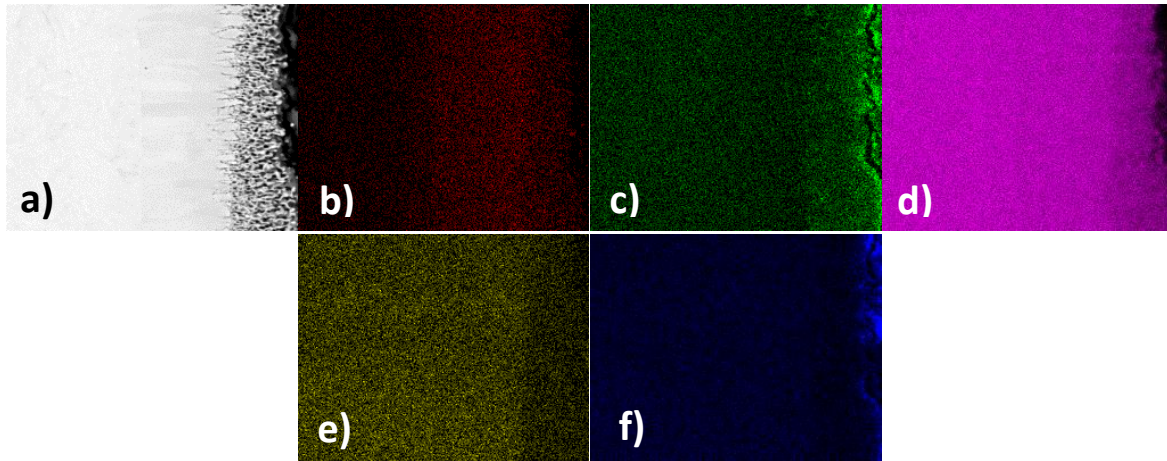


**Figura 98. Acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  
a) EXP3-1045 y b) EXP4-1045**

En las Figuras 99 y 100 se muestran los mapeos elementales de las probetas EXP3-1045 y EXP4-1045 respectivamente, en los incisos (b) y (c) se observa el nitrógeno y el óxido formado en la superficie. Los elementos de aleación no sufrieron cambios en el substrato.

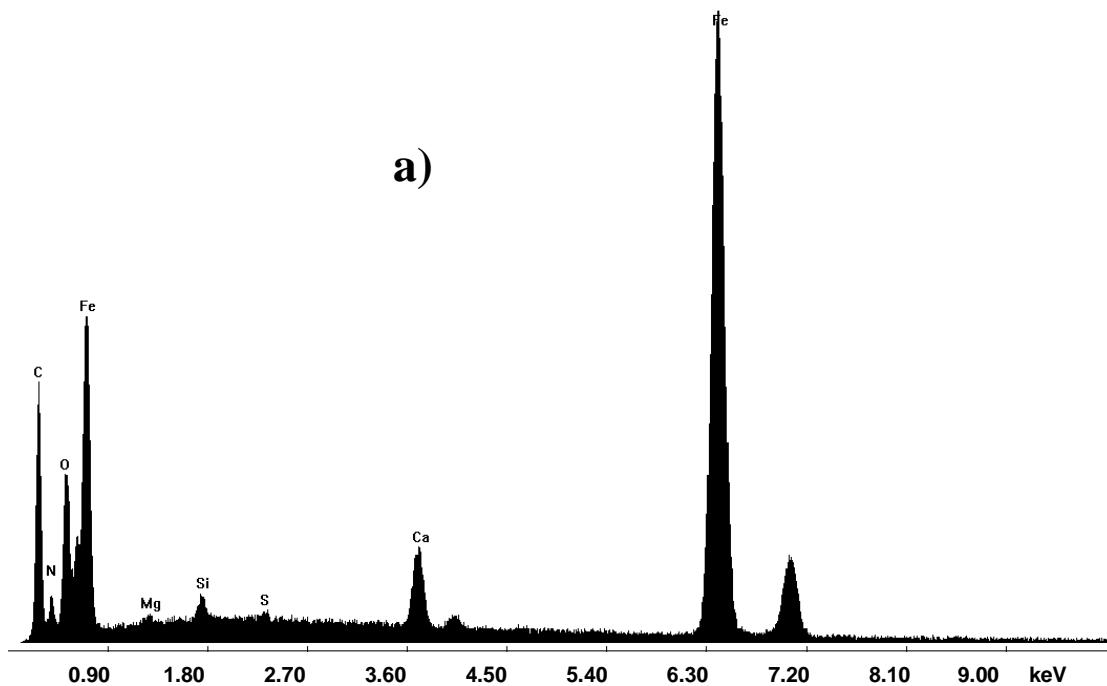


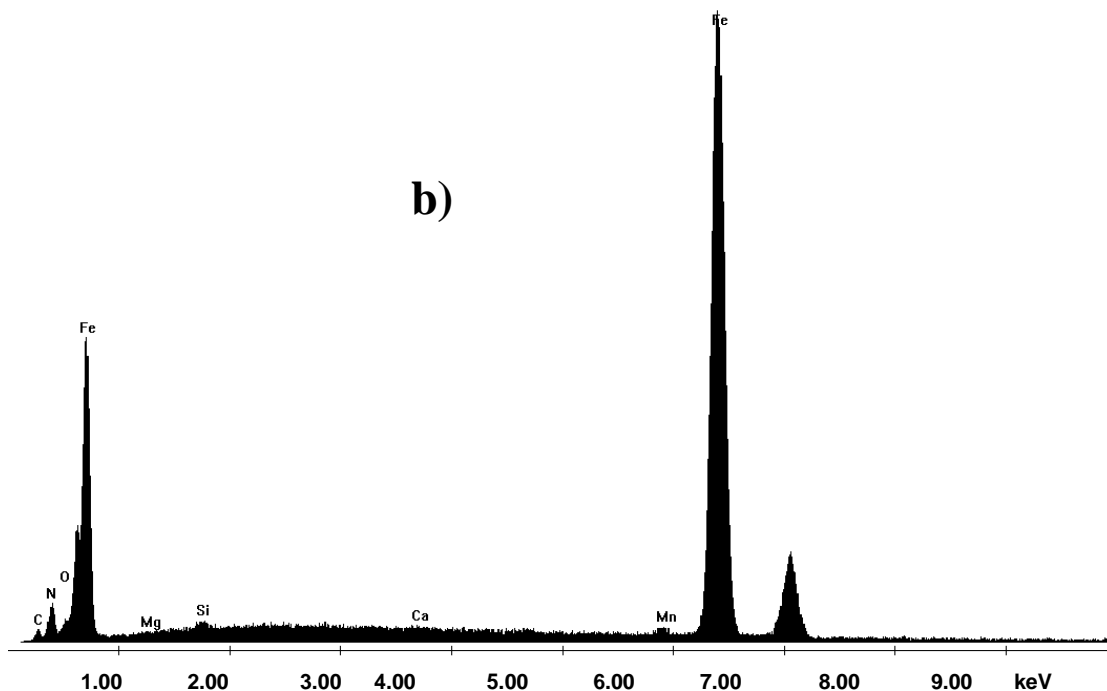
**Figura 99. Mapeo elemental del EXP3-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Manganeso, f) Silicio.**



**Figura 100. Mapeo elemental del EXP4-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Manganeso, f) Silicio.**

En la Figura 101, se muestra el análisis puntual EDS realizado una sección de las probetas nitruradas del EXP3-1045 y EXP4-1045, donde se identificó nitrógeno y en la Tabla 40, se muestra la cuantificación del porcentaje en peso (wt%) de los elementos analizados.



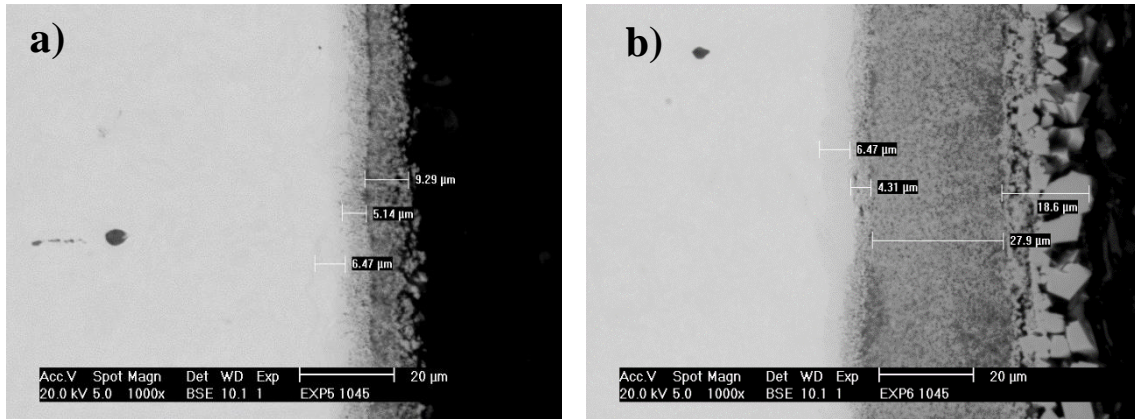


**Figura 101. Análisis EDS del acero 1045 nitrurado, a) EXP3-1045 y b) EXP4-1045.**

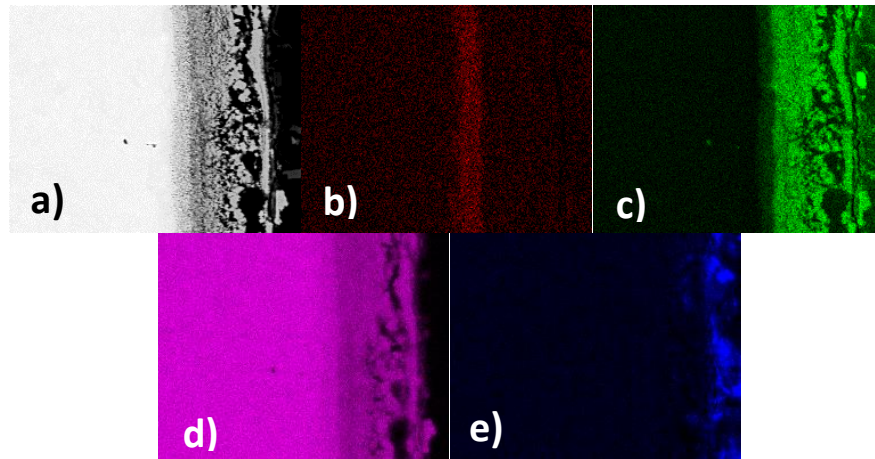
**Tabla 40. Cuantificación elemental EDS para EXP3-1045 y EXP4-1045**

Elemento/ wt%	N	O	Si	Mn	Fe	Total
EXP3-1045	5.35	9.07	0.53	0.92	84.13	100%
EXP4-1045	5.09	1.28	0.50	1.09	92.04	100%

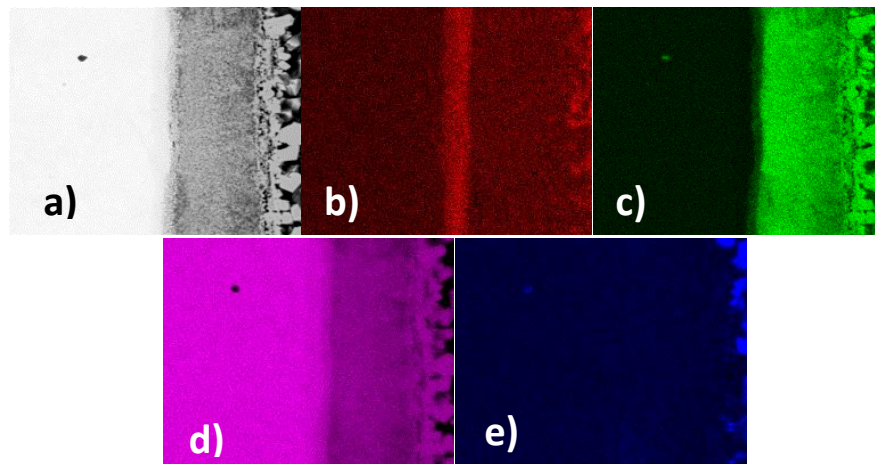
En la micrografía de la Figura 102 inciso (b) correspondientes al EXP7-1045, se observa la formación de una capa nitrurada con espesor de 12  $\mu\text{m}$ . Los materiales presentaron diferentes niveles de oxidación como se observa en el inciso (c) de los mapeos elementales mostrados en las Figuras 103 y 104, siendo esta la característica de mayor distinción entre ellos, donde los espesores de capa van desde 9-28  $\mu\text{m}$ . El acero 1045 es un acero que tiene bajas propiedades anticorrosivas, por lo que la capa de óxido que se forma en la superficie es mucho más gruesa que la capa de nitrurado. En ambos experimentos la microestructura presenta pequeños cambios donde la martensita comenzó a transformarse en ferrita, iniciándose el proceso cerca del límite de la capa de nitrurado.



**Figura 102. Acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) EXP5-1045 y b) EXP6-1045**



**Figura 103. Mapeo elemental del EXP5-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Silicio.**



**Figura 104. Mapeo elemental del EXP6-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Silicio.**

En la Figura 105, se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección de las probetas nitruradas del EXP5-1045 y EXP6-1045, donde se observa la presencia del nitrógeno y oxígeno en ambas probetas de acero.

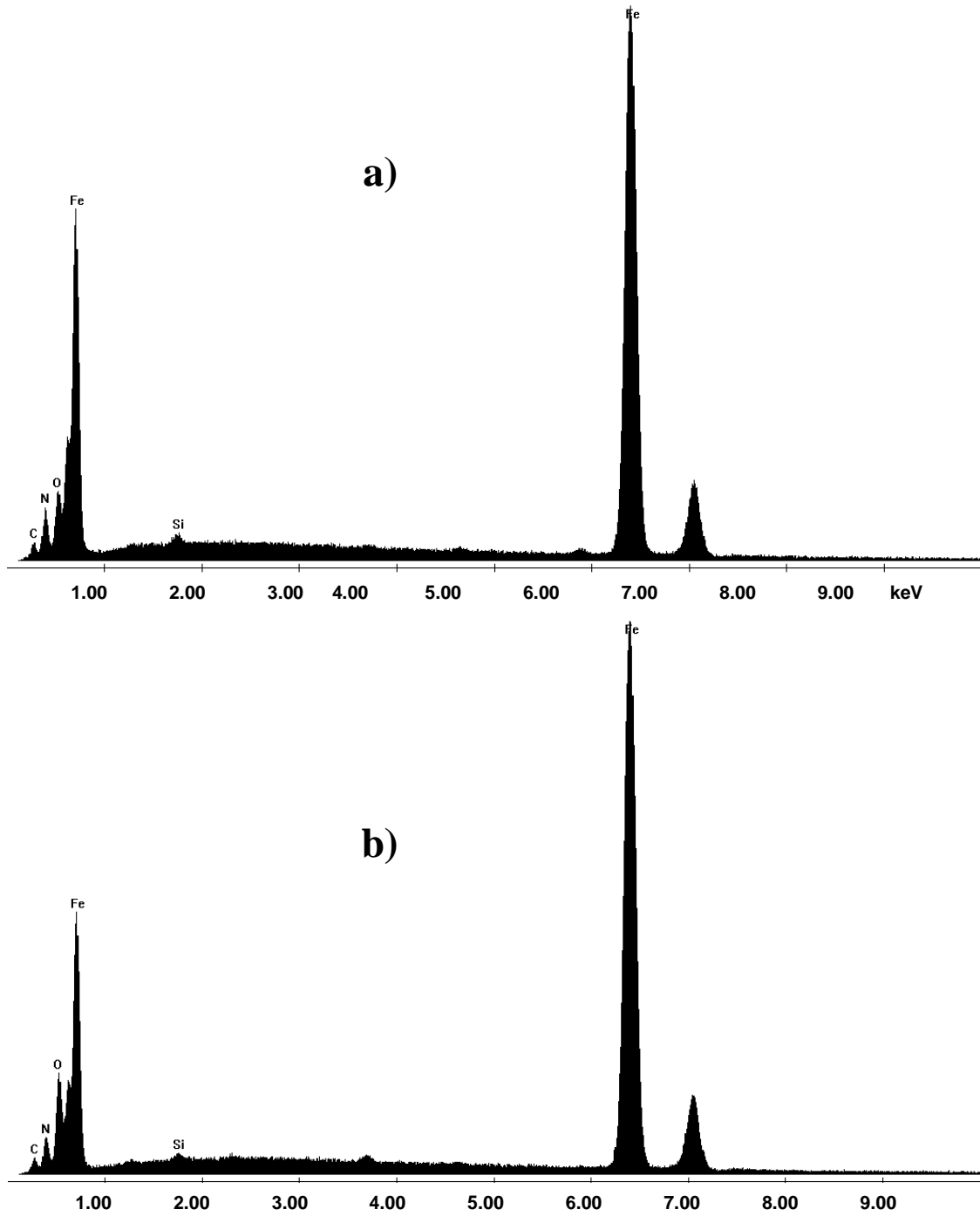


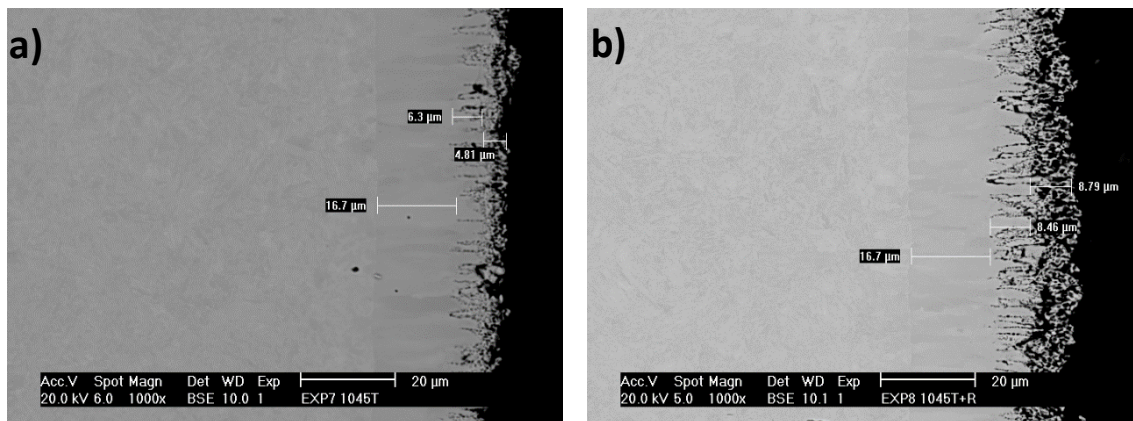
Figura 105. Análisis EDS del acero 1045 nitrurado, a) EXP5-1045 y b) EXP6-1045.

En la Tabla 41, se muestra la cuantificación de los elementos analizados mediante el EDS. El análisis muestra la cantidad de nitrógeno, oxígeno y otros elementos de aleación respecto al porcentaje en peso de cada uno (wt%).

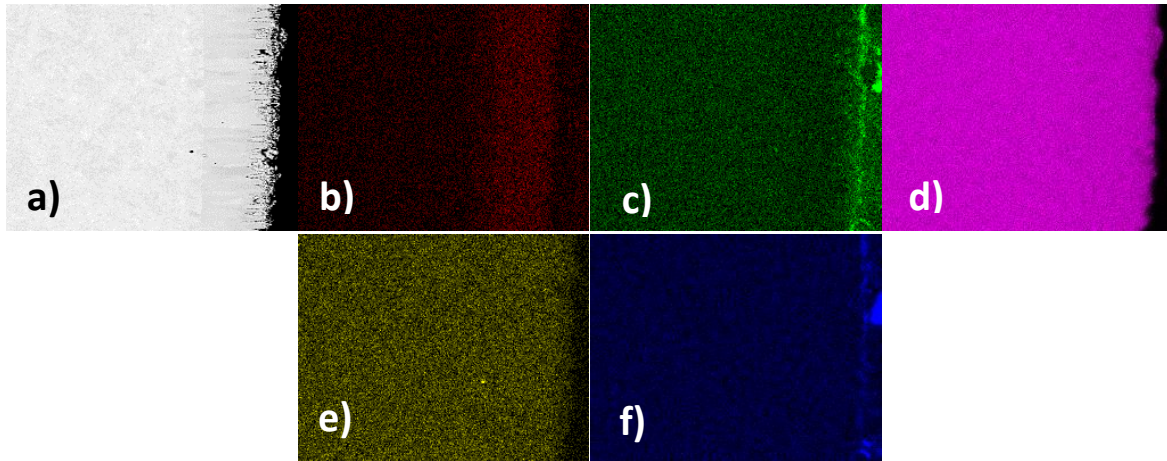
**Tabla 41. Cuantificación elemental EDS para EXP5-1045 y EXP6-1045**

Elemento/ wt%	N	O	Si	Fe	Total
EXP5-1045 C3	5.18	5.81	0.47	88.54	100%
EXP6-1045 C3	3.93	24.02	0.40	95.67	100%

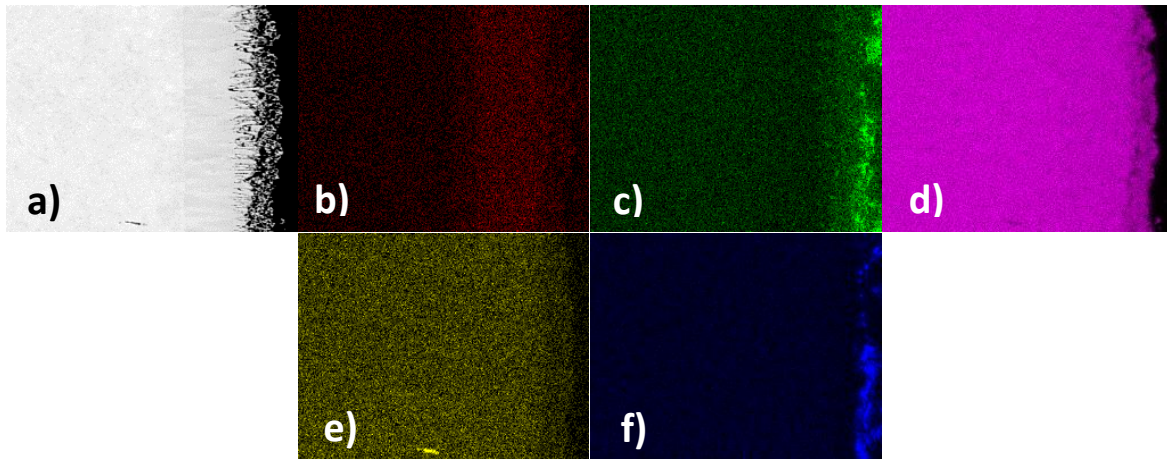
En la Figura 106, se muestran las micrografías del EXP7-1045 y EXP8-1045 se logró la formación de una capa de difusión de nitrógeno en ambas probetas estos recubrimientos tienen espesores aproximados entre 20-25  $\mu\text{m}$  cada uno, y las capas de óxido miden entre 4-9  $\mu\text{m}$ . Estas películas interactúan con dos fases de cristalización del acero 1045, por un lado el sustrato mantiene una microestructura de martensita revenida, y por otra parte la capa de nitrurado delimita el área donde se encuentra la fase ferrítica y el mecanismo de oxidación que sufrió el material. En los mapeos elementales de las Figuras 107 y 108 respectivamente se muestra el área y profundidad de difusión del nitrógeno. De igual manera también es posible apreciar la cantidad de óxido superficial generada en los materiales.



**Figura 106. Acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  
a) EXP7-1045 y b) EXP8-1045**



**Figura 107. Mapeo elemental del EXP7-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Manganeso f) Silicio.**



**Figura 108. Mapeo elemental del EXP8-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Manganeso f) Silicio.**

En la Figura 109, se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección de las probetas nitruradas del EXP7-1045 y EXP8-1045 respectivamente, donde se observa la presencia del nitrógeno y los elementos de aleación como, silicio, molibdeno y manganeso. En la Tabla 42, se muestra la cuantificación de los elementos analizados mediante el EDS. El análisis muestra la cantidad de nitrógeno, oxígeno y otros elementos de aleación respecto al porcentaje en peso de cada uno (wt%).

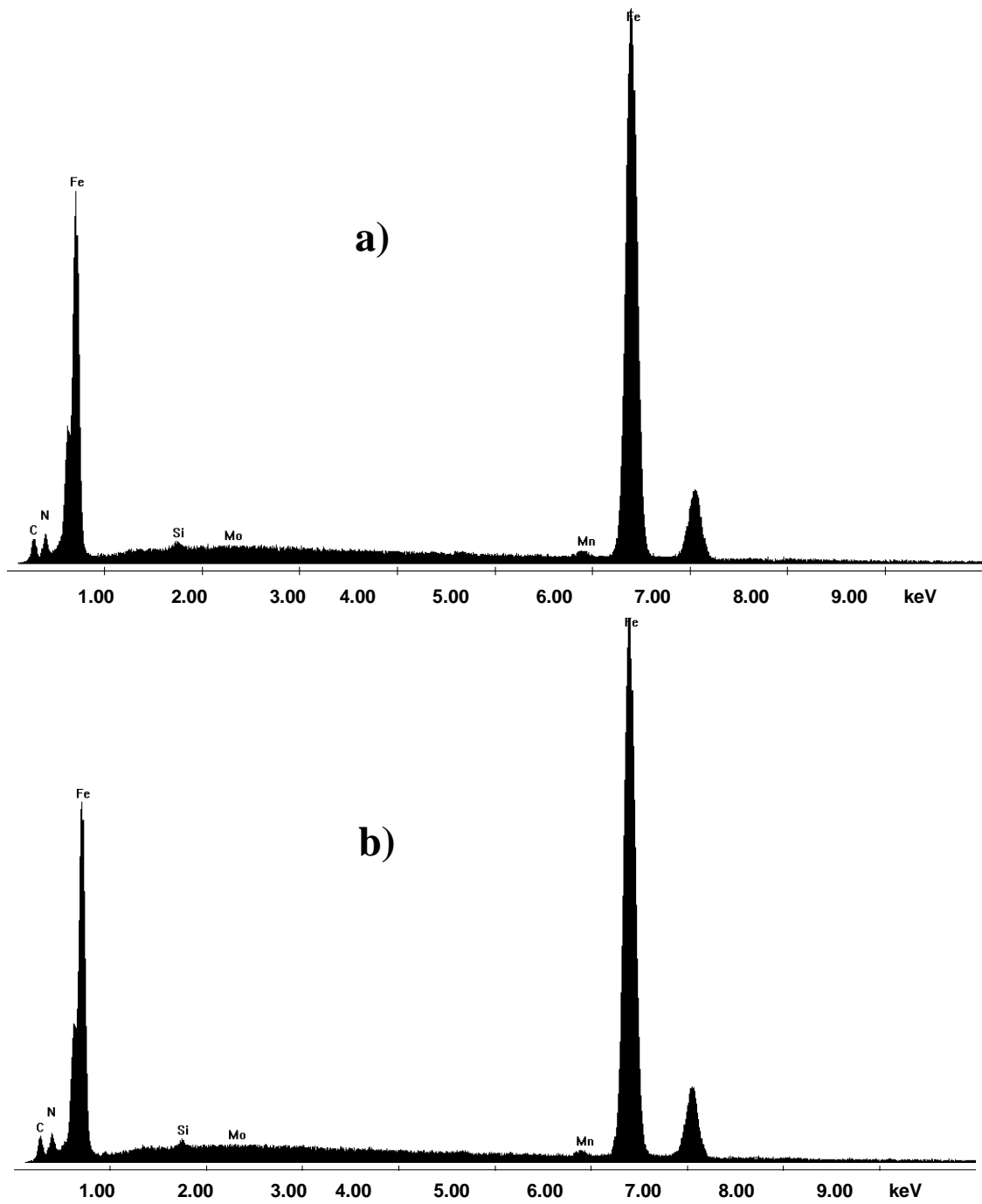
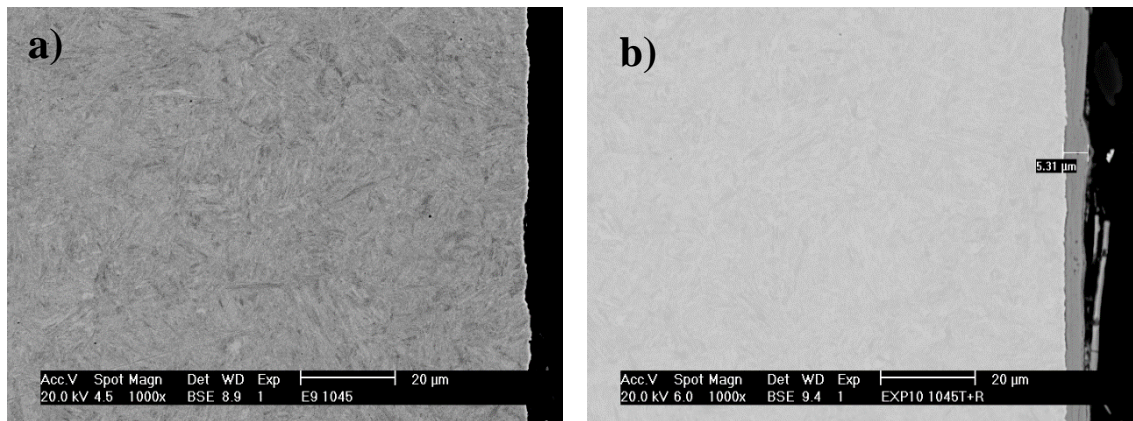


Figura 109. Análisis EDS del acero 1045 nitrurado, a) EXP7-1045 y b) EXP8-1045

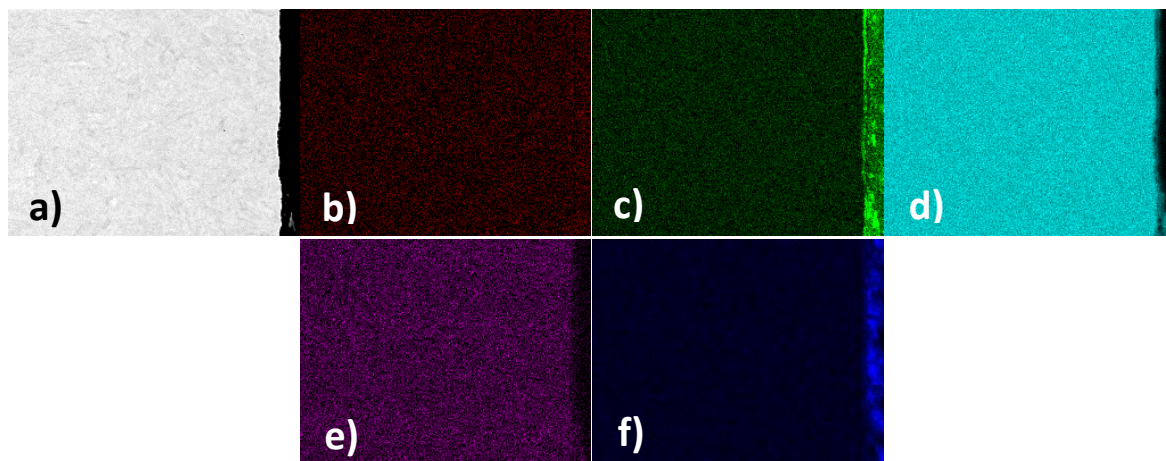
**Tabla 42. Cuantificación elemental EDS para EXP7-1045 y EXP8-1045**

Elemento/ wt%	N	O	Si	Mn	Fe	Total
EXP7-1045	4.23	-	0.47	1.02	94.03	100%
EXP8-1045	4.29	-	0.41	0.16	0.87	94.27

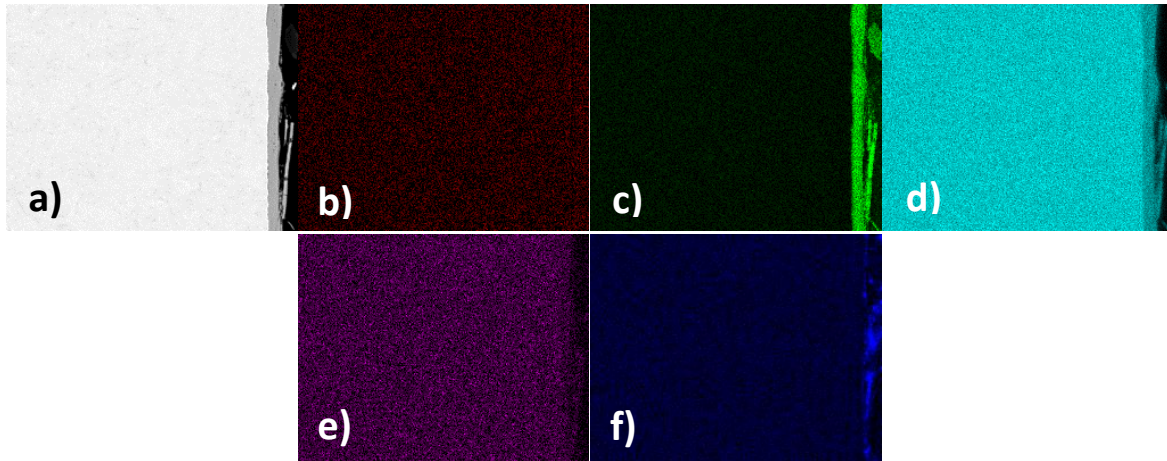
En la Figura 110, se muestran las micrografías correspondientes a los experimentos 9 y 10 de acero 1045 nitrurado. En ambas micrografías no se encontró evidencia de la formación de una capa nitrurada. La microestructura en ambos experimentos no sufre transformaciones, y solo hay evidencia de óxido en la superficie de los materiales. En los mapeos elementales de las Figuras 111 y 112, no se presentan ningún tipo de cambio.



**Figura 110. Acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ , a) EXP9-1045 y b) EXP10-1045**

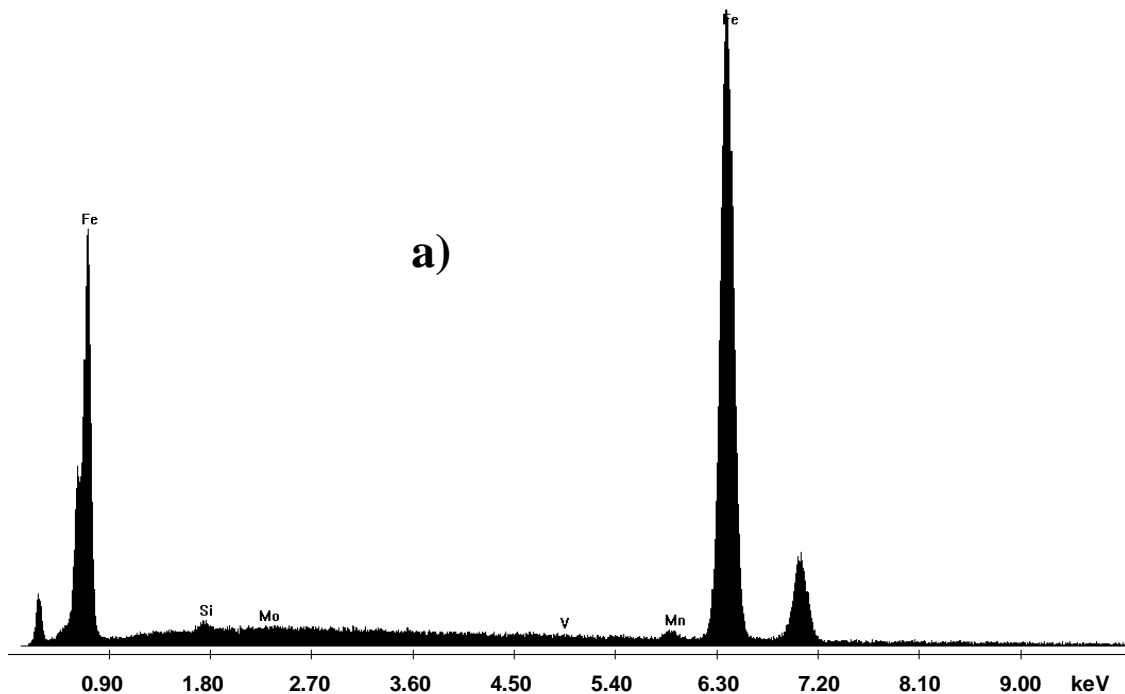


**Figura 111. Mapeo de elemental del EXP9-1045 a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Hierro, e) Manganeso, f) Silicio.**



**Figura 112. Mapeo elemental del EXP10-1045 a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Hierro, e) Manganeso, f) Silicio.**

En la Figura 113, se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección de las probetas nitruradas del EXP9-1045 y EXP10-1045, donde se observa que en el inciso (a), no hay presencia de nitrógeno y oxígeno, y en el inciso (b) solo se detectó oxígeno, y por lo tanto una película superficial de óxido. En la Tabla 43, se muestra la cuantificación de los elementos analizados mediante el EDS, donde la probeta del EXP9-1045 no presenta un contenido de oxígeno como el EXP10-1045, siendo este el cambio más significativo en esta muestra.



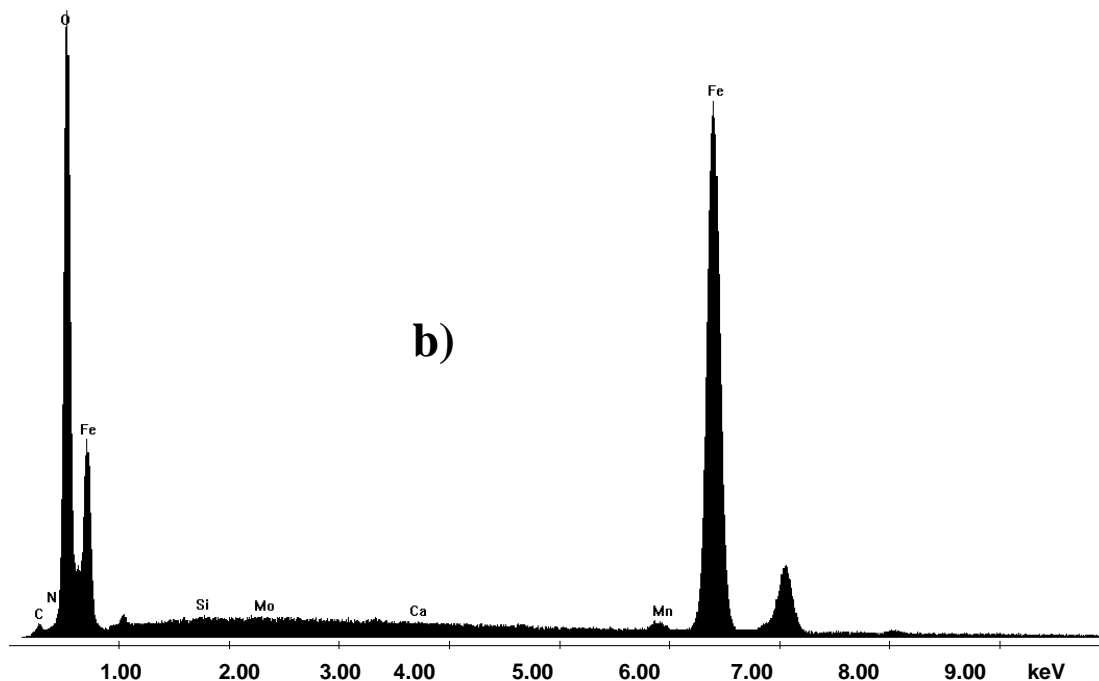


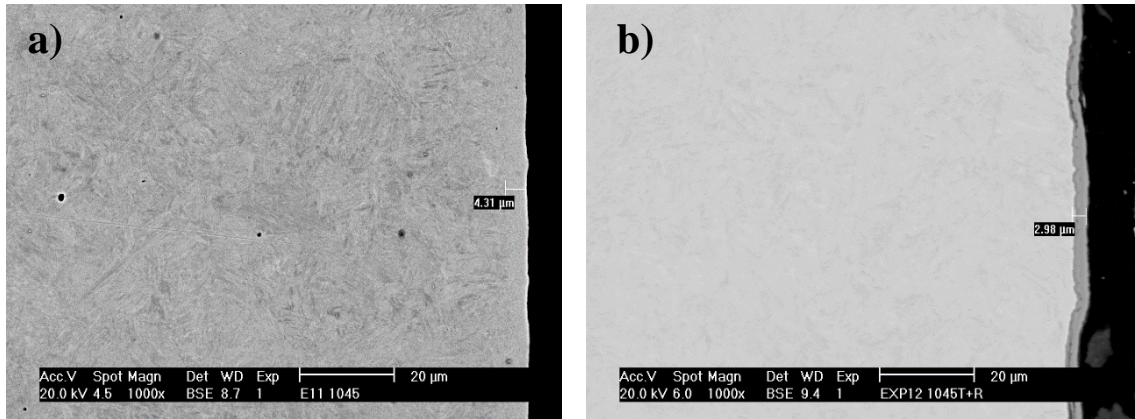
Figura 113. Análisis EDS del acero 1045 nitrurado, a) EXP9-1045 y b) EXP10-1045.

Tabla 43. Cuantificación elemental EDS para EXP9-1045 y EXP10-1045

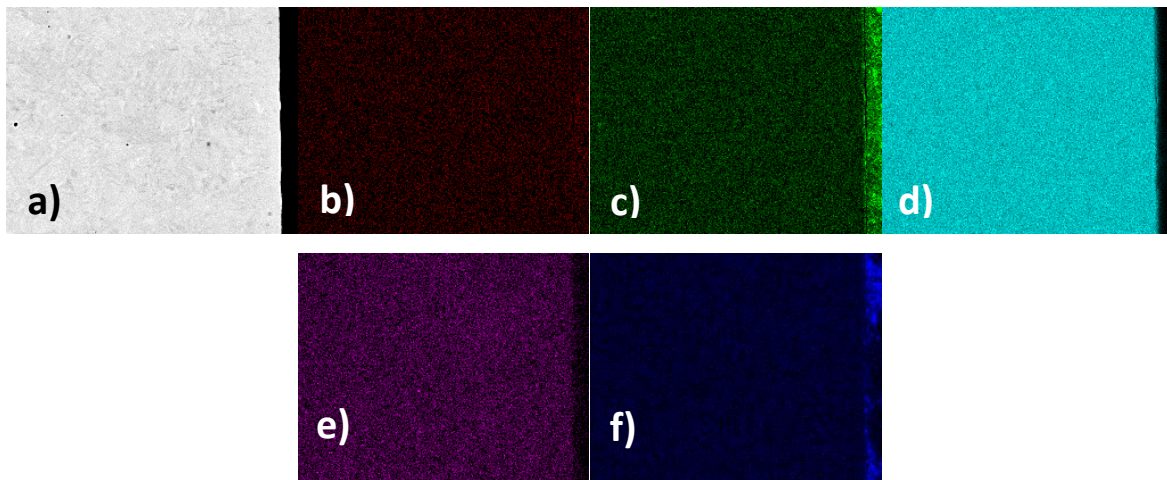
Elemento/ wt%	N	O	Si	Mn	Fe	Total
EXP9-1045	-	-	0.82	1.03	98.15	100%
EXP10-1045	-	6.46	0.66	1.25	91.63	100%

En la Figura 114, se muestran las micrografías correspondientes a las probetas EXP11-1045 y EXP12-1045 de acero 1045 nitrurado con una mezcla de sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ , en ellas se puede apreciar que no existen cambios significativos en las paredes del material, en la micrografía del inciso (a) no se formaron capas nitruradas u óxido superficial, y no existen cambios en la microestructura martensítica.

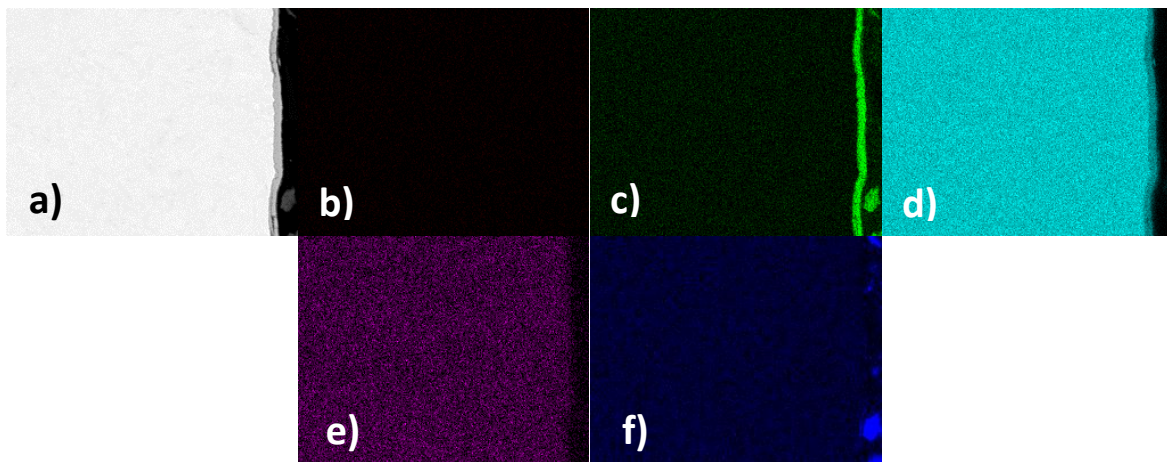
En la micrografía inciso (b) solo se observa una capa delgada de óxido que tiene un espesor aproximado de  $3 \mu\text{m}$  y no representa un cambio muy significativo en el sustrato. La formación de este óxido puede ser resultado del calentamiento del material en el baño de sales fundidas. Mediante los mapeos elementales de las figuras 115 y 116 se representan gráficamente la distribución de los elementos y la capa de óxido formada en la micrografía del inciso (b).



**Figura 114. Acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ ,  
a) EXP11-1045 y b) EXP12-1045**



**Figura 115. Mapeo elemental del EXP11-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Hierro, e) Manganeso, f) Silicio.**



**Figura 116. Mapeo elemental del EXP12-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno, d) Hierro, e) Manganeso, f) Silicio.**

En la Figura 117, se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección de las probetas nitruradas del EXP11-1045 y EXP12-H13, donde no se detectó la presencia del nitrógeno ni oxígeno. En la Tabla 44, se muestra la cuantificación de los elementos analizados anteriormente mediante el EDS.

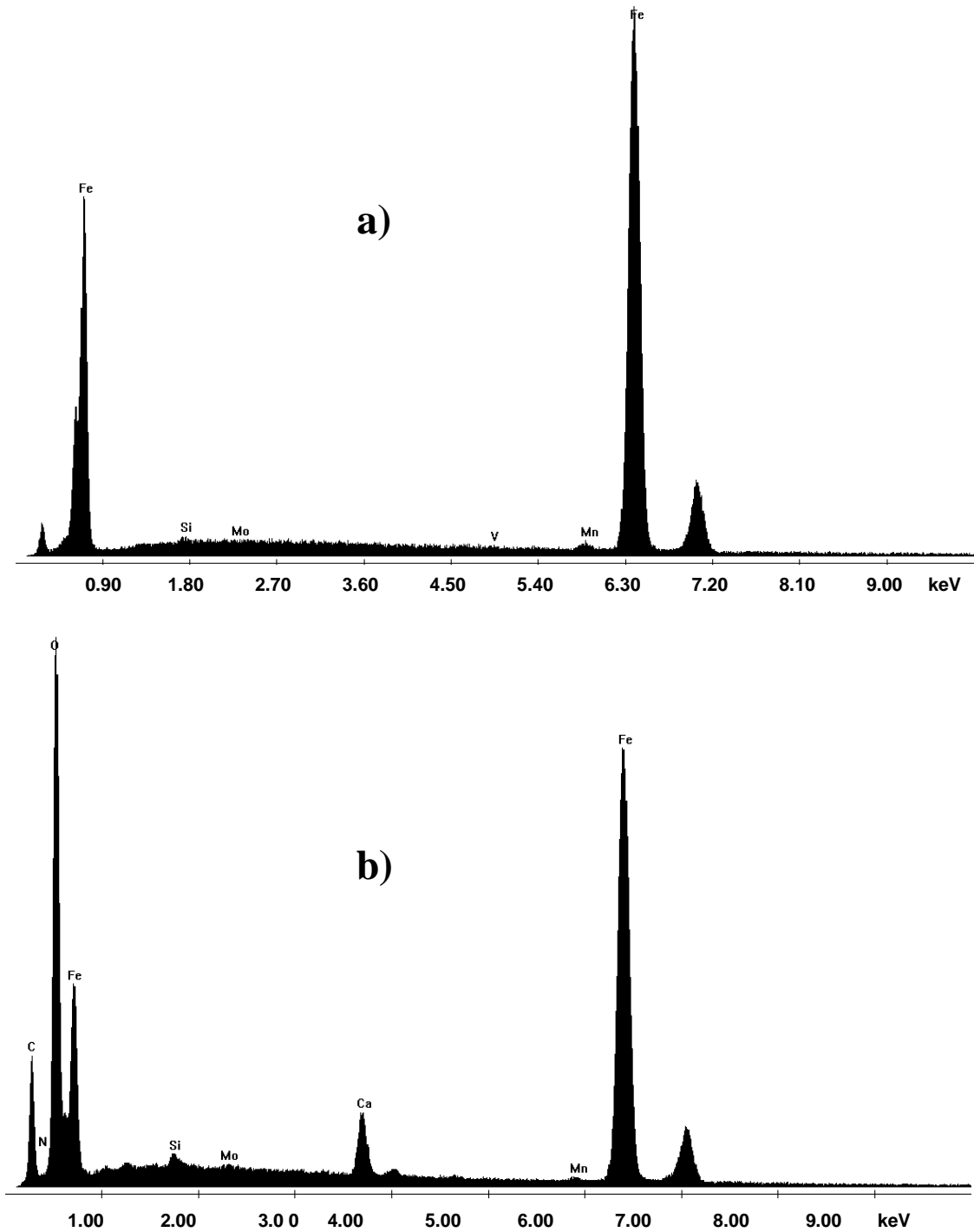
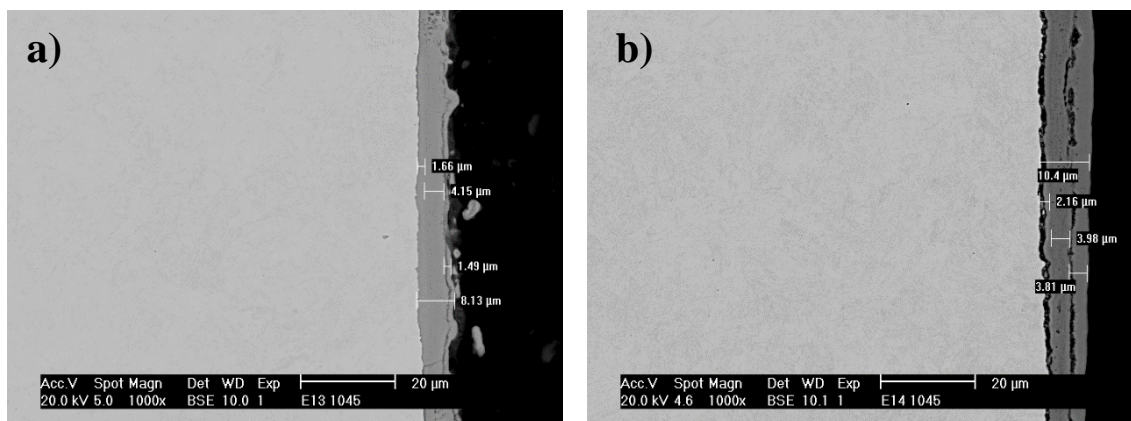


Figura 117. Análisis EDS del acero 1045 nitrurado, a) EXP11-D2 y b) EXP12-D2

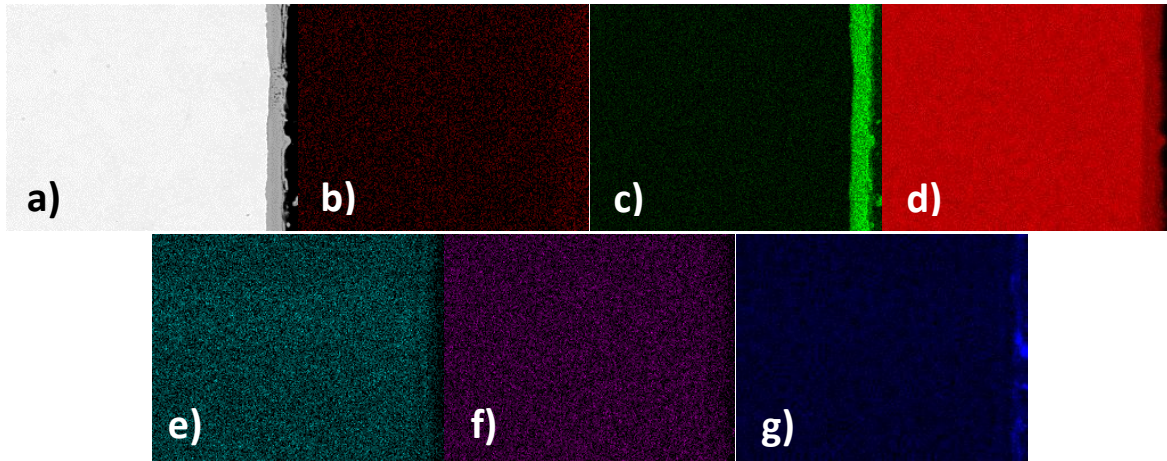
**Tabla 44. Cuantificación elemental EDS para EXP11-1045 y EXP12-1045**

Elemento/ wt%	N	O	Si	Mn	Fe	Total
<b>EXP11-1045</b>	-	-	0.46	0.97	98.57	100%
<b>EXP12-1045</b>	-	10.56	0.42	1.30	87.72	100%

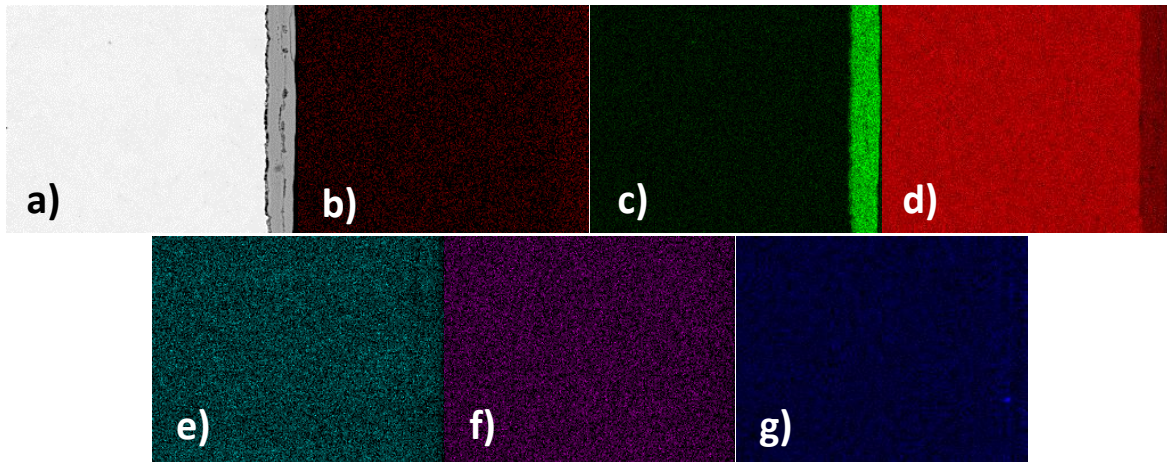
En la Figura 118, se muestran las micrografías correspondientes a los experimentos 13 y 14 de acero 1045 nitrurado con una mezcla de sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ . En ambas micrografías se aprecia claramente la formación de una capa de óxido en la pared superficial de las muestras, estas películas tienen espesores que miden entre 8-11  $\mu\text{m}$  aproximadamente. No existe evidencia de que se haya generado una capa nitrurada, ni se observan cambios físicos en la microestructura de ambas probetas. Mediante los mapeos elementales de las figuras 119 y 120, se observa gráficamente la distribución del oxígeno en ambas muestras.



**Figura 118. Acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ ,  
a) EXP13-1045 y b) EXP14-1045**



**Figura 119. Mapeo elemental del EXP13-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Hierro, e) Manganeso, f) Vanadio g) Silicio**



**Figura 120. Mapeo elemental del EXP14-1045, a) Área analizada, b) Nitrógeno, c) Oxígeno d) Hierro, e) Manganeso, f) Vanadio g) Silicio.**

En la Figura 121, se muestra el análisis puntual EDS realizado en una sección de las probetas nitruradas del EXP13-1045 y EXP14-1045, donde se observan los picos con mayor intensidad que pertenecen al elemento oxígeno, debido a la formación de las capas de óxido en la superficie de ambas probetas. En la Tabla 45, se muestra la cuantificación del porcentaje en peso (wt%) de los elementos analizados.

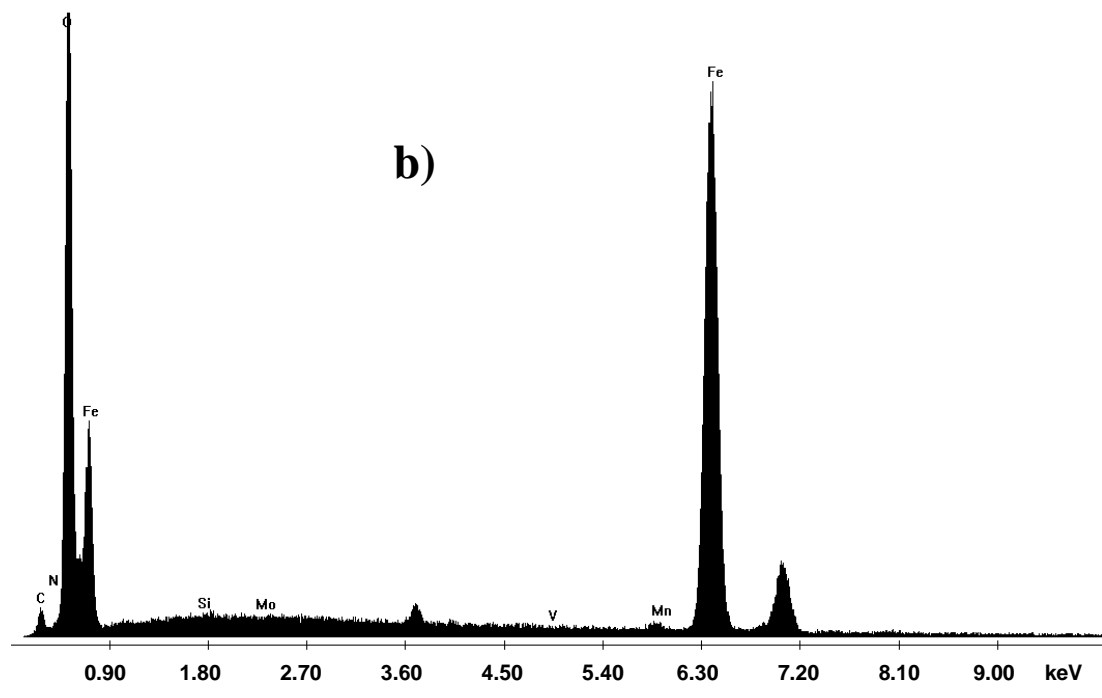
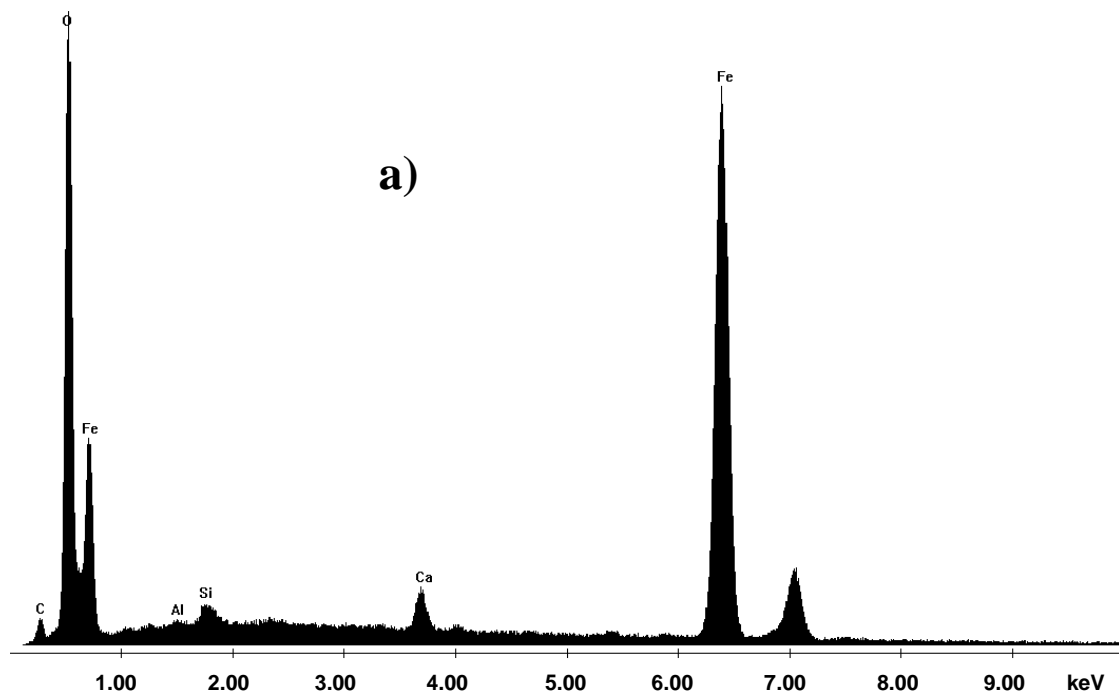


Figura 121. Análisis EDS del acero 1045 nitrurado, a) EXP13-1045 y b) EXP14-D2.

**Tabla 45. Cuantificación elemental EDS para EXP13-1045 y EXP14-1045**

Elemento/ wt%	N	O	Si	Mn	Fe	Total
EXP13-1045 C1	-	26.75	0.86	0.51	71.88	100%
EXP14-1045 C2	-	25.39	0.50	0.69	73.42	100%

En la Tabla 46, se muestran los experimentos con los resultados más relevantes obtenidos en base al análisis realizado a las probetas de acero 1045 nitruradas con una mezcla de sales de  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  mediante distintas técnicas experimentales de estudio, en ella se muestran las probetas analizadas con difracción de rayos X, donde se encontraron los nitruros de hierro ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ) deseados. Se evaluó la capacidad de un acero estructural, de recibir distintos tratamientos térmicos y termoquímicos de nitruración para incrementar su dureza superficial y mejorar las propiedades anticorrosivas.

**Tabla 46. Probetas de acero 1045 nitruradas (mejores resultados)**

Probeta	T.T. Previo	Sales	T° de Nitruración [°C]	Tiempo de Nitruración [min]	Espesor De capa [μm]	Dureza Hv
EXP3 1045	Temple	$\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	650	120	9	575
EXP4 1045	Temple + revenido	$\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	650	120	13	526
EXP6 1045	Temple + revenido	$\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	600	120	6.5	507
EXP7 1045	Temple	$\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	650	120	17	551
EXP8 1045	Temple + revenido	$\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	650	120	17	529

## 10.4 Microdureza Vickers

Las probetas sometidas a tratamiento termoquímico de nitruración fueron caracterizadas por la técnica de microdureza vickers, para evaluar el grado de dureza que obtuvieron los materiales cuando se difunde nitrógeno y se forman películas o recubrimientos superficiales de nitrurado a niveles micrométricos. Se hizo un corte transversal de cada probeta y fueron montadas en baquelita para medir y analizar la dureza en diferentes áreas del recubrimiento.

El ensayo vickers se encuentra fundamentado en la norma ASTM E-92-82 el cual es un método de prueba para medir la dureza vickers de materiales metálicos, utilizando fuerzas aplicadas desde 1-120 kgf. Para la determinación de la dureza vickers de los recubrimientos formados en los tres tipos de acero (D2, H13 y 1045) se utilizó una carga más de 0.098N aplicada por un penetrador piramidal durante un tiempo de 10 a 15 segundos. Se realizaron de 5-6 mediciones lineales comenzando desde la pared superficial hacia la matriz, esto con la finalidad de analizar las áreas con mayor dureza, en base al contenido de nitrógeno en los materiales.

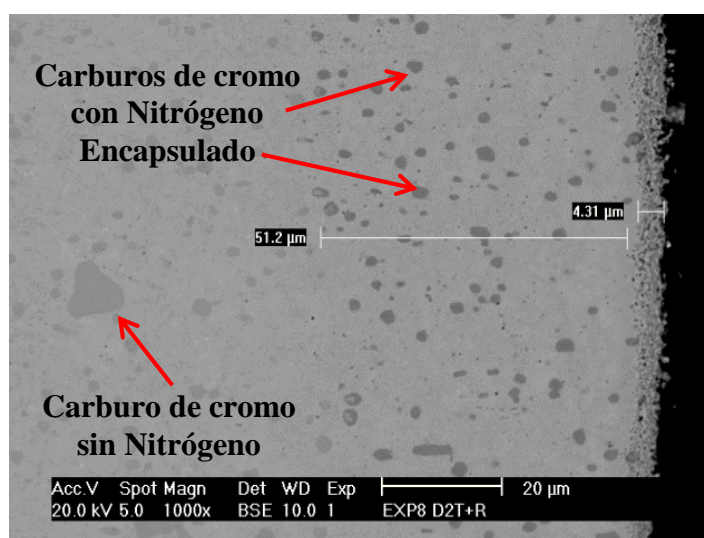
En la Tabla 47, se muestran los promedios obtenidos de las mediciones de dureza de cada probeta nitrurada con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , los valores de durezas obtenidos se encuentran en el intervalo de 160-1100 Hv para ambas mezclas de sales. Algunas probetas presentaron durezas mucho más elevadas debido a que el NaCNO tiene la capacidad de disociar el nitrógeno y reaccionar químicamente con el hierro superficial para formar ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ).

Por otro lado, los valores de dureza medidos en las probetas con la mezcla de sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$  son bajos respecto a las probetas nitruradas con  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , lo que indica que no se formaron los compuestos intermetálicos deseados. Esto se debió a que la mezcla de sales de nitratos utilizadas, no descomponen el nitrógeno para formar los compuestos intermetálicos requeridos; en consecuencia la dureza superficial no presentó incrementos significativos. Como se ha mencionado durante la realización de este trabajo, la correcta combinación de tratamientos térmicos y el control de las variables experimentales como tipos de sales, tiempo y temperatura, propiciaron la formación de ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ).

**Tabla 47. Dureza Vickers de las probetas nitruradas de acero D2, H13 y 1045**

<b>PROBETA</b>	<b>DUREZA Hv POR TIPO DE ACERO</b>		
<b>PROBETAS NITRURADAS CON SALES DE NaCNO+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>			
	<b>D2</b>	<b>H13</b>	<b>1045</b>
<b>EXP1</b>	993	843	559
<b>EXP2</b>	1090	1058	430
<b>EXP3</b>	606	904	575
<b>EXP4</b>	857	880	526
<b>EXP5</b>	803	700	502
<b>EXP6</b>	774	873	507
<b>EXP7</b>	852	840	551
<b>EXP8</b>	797	789	529
<b>PROMEDIO</b>	<b>846.5</b>	<b>860.8</b>	<b>522.37</b>
<b>PROBETAS NITRURADAS CON SALES DE NaNO<sub>3</sub>+KNO<sub>3</sub></b>			
<b>EXP9</b>	286	386	404
<b>EXP10</b>	323	164	316
<b>EXP11</b>	379	328	320
<b>EXP12</b>	335	312	303
<b>EXP13</b>	513	512	349
<b>EXP14</b>	519	483	362
<b>EXP15</b>	X	X	X
<b>EXP16</b>	X	X	X
<b>PROMEDIO</b>	<b>392.5</b>	<b>364.16</b>	<b>342.33</b>

Como información adicional y relevante, se observó que algunos de los carburos distribuidos a lo largo de la pared superficial de las muestras de acero D2 presentaron un fenómeno de encapsulamiento o adsorción de nitrógeno, esto pudo ser detectado gracias al análisis micro-superficial y los mapeos elementales hechos a través del SEM, estos precipitados mostraron un cambio de tonalidad, y se decidió realizar micro-indentaciones en algunos de ellos para analizar si este fenómeno generó cambios en su dureza. En la Figura 122, se muestra el fenómeno de difusión del nitrógeno dentro de los carburos de cromo en una de las probetas nitruradas y en la Tabla 48, se muestran los valores de dureza obtenidos a partir de la micro-indentación de los carburos afectados por la difusión en las probetas marcadas como EXP7-D2 y EXP8-D2.



**Figura 122. Carburos de cromo del EXP8-D2, afectados por la difusión de nitrógeno**

**Tabla 48. Dureza Vickers medida en los carburos de cromo del acero D2**

EXPERIMENTO	CARGA APLICADA	DUREZA HV
	N	ACERO D2
EXP7-D2 CARBURO	0.098 N	1257
EXP8-D2 CARBURO	0.098 N	1973

## 10.5. Impedancia electroquímica del acero D2

La resistencia a la corrosión de los tres tipos de acero, se evaluó utilizando la técnica de impedancia electroquímica (EIS) en 16 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 35grs NaCl por litro de solución. Para evaluar el comportamiento electroquímico de los aceros se realizó una simulación por medio de circuitos eléctricos equivalentes RCL. Pruebas de polarización anódica también se emplearon para la evaluación de la resistencia a la corrosión aplicando un barrido de potencial desde -250 a 1600 mV a partir del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) con una velocidad de barrido de 10 mV/s.

El estudio electroquímico se realizó a temperatura ambiente con un equipo VERSASTAT-4 (Princeton Applied Research) aplicando un potencial sinusoidal de  $\pm 10$  mV en un intervalo de frecuencia (100KHz a 0.1 Hz) a una celda electroquímica de tres electrodos de diseño propio. Como electrodo de referencia se utilizó un mini-electrodo Ag/AgCl (RE), como contra electrodo una barra de grafito (CE), y como electrodo de trabajo (WE) las muestras de acero con las siguientes áreas de exposición: H13- 0.6  $\text{cm}^2$ , D2 0.95  $\text{cm}^2$  y 1045 1.2  $\text{cm}^2$ .

En la Figura 123, se muestran los diagramas de impedancia en la forma de Nyquist para las acero D2, H13 y 1045) sin ningún tratamiento. En ellos se observa que los tres materiales, presentan una resistividad comprendida entre los 55 y 70  $\text{ohms}/\text{cm}^2$ .

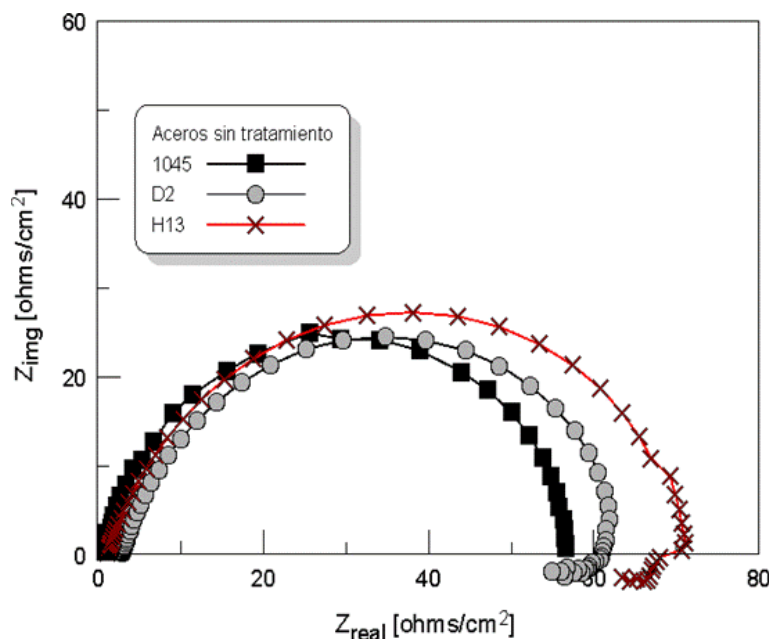
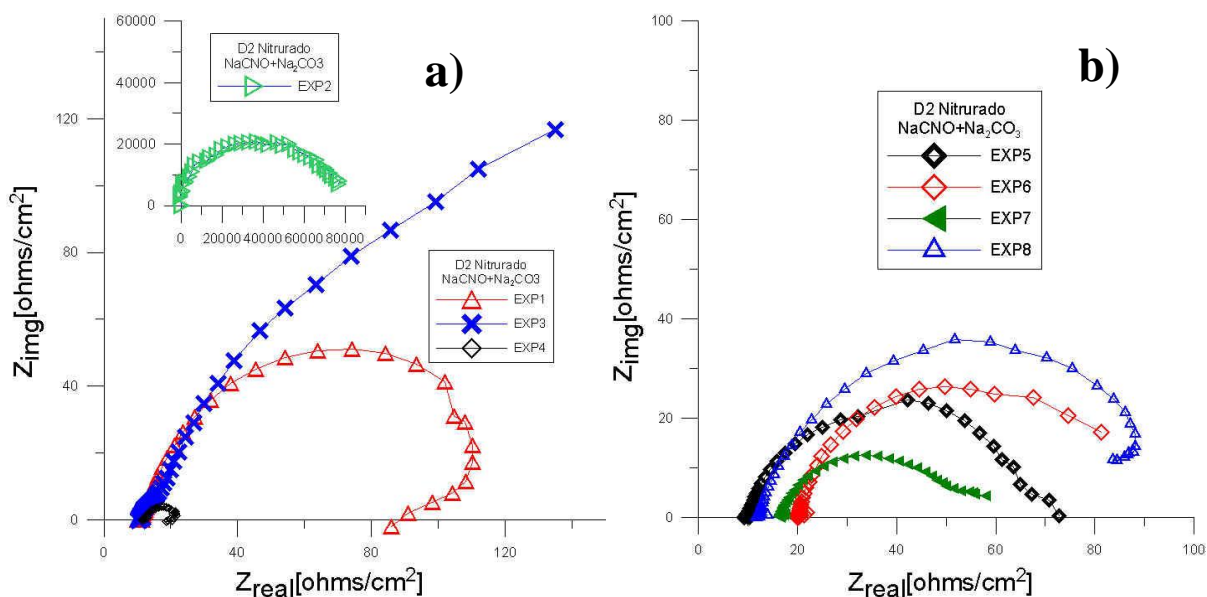


Figura 123. Diagramas de Nyquist para los acero (D2, H13 y 1045) sin tratamiento.

En la Figura 124 inciso (a), se muestran los diagramas de impedancia en la forma de Nyquist para los experimentos 1-4 de acero D2 nitrurado con sales de NaCNO+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. En ellos se observa que el EXP1 y EXP4, presentan una baja resistividad entre los 20 y 100 ohms/cm<sup>2</sup>, en comparación con el EXP2 que muestra una resistividad de hasta 80x10<sup>3</sup> ohms/cm<sup>2</sup>, lo que significa que el espesor de la capa nitrurada actúa como una barrera al flujo de iones del medio acuoso por lo que su carga eléctrica es mucho menor, esto causó un retraso en el proceso de corrosión. Mientras que el EXP3, la gráfica Z<sub>real</sub> vs. Z<sub>imag</sub> no se completó satisfactoriamente ya que el equipo no pudo realizar la medición de la resistencia debido al espesor de la capa formada en esa probeta provocando una sobrecarga en el potencióstato.

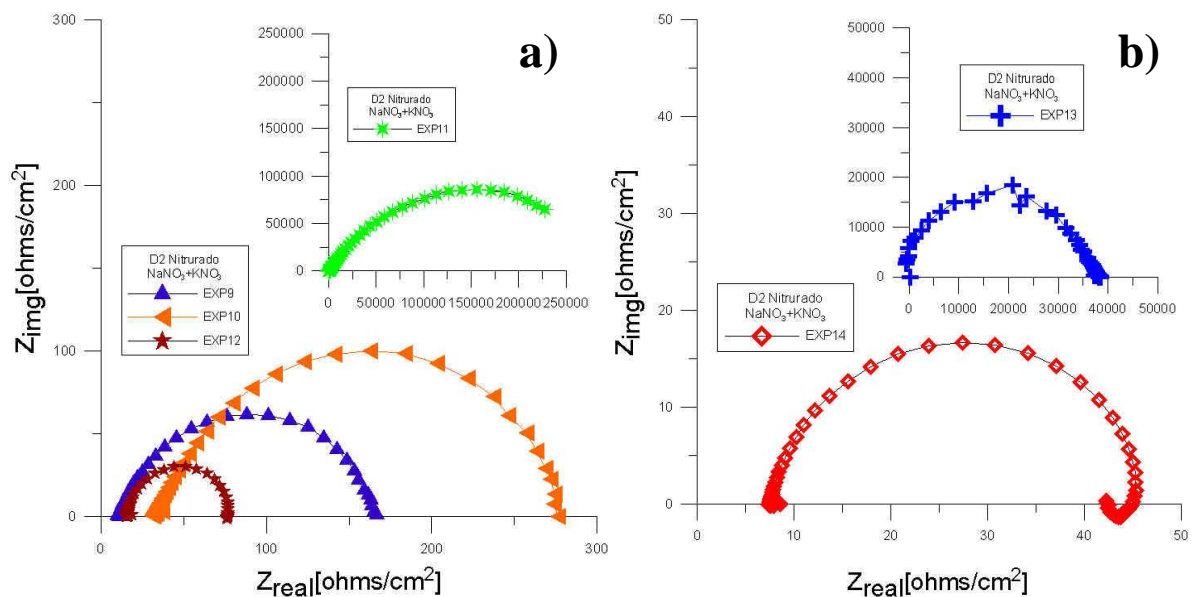
Por otro lado en el inciso (b), se muestran los diagramas de impedancia de los experimentos 5-8 para el acero D2 nitrurado en sales de NaCNO+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. En general estos diagramas muestran ordenes de magnitud relativamente muy bajos contemplados en el intervalo de 50-100 ohms/cm<sup>2</sup>, lo que indica baja resistividad de las capas nitruradas que se formaron en estas probetas de acero, no se obtuvieron espesores considerables para disminuir el flujo de electrones, y así mejorar las propiedades anticorrosivas del material. Además, de acuerdo al análisis por SEM y Rayos-X estas muestras de acero nitruradas resultaron con óxidos en su superficie.



**Figura 124. Diagramas de impedancia tipo Nyquist para el acero D2 nitrurado con sales de NaCNO+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a) experimentos 1-4, b) experimentos 5-8**

Por otro lado, en la Figura 125 inciso (a), se muestran los diagramas de impedancia (Nyquist  $Z_{\text{real}}$  vs.  $Z_{\text{imaginaria}}$ ) para los experimentos 9-12 de acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ . Los experimentos 9,10 y 12 presentaron resistividades al flujo de electrones comprendidas en un intervalo de 80-300  $\text{ohms/cm}^2$  en comparación con el experimento 11, donde se lograron obtener resistividades cercanas a los  $250 \times 10^3 \text{ ohms/cm}^2$ , lo que indica que pudo mejorarse muy significativamente la resistencia a la corrosión, ya que en el caso del EXP11 no se formó una capa nitrurada sino una capa gruesa de óxido de magnetita, por la inmersión de la probeta en baños de sales fundidas.

En el inciso (b), se muestran los diagramas de impedancia-Nyquist para los experimentos 13 y 14 del acero D2 nitrurado en sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ . En el diagrama de impedancia del EXP13 se puede observar una constante de tiempo en todo el rango de frecuencias, es evidente el incremento en la resistencia al flujo de electrones con respecto a la resistencia medida en el EXP14, donde se obtuvo una resistencia de  $40 \times 10^3 \text{ ohms/cm}^2$  aproximadamente.



**Figura 125. Diagrama de impedancia-Nyquist para el acero D2 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , experimentos 9-12.**

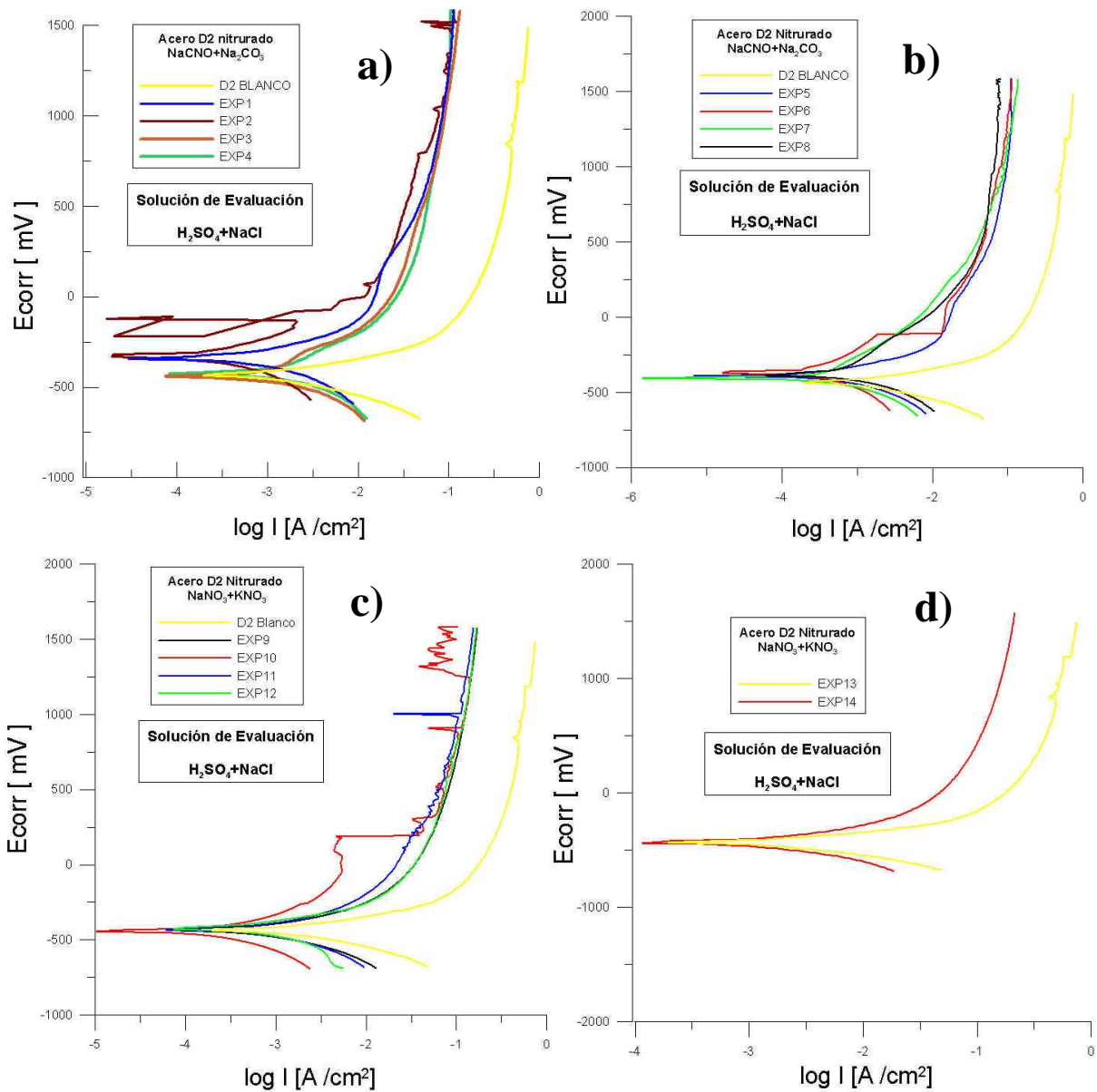
## 10.6 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero D2 nitrurado

Muchos fenómenos de la corrosión pueden ser explicados en términos de reacciones electroquímicas, por lo que se emplea el uso de técnicas para poder estudiar y comprender el comportamiento de estos fenómenos bajo ciertas condiciones controladas.

Las probetas de acero D2 nitruradas fueron caracterizadas mediante la técnica de Polarización anódica Potenciodinámica para evaluar las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos nitrurados. Estas pruebas se realizan midiendo la densidad de corriente que fluye a través de un material sumergido en un electrolito, para evaluar las propiedades anticorrosivas de algún recubrimiento o película delgada.

En la Figura 126, se muestran las curvas de polarización de los experimentos 1-14 de acero D2 nitrurado con ambas mezclas de sales  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ . En los incisos (a) y (b) se puede observar claramente que las curvas se desplazan hacia la izquierda con respecto al acero sin tratamiento (blanco). Este desplazamiento en los valores de la corriente que fluye en el material indica que los recubrimientos funcionan como barreras anticorrosivas, activándose las capas de pasivación generadas por los recubrimientos de nitruración. En ambos incisos se midieron densidades de corriente en un intervalo de (-3 a -4  $\text{Amp}/\text{cm}^2$ ), destacando que en el experimento EXP2 y EXP7 se obtuvieron los mejores resultados, con la densidad de corriente más baja equivalente a -4.5 y 6  $\text{Amp}/\text{cm}^2$  respectivamente.

En los incisos (c) y (d) de la misma Figura, se muestran las curvas de polarización de las probetas nitruradas con una mezcla de sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , Experimentos del 9-14. Estas gráficas presentan un comportamiento similar al mostrado en los experimentos 1-4, ya que la densidad del flujo de corriente muestra valores en un intervalo de (-4 a -5  $\text{Amp}/\text{cm}^2$ ), en comparación con el material sin tratamiento. Cabe destacar que en esta serie de experimentos la mezcla de sales de nitratos de sodio y potasio, no poseen las características necesarias para reaccionar termoquímicamente con la superficie del material, por lo tanto no hay difusión de nitrógeno para formar compuestos intermetálicos ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ); entonces el comportamiento de reducción en el flujo de corriente es generado por la formación de una capa de óxido que actúa como barrera anticorrosiva. En esta serie de experimentos el EXP10 mostró los mejores resultados obteniéndose un flujo de corriente de -5  $\text{Amp}/\text{cm}^2$ .

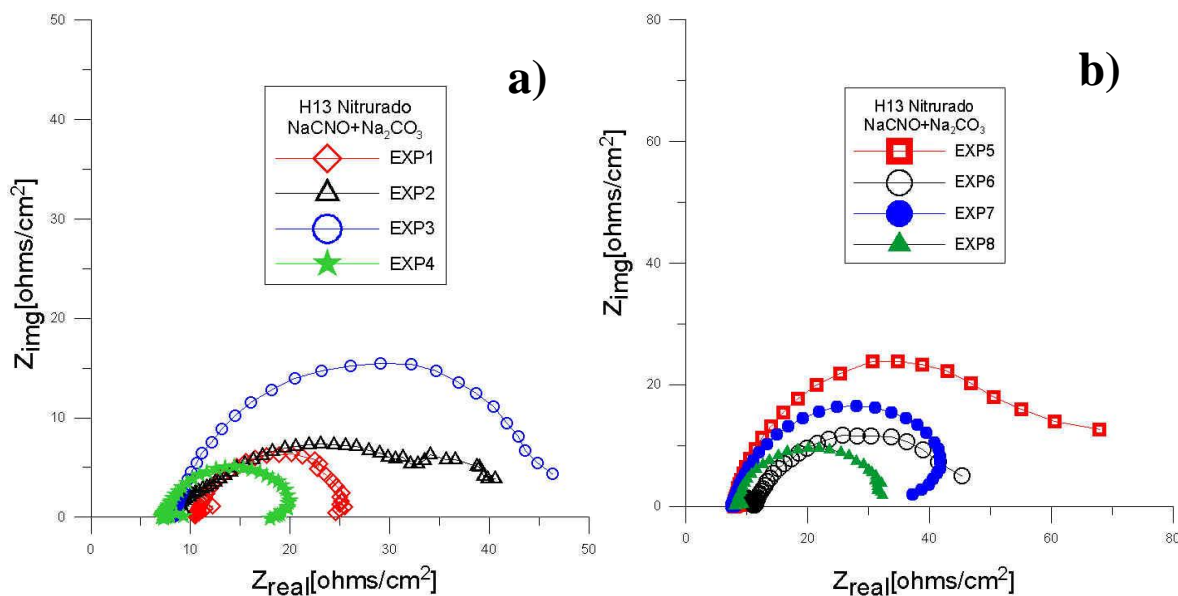


**Figura 126. Curvas de polarización para el acero D2 nitrurado, a) y b) probetas nitruradas con sales de  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , c) y d) probetas nitruradas con sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ .**

### 10.7. Impedancia electroquímica del acero H13 nitrurado

En la Figura 127 inciso (a), se muestran los diagramas de impedancia-Nyquist de los experimentos 1-4 de acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En este gráfico se observa que la resistencia al flujo de electrones de las cuatro probetas que se encuentra en un intervalo de 20-50  $\text{ohms}/\text{cm}^2$ . Los espesores de la capa nitrurada en estos experimentos miden aproximadamente de 2.5-5  $\mu\text{m}$ , además de reportarse mediante los resultados del análisis por (SEM), que no hubo formación de nitruros de hierro ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ) que propiciarán la mejora en las propiedades anticorrosivas de este material.

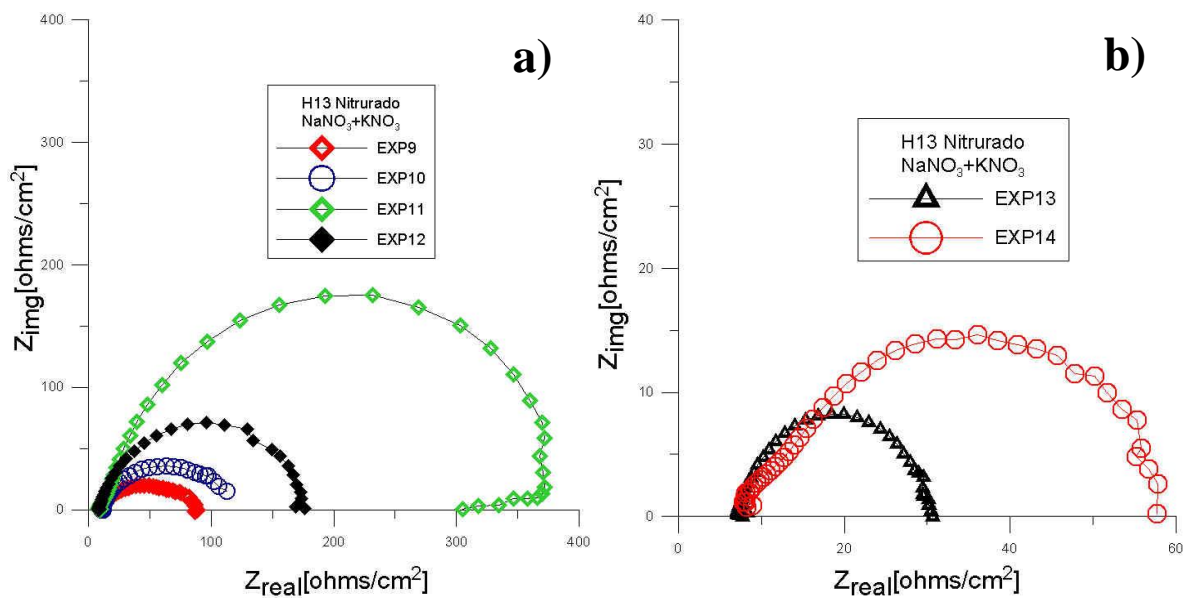
Por otro lado en el inciso (b) de la misma Figura, se muestran los diagramas de impedancia-Nyquist de los experimentos 5-8 de acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , en estas gráficas se aprecia que no hubo cambios muy significativos en el incremento de la resistencia con respecto a los experimentos 1-4, en este caso se expone que la probeta marcada con el EXP5 fue la que presentó un incremento en 65  $\text{ohms}/\text{cm}^2$ . Por lo tanto, el contenido de diferentes elementos de aleación en el acero H13 disminuye la posibilidad de formación de nitruros de hierro que conforman una capa con altas propiedades anticorrosivas, los resultados indican la presencia de óxidos de hierro lo que limita la resistividad del acero.



**Figura 127. Diagrama de impedancia-Nyquist para el acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) experimentos 1-4, y b) experimentos 5-8**

En la Figura 128 inciso (a), se muestran los diagramas de impedancia-Nyquist de los experimentos 9-12 de acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , donde es posible apreciar un incremento en los valores de la resistencia con respecto a los experimentos 5-8. Los experimentos 9, 10 y 12 presentan impedancias comprendidas entre 90 y 180  $\text{ohms/cm}^2$ ; mientras que en el experimento 11, se registró un incremento considerable hasta llegar a los 400  $\text{ohms/cm}^2$  con respecto a las probetas nitruradas con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

En el inciso (b) de la misma figura 128, se muestran los diagramas de Nyquist de los experimentos 13 y 14 del acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , en ellos se observa que los valores de impedancia son bajos entre 30 y 60  $\text{ohms/cm}^2$  respectivamente, estas probetas de acero no mostraron un comportamiento tan resistivo como en experimentos anteriores, cabe recordar que en ambas probetas no se formó ninguna capa nitrurada ni de óxido que permitiera incrementar la resistencia a la corrosión. El acero H13 por su bajo contenido en elementos de aleación como el níquel y cromo, no posee propiedades anticorrosivas.

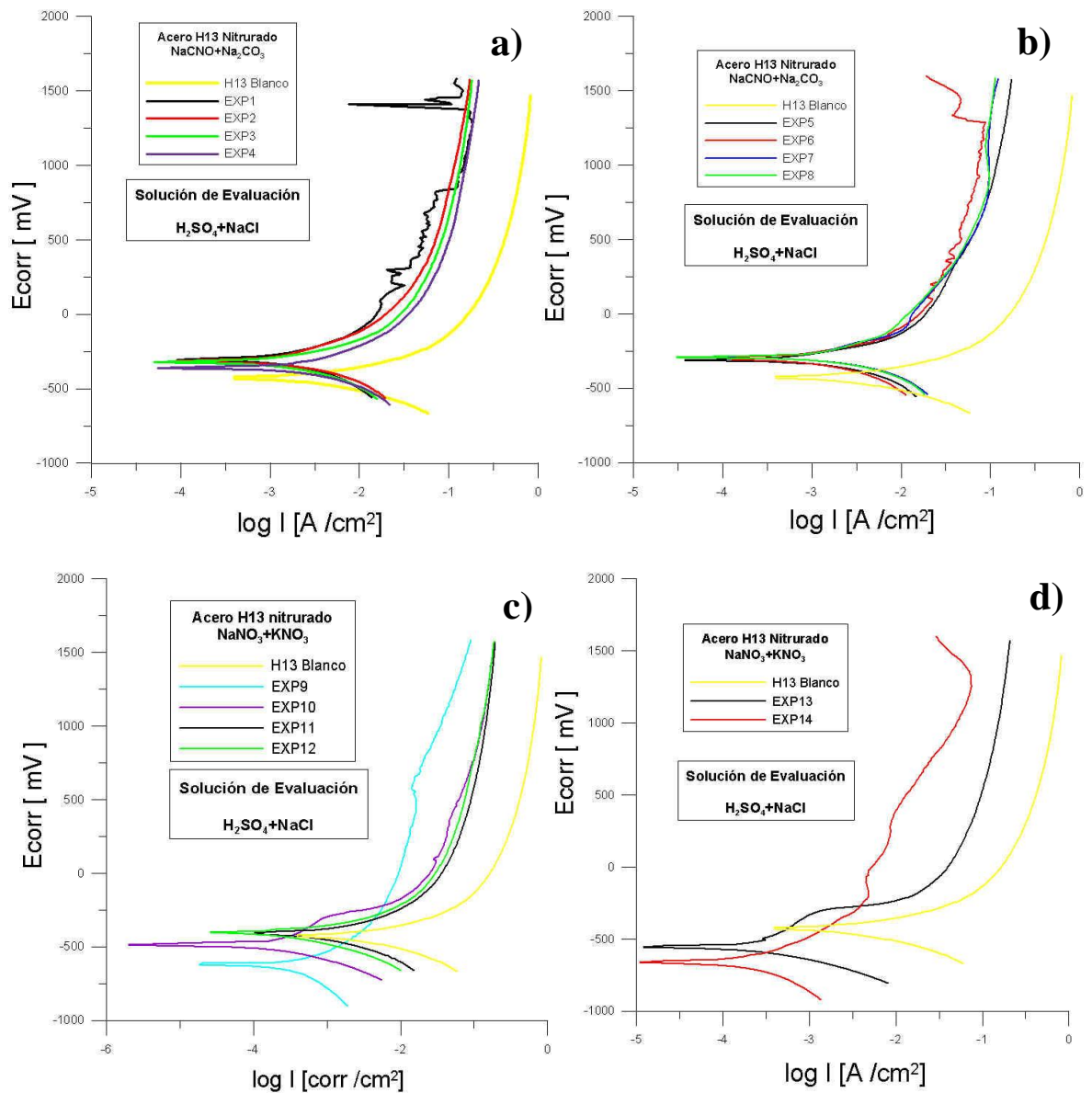


**Figura 128. Diagrama de impedancia-Nyquist para el acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , a) experimentos 9-12, b) experimentos 13 y 14**

## 10.8. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero H13 nitrurado

En la Figura 129 incisos (a) y (b), se observa que las curvas de polarización se desplazan hacia la izquierda con respecto al acero sin tratamiento. Este desplazamiento del valor de la corriente que fluye en el material, esto indica que las películas formadas en la superficie de los experimentos 1-4 de acero H13 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , mostraron cierta resistividad al flujo de electrones. Los experimentos 3,4 y 5-8 mostraron que la densidad de corriente disminuye una unidad de magnitud aproximadamente en el intervalo de (-3 a -4  $\text{Amp/cm}^2$ ), debido a las capas nitruradas y de óxido. Cabe mencionar que la evaluación de los recubrimientos se hizo a través de la inmersión de las probetas en un electrolito compuesto de 16 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 35\text{grs NaCl}$  por litro de solución acuosa.

En los incisos (c) y (d) de la misma Figura 129, se muestran las curvas de polarización de las probetas nitruradas con una mezcla de sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ , correspondientes a los experimentos del 9-14. Estas gráficas tienen un comportamiento distinto al mostrado en los experimentos 1-8, ya que la densidad del flujo de corriente muestra valores en un intervalo de (-4 a -6  $\text{Amp/cm}^2$ ), en comparación con el material sin tratamiento se obtuvo un desplazamiento de dos unidades de magnitud hacia la izquierda. Cabe destacar que en esta serie de experimentos la mezcla de sales de nitratos de sodio y potasio, no poseen las características necesarias para reaccionar termoquímicamente con el hierro superficial, por lo tanto no hay difusión intersticial de nitrógeno para formar compuestos intermetálicos ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ); por lo tanto el comportamiento de reducción en el flujo de corriente es generado por la formación de una capa de óxido que actúa como barrera anticorrosiva.

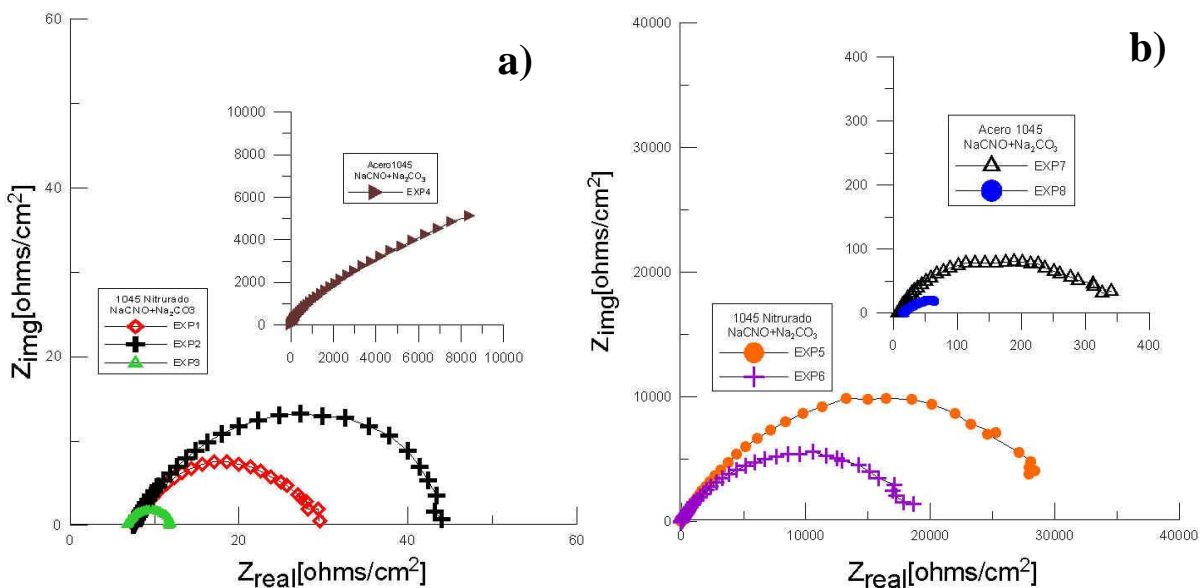


**Figura 129. Curvas de polarización para el acero H13 nitrurado, a) y b) probetas nitruradas con sales de  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , c) y d) probetas nitruradas con sales de  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ .**

## 10.9. Impedancia Electroquímica del acero 1045 nitrurado

En la Figura 130 inciso (a), se muestran los diagramas de impedancia-Nyquist de los experimentos 1-4 del acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En este gráfico se observa que en los experimentos 1-3, la resistencia al flujo de electrones es muy baja y se encuentra en un intervalo de 10-45  $\text{ohms}/\text{cm}^2$ . Mientras que el EXP4, la gráfica  $Z_{\text{real}}$  vs.  $Z_{\text{imag}}$  no se completó satisfactoriamente ya que el equipo no pudo realizar la medición de la resistencia debido al espesor de la capa formada en esa probeta provocando una sobrecarga en el potencioestado.

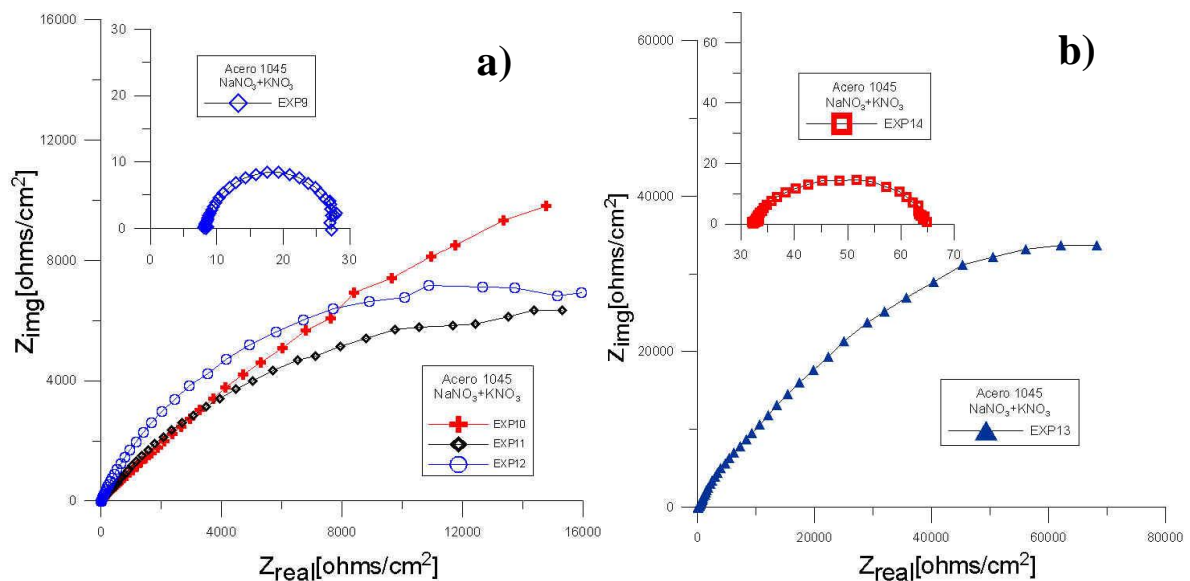
Para los experimentos 5 y 6 del acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$  se obtuvieron resistividades comprendidas en un intervalo de  $20\text{-}30 \times 10^3$   $\text{ohms}/\text{cm}^2$ , en comparación con los experimentos 7 y 8 donde se lograron obtener resistividades entre los 80-350  $\text{ohms}/\text{cm}^2$ , lo que indica que pudo mejorarse significativamente la resistencia a la corrosión.



**Figura 130. Diagrama de impedancia-Nyquist para el acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a) experimentos 1-4, b) experimentos 5-8**

En la Figura 131 inciso (a), se muestran los diagramas de impedancia-Nyquist de los experimentos 9-12 de acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ . El valor de resistividad más bajo equivalente a  $30 \text{ ohms/cm}^2$  se presentó en el EXP9, y en los experimentos 10-13 la resistencia al flujo de electrones presentó valores altos y se encuentra en un intervalo de  $10\text{-}45 \text{ ohms/cm}^2$ . Mientras que la gráfica  $Z_{\text{real}}$  vs.  $Z_{\text{imag}}$  no se completó ya que el equipo no pudo realizar la medición de la resistencia debido al espesor de la capa de óxido formada en la superficie de la probeta, provocando una sobrecarga en el potenciostato.

En el inciso (b) de Figura 131, se muestran los diagramas de Nyquist donde en el experimento 14 se obtuvo un valor de impedancia igual a  $65 \text{ ohms/cm}^2$ , esta probeta no mostró un comportamiento tan resistivo en comparación con el experimento 13, donde se esperaban obtener valores de impedancia superiores a los  $160 \times 10^3 \text{ ohms/cm}^2$ . Debido a la alta resistividad que presentó la película formada en la superficie del material, el potenciostato se sobrecargó impidiendo realizar la medición de manera adecuada.

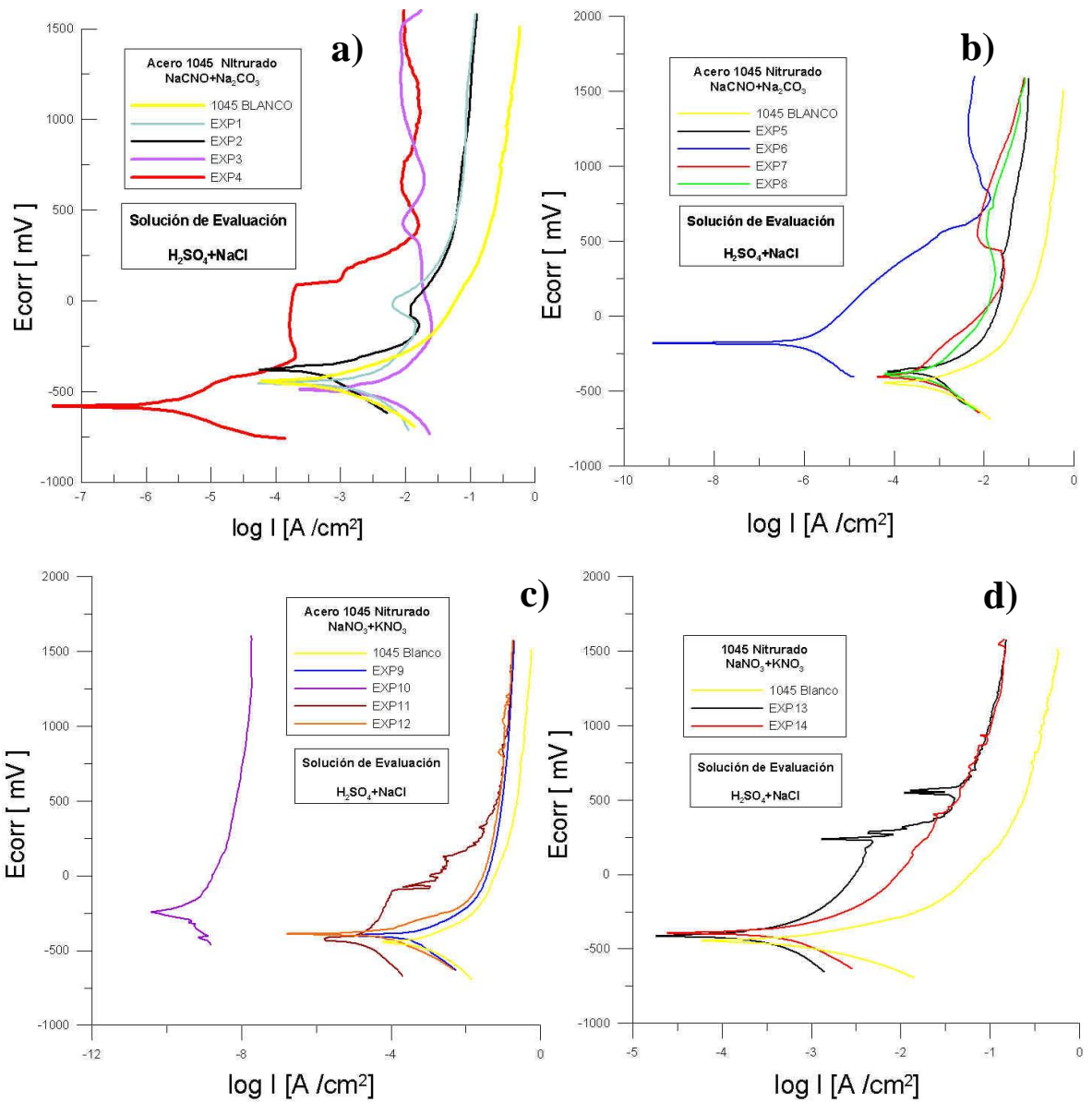


**Figura 131. Diagrama de impedancia-Nyquist para el acero 1045 nitrurado con sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , a) experimentos 9-12, b) experimentos 13 y14**

## 11. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero 1045 nitrurado

En la Figura 132, se muestran las curvas de polarización potenciodinámica de los experimentos 1-14 de acero 1045 nitrurado con ambas mezclas de sales  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ . En los incisos (a) y (b) se puede observar claramente que las curvas tienen un desplazamiento hacia la izquierda con respecto al acero sin tratamiento (blanco). Entre los gráficos más destacados se encuentran el EXP4 y EXP6, donde la densidad de corriente en estas dos probetas se encuentra en el intervalo de  $n\text{Amp}/\text{cm}^2$ . Estos desplazamientos en corriente son de baja magnitud en transferencia de electrones en comparación con los demás experimentos, y los valores de la corriente que fluye a través del sustrato, indican que los recubrimientos formados en la superficie de estos dos materiales funcionan como barreras anticorrosivas, activándose las capas de pasivación.

En los incisos (c) y (d), se muestran las curvas de polarización de las probetas nitruradas con una mezcla de sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ , Experimentos del 9-14. En el experimento 10 del inciso (c), se observa que la curva de polarización representa la menor densidad de flujo de corriente con un valor de  $n\text{Amp}/\text{cm}^2$ , en comparación con todas las mediciones hechas a cada uno de los materiales nitrurados y no nitrurados, este sustrato presentó las mejores propiedades anticorrosivas gracias a la formación de una capa de óxido. Cabe mencionar que en esta serie de experimentos se utilizaron sales de nitratos de sodio y potasio. Estas sales no tienen la capacidad de reaccionar químicamente con el hierro superficial para propiciar la formación de nitruros de hierro ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ), al no formarse estos compuestos intermetálicos, el comportamiento de reducción en el flujo de corriente es generado por la capa de óxido que actúa como barrera anticorrosiva.



**Figura 132. Curvas de polarización para el acero 1045 nitrurado, a) y b) probetas nitruradas con sales de  $NaCNO+Na_2CO_3$ , b) y c) probetas nitruradas con sales de  $NaNO_3+KNO_3$ .**

En la Tabla 49, se muestra una tabla comparativa de los experimentos que presentaron los mejores resultados de resistividad al flujo de electrones, debido a la formación de una capa nitrurada o de óxidos, que funcionó como pared anticorrosiva

**Tabla 49. Impedancia electroquímica vs Espesor y sales de nitruración**

TIPO DE ACERO	IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA VS ESPESOR Y SALES DE NITRURACIÓN		
	EIS [ $\Omega/\text{cm}^2$ ]	ESPESOR DE CAPA [ $\mu\text{m}$ ]	SALES DE NITRURACIÓN
<b>ACERO D2</b>			
EXP 2	$80 \times 10^3$	15	$\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
EXP 11	$300 \times 10^3$	6-7	$\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
EXP 13	$40 \times 10^3$	15	$\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$
<b>ACERO H13</b>			
EXP 11	400	>1	$\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$
<b>ACERO 1045</b>			
EXP 4, 5 y 6	$(25 - 30 \times 10^3)$	18, 20, 28	$\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
EXP 10 y 12	$(25-30 \times 10^3)$	5.5, 3	$\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$

## 12.-CONCLUSIONES

- Se logró nitrurar exitosamente los tres tipos de acero AISI D2, H13 y 1045 mediante el método de sales fundidas con una mezcla de sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$
- La mezcla de sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$  no posee las propiedades necesarias para nitrurar los aceros D2, H13 y 1045 ya que no se lleva a cabo la reacción de disociación del nitrógeno.
- Se obtuvo un incremento en la dureza superficial de los tres tipos de materiales de 3-5 veces en comparación con los aceros sin tratamiento.
- Las propiedades mecánicas se asocian a los cambios micro-estructurales durante el T.T. y la nitruración con sales.
- Se optimizó el proceso de nitruración con sales en base al análisis factorial y estableciendo las mejores condiciones experimentales.
- El proceso de nitruración con sales fundidas en comparación con otros métodos (gaseoso y iónico) representa un método optimizado de bajo costo que tiene impacto en la materia prima y equipos de nitruración, además de ser un proceso no tóxico y por lo tanto amigable con el medio ambiente.
- Se obtuvieron recubrimientos con espesores homogéneos capaces de actuar como barreras anticorrosivas en los tres tipos de aceros.
- Los recubrimientos obtenidos a partir de la mezcla de sales de  $\text{NaCNO}+\text{Na}_2+\text{CO}_3$  favorecieron a un mejor desempeño frente a la corrosión en un medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}$ , que los recubrimientos obtenidos con la mezcla de sales de  $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ .

### 13. REFERENCIAS

- [1] Totten, G. E. (2006). *Steel Heat Treatment Handbook, Metallurgy and Technologies* (2nd ed.). Philadelphia, Pennsylvania , USA.
- [2] Plata, U. N. (s.f.). *Estructuras y Propiedades de la Aleaciones*. Recuperado el 6 de Septiembre de de: <http://www.ing.unlp.edu.ar/catedras/M0624/index.php?secc=descargas>
- [3] International, A. (1990). *Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys*. En N. Stoloff. USA.
- [4] Camacho, C. A. (2010). *Estudio Experimental del Fenómeno de Erosión Seca empleado Partículas Abrasivas de Sílica Sobre Aceros Herramientales*. Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (ESIME), Mexico D.F.
- [5] International, A. (1995). *Heat Treater's Guide, Practices and Procedures for Irons and Steels* (2nd ed.). Ohio, USA: ASM International.
- [6] Outokumpu Fortinox S.A. (2013). *Outokumpu, Aceros para trabajo en frío, Hojas técnicas*. Recuperado el 5 de Agosto de 2014, de: <http://www.fortinox.com/especiales-infotecnica-aceros.html>
- [7] BÖHLER UDDEHOLM México. (2009). *Aceros grado herramienta para trabajo en frío*. Recuperado el 8 de Septiembre de 2014, de <http://www.bu-mexico.com/2566.htm>
- [8] George Adam Roberts, R. K. (1998). *Tool Steels* (5th ed.). Ohio, USA: ASM International.
- [9] Outokumpu Fortinox S.A. (Julio de 2013). *Aceros para herramientas, Guía de Productos*. Recuperado el 3 de Octubre de 2014, de: <http://www.fortinox.com/pdf/GuiaAcerosHerramientas.pdf>
- [10] Aceros SISA. (s.f.). *Catálogo, Información útil y hojas técnicas*. Recuperado el 7 de Septiembre de 2014, de: <http://sisal.com.mx/catalogos/>
- [11] Global Metals. (s.f.). *Products, Tool Steels*. Recuperado el 18 de Octubre de 2014, de: [http://www.globalmetals.com.au/products\\_tool\\_steel.html](http://www.globalmetals.com.au/products_tool_steel.html)
- [12] ASM International. (1992). *Heat Treating*. En B. A. Becherer, T. J. Witherford, & T. Vasco (Edits.). Ohio, USA: ASM International.

- [13] Mazuera Robledo, D., & Ortiz Cárdenas, A. (Diciembre de 2011). Evaluación de los parámetros de temple y revenido para el acero AISI/SAE 1045 a escala industrial. *Scientia Et Technica*, 49, 25-29.
- [14] Cia. General de Aceros. (Marzo de 2007). *SAE 1020 y SAE 1045 Aceros ingeniería al carbono*. Recuperado el 2 de Octubre de 2014, de:  
<http://www.cga.com.co/images/document/ficha-1045-1020.pdf>
- [15] SUMINDU, Aceros Especiales Inoxidables. (2010). *Nuevos Productos*. Recuperado el 5 de Octubre de 2014, de: <http://www.sumindu.com/especificaciones/18-%201045.pdf>
- [16] AZO Materials. (2013). *AISI 1045 Medium Carbon Steel*. Recuperado el 22 de Noviembre de 2014, de: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6130>
- [17] Servi acero. (s.f.). *Productos al carbono*. Recuperado el 26 de Noviembre de 2014, de <http://www.serviacero.com/especiales>
- [18] Global Metals. (s.f.). *Products, Black Carbon Steel*. Recuperado el 14 de Septiembre de 2014, de: [http://www.globalmetals.com.au/products\\_black\\_carbon\\_steel.html](http://www.globalmetals.com.au/products_black_carbon_steel.html)
- [19] López, V. A. (2014). *Nitruración y Oxi-nitruración de acero inoxidable 304 mediante sales fundidas*. Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Chihuahua, Chihuahua, Chihuahua.
- [20] Askeland, D. R. (2004). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (4ª ed.). D.F., México: Thomson.
- [21] ITESM. (Julio de 2010). *Física del estado sólido, Mecanismos de difusión*. Recuperado el 9 de Septiembre de 2014, de:  
<http://www.itescam.edu.mx/principal/sylabus/fpdb/recursos/r77166.PDF>.
- [22] Días del Catillo rodriguez, F. (2007). *Lecturas de Ingeniería, Endurecimiento Superficial del Acero*. Recuperado el 26 de Octubre de 2014, de UNAM (FES Cuautitlan): [http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina\\_ingenieria/mecanica/mat/mat\\_mec/m6/endurecimiento%20superficial%20del%20acero.pdf](http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/endurecimiento%20superficial%20del%20acero.pdf)
- [23] Flores Logroño, P. F. (2011). *Estudio del efecto de la velocidad de calentamiento en las propiedades mecánicas de un acero bajo carbono*. Tesis de licenciatura, Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Mecánica (FIM), Quito.
- [24] ASM International. (2001). *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistant*. (J. R.Davis, Ed.) Ohio, USA: ASM International.

- [25] ASM International. (2002). Surface Hardening of Steels. En J. R. Davis. Ohio, USA: ASM International.
- [27] Universidad Tecnológica Nacional (FRR). (s.f.). *Nitruración*. Recuperado el 15 de Noviembre de 2014, de Cátedas On-line:  
<http://www.frro.utn.edu.ar/catedras/catedra.php?m=77>
- [28] K., F. (July de 2004). Low-Temperature Salt Bath Nitriding Of Steels. *Metal Science and Heat Treatment*, 46(7-8), 277-281.
- [29] Hee Won, J., Dong Sam, K., Dong Nyung, L., Kyu Hwan, O., Young June, P., & Yinzhong Less, S. (2007). *Patente n° WO2007142373 A1*. Korea.
- [30] Tae-Ho, L., Chang-Seok, O., Min-Ku, L., & Sang-Won, H. (October de 2010). Nitride precipitation in salt-bath nitrated interstitial-free steel. *Materials Characterization*, 61(10), 975-981.
- [31] Hef-durferrit. (s.f.). (J. Boblet, Ed.) Recuperado el 22 de Noviembre de 2014, de: Download Center <http://www.hefdurferrit.de/index.php/en/downloadcenter-new.html>
- [32] ASM International. (1994). *Surface Engineering* Ohio, USA: ASM international.
- [33] ASM International. (1985). *Metallography and Microstructures* (Vol. 9). Ohio, USA: ASM International.
- [34] ASM International. (1986). *Materials Characterization* (9th ed.). Ohio, USA: ASM International.
- [35] I., J., E., D., Echlin, P., C., D., E., C., Lifshin, E., y otros. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (3rd ed.). New York, USA: Kluwer Academic/Plenum.
- [36] W.C., N. (1965). Microelectronics Reliability. *Microelectronics Reliability*, 4(1), 55-56.
- [37] B.D., C. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction* (3rd ed.). USA: Addison-Wesley Publishing company, Inc.
- [38] ASM International. (2000). *Mechanical Testing and Evaluation* (Vol. 8). Ohio, USA: ASM International.
- [39] Secretaria de Comercio y Fomento Industrial (SECOFI). (1974). *Norma Mexicana NMX-B-118-1974 "Determinación de la dureza Vickers en materiales metálicos"*. Norma Oficial, Dirección General de Normas, México D.F.

- [40] Pye, D. (2003). *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*. Ohio, USA: ASM International.
- [41] Ugaz Lock, A., & Diaz Tang, I. (1988). Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión. *Revista de Química*, 2(1), 23-31.
- [42] Herrera, H. H. (2007). *Protección a la Corrosion de Materiales Compuestos de Aluminio (Al/SiC-MMC's)*. Tesis de Doctorado, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), México D.F.
- [43] Alvarado Cortés, J. O. (2006). *Selección Electroquímica de Compuestos Orgánicos como Inhibidores de Corrosión en Medio Ácido*. Tesis de Licenciatura, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería (UAEH), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca de Soto, Hidalgo.
- [44] Instituto Mexicano del Petroleo & Facultad de Química, (UNAM). (s.f.). *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión*. Recuperado el 6 de Mayo de 2015, de <http://labcorr.net/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>
- [45] Universidad Autónoma de Madrid (UAM). (s.f.). *Corrosión de Aceros*. Recuperado el 5 de Junio de 2015, de: [https://www.uam.es/personal\\_pdi/ciencias/josem/static/CORROSION.pdf](https://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/josem/static/CORROSION.pdf)
- [46] Vázquez Gutiérrez, J. L. (2007). *Empleo de la técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas para la Caracterización de Biomateriales aplicada a una Aleación Biomédica de Co-Cr-Mo*. Tesis de Maestría , Universidad Politécnica De Valencia, Programa Oficial de Posgrado, Ingeniería y Producción Industrial, Valencia,.

## 14. ANEXOS

### NOMENCLATURA DE MUESTRAS NITRURADAS DE ACERO D2,

- EXP1-D2.- Tratamiento Térmico de temple, nitruración con NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 60 min, temperatura 600 °C
- EXP2-D2.- Tratamientos Térmicos de temple y revenido, nitruración con NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 60 min, temperatura 600 °C
- EXP3-D2.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 60 min, temperatura 650 °C
- EXP4-D2.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 60 min, temperatura 650 °C
- EXP5-D2.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -120 min, temperatura 600 °C
- EXP6-D2.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 120 min, temperatura 600 °C
- EXP7-D2.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 120 min, temperatura 650 °C
- EXP8-D2.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 120 min, temperatura 650 °C
- EXP9-D2.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub> - 60 min, temperatura 600 °C

EXP10-D2.-Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  - 60 min, temperatura 600 °C

EXP11-D2.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ , 60 min, temperatura 600 °C

EXP12-D2.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ , 60 min, temperatura 650 °C

EXP13-D2.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  - 120 min, temperatura 600 °C

EXP14-D2.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  - 120 min, temperatura 600 °C

EXP15-D2.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  - 120 min, temperatura 650 °C

EXP16-D2.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  - 120 min, temperatura 600 °C

### **NOMENCLATURA DE LAS MUESTRA NITRURADAS DE ACERO H13**

EXP1-H13.- Tratamiento Térmico de temple, nitruración con  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  - 60 min, temperatura 600 °C

EXP2-H13.- Tratamientos Térmicos de temple y revenido, nitruración con  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  60 min, temperatura 600 °C

EXP3-H13.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  - 60 min, temperatura 650 °C

- EXP4-H13.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 60 min, temperatura 650 °C
- EXP5-H13.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 120 min, temperatura 600 °C
- EXP6-H13.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 120 min, temperatura 600 °C
- EXP7-H13.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 120 min, temperatura 650 °C
- EXP8-H13.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con NaCNO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 120 min, temperatura 650 °C
- EXP9-H13.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub> - 60 min, temperatura 600 °C
- EXP10-H13.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub> - 60 min, temperatura 600 °C
- EXP11-H13.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub> - 60 min, temperatura 600 °C
- EXP12-H13.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub> - 60 min, temperatura 650 °C
- EXP13-H13.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub> - 120 min, temperatura 600 °C

EXP14-H13.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  - 120 min, temperatura 600 °C

EXP15-H13.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  - 120 min, temperatura 650 °C

EXP16-H13.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  - 120 min, temperatura 600 °C

### **NOMENCLATURA DE LAS MUESTRA NITRURADAS DE ACERO 1045 N**

EXP1-1045.- Tratamiento Térmico de temple, nitruración con  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  - 60 min, temperatura 600 °C

EXP2-1045.- Tratamientos Térmicos de temple y revenido, nitruración con  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  60 min, temperatura 600 °C

EXP3-1045.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  - 60 min, temperatura 650 °C

EXP4-1045.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  - 60 min, temperatura 650 °C

EXP5-1045.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  - 120 min, temperatura 600 °C

EXP6-1045.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  - 120 min, temperatura 600 °C

- EXP7-1045.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  - 120 min, temperatura 650 °C
- EXP8-1045.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con  $\text{NaCNO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  120 min, temperatura 650 °C
- EXP9-1045.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ , 60 min, temperatura 600 °C
- EXP10-1045.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ , 60 min, temperatura 600 °C
- EXP11-1045.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  - 60 min, temperatura 600 °C
- EXP12-1045.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ , 60 min, temperatura 650 °C
- EXP13-1045.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  - 120 min, temperatura 600 °C
- EXP14-1045.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  - 120 min, temperatura 600 °C
- EXP15-1045.- Tratamiento Térmico de Temple, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  - 120 min, temperatura 650 °C
- EXP16-1045.- Tratamiento Térmico de Temple y revenido, nitruración con  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  - 120 min, temperatura 600 °C