Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (4): 1505-1514

ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE FORMACIÓN DE NITRUROS DURANTE LA NITRURACIÓN INTERNA DE LAS ALEACIONES Ni-15Cr-5Fe-Mo-W Y SU INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES.

Arcelio Hernández Fereira[1], Luis Castellanos González[2], Jorge L. Enciso Martínez[3].*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

0255-6952 ©2009 Universidad Simón Bolívar (Venezuela)

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (4): 1505-1514

ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE FORMACIÓN DE NITRUROS DURANTE LA NITRURACIÓN INTERNA DE LAS ALEACIONES Ni-15Cr-5Fe-Mo-W Y SU INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES.

Arcelio Hernández Fereira[1], Luis Castellanos González[2], Jorge L. Enciso Martínez[3].*

[1]Dpto. de Física-Química, Universidad de Cienfuegos, Cuba. Grupo GMACON Universidad de Ibagué, Colombia.
[2] Centro de Estudios CEDON, Universidad de Cienfuegos, Cuba.
[3]Grupo GIMAP, Universidad de Ibagué, Colombia.

**E-mail: archdez@ucf.edu.cu*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Aunque la nitruración del níquel no se practica, su aleación con elementos tales como cromo, molibdeno, wolframio, presentes en la mayoría de las aleaciones termo-resistentes, da la posibilidad de usar este tratamiento para elevar sus características de explotación. En estos casos el objetivo sería conseguir la nitruración interna de segundo género. Es por ello que en el trabajo se realiza un estudio de la cinética de la formación de las fases de nitruros en las aleaciones Ni-15Cr-5Fe-Mo-W (13-14 %) para establecer el mecanismo de nitruración de las mismas e investigar la influencia de dicho tratamiento termo-químico sobre la estructura, propiedades superficiales y en algunas características de explotación. Se empleó una cámara de difracción de rayos X de alta temperatura especialmente diseñada y se incluyó un estudio dilatométrico para establecer la variación efectiva del parámetro de la red por la salida de los elementos de aleación de la solución sólida. Mediante microscopía óptica se observó la microestructura de la zona próxima a la superficie y se establecieron sus perfiles de microdureza. Finalmente se realizaron ensayos comparativos para establecer la influencia de la nitruración en la resistencia al desgaste y a la oxidación y se propone un mecanismo para explicar esta influencia.

Palabras Claves: *formación de nitruros, nitruración interna, aleaciones Ni-15Cr-5Fe-Mo-W, propiedades superficiales.*

Abstract

Although nickel nitriding is not used, the alloying of nickel with chromium, molybdenum and tungsten, that are present in most of thermo-resistant alloys, offers the possibility of using this kind of treatment in order to increase its exploitation characteristics. In these cases the objective would be to achieve the internal nitriding of second type. For that reason in the present work a study of the kinetic formation of nitride phases in the Ni-15Cr-5Fe-Mo-W (13-14 %) was performed in order to establish the mechanism of nitriding and investigate the influence of this type of thermo-chemical treatment on the structure, surface properties and some exploitation characteristics. A high temperature X-ray diffraction camera, especially designed, was used and also included a dilatometrical study in order to establish the effective variation of the lattice parameter due to the output of alloying elements from solid solution. With optic microscopy was observed the microstructure of the zone next to surface and were obtained the profiles of micro hardness. Finally, some comparative tests were done to establish the influence of nitriding on the wear and oxidation resistances and it was proposed a mechanism in order to explain this influence.

Keywords: *nitrides formation, internal nitriding,* Ni-15Cr-5Fe-Mo-W *alloys, surface properties.*

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de la gran variedad de métodos termoquímicos usados para el tratamiento de los metales y aleaciones se reconoce a la nitruración como uno de los más efectivos y perspectivos. Durante la nitruración se eleva la dureza, la resistencia al desgaste y en una serie de casos se alcanza aumentar la resistencia a la cavitación y a la corrosión en ciertos medios [1].

La nitruración del níquel no se practica por cuanto su actividad termodinámica con respecto al nitrógeno es baja y su nitruro (Ni_3N) se disocia a 480^0C [1]. Sin embargo, la aleación del níquel con elementos tales como el cromo, molibdeno, wolframio, los cuales entran en la composición de la mayoría de las aleaciones termo-resistentes da la posibilidad de usar este tratamiento con el objetivo de elevar sus características de explotación.
En estos casos el objetivo sería conseguir la nitruración interna de segundo género[2].En particular el molibdeno y el wolframio son los de mayores perspectivas para la nitruración interna por cuanto las aleaciones termo-resistentes basadas en el endurecimiento por dispersión de estos elementos están destinadas a trabajos a altas temperaturas en medios con poco oxígeno [3]. El comportamiento en el aire a altas temperaturas de las aleaciones en base a hierro, níquel, cobalto, cromo, principalmente en el primer estadio de explotación, en mucho está determinado por la interacción de los elementos aleantes de las mismas con el nitrógeno por cuanto éste posee mayor movilidad en la matriz que el oxígeno.

Es preciso señalar que en la literatura se encuentran pocos trabajos dedicados a esta cuestión. En [4] se señala una influencia positiva en la resistencia a la fatiga, mientras que en [5] se reporta la elevación de la dureza superficial y la disminución de la resistencia a altas temperaturas.

Es por ello que nos planteamos realizar el estudio de la cinética de la formación de las fases de nitruros en las aleaciones Ni-15Cr-5Fe-Mo-W, establecer el mecanismo de nitruración de las mismas e investigar la influencia de la nitruración sobre la resistencia a la oxidación y al desgaste en las mismas.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1 Materiales.

La composición de las aleaciones investigadas se presenta en la tabla 1. Las mismas fueron fundidas en un horno eléctrico de inducción con mantenimiento a la temperatura de fusión hasta la total disolución de los elementos de aleación. Luego del vaciado se obtuvieron lingotes de 200 g los cuales se sometieron a laminado en caliente en el intervalo de temperatura 900-1100^0C.

Como resultado del laminado se obtuvieron cilindros de diámetro 5 mm de los cuales se prepararon láminas cortadas en dimensiones 40X5X0,8 mm para la nitruración por electro calentamiento y de dimensiones 15X10X0,8 mm para la nitruración en el horno. A todas las muestras antes de la nitruración se les aplicó un recocido a la temperatura de 900^0C durante 3 horas. Para el recocido las muestras se colocaron en ampolletas de cuarzo de las cuales fue extraído el aire.

Tabla 1. Composición de las aleaciones.

	% en peso					
Aleación	*Ni*	*Cr*	*Mo*	*W*	*Fe*	*Otros*
1	Base	14	10	4	5	--
2	Base	15	8	6	5	--
3	Base	15	4	9	5	--
4	Base	15	2	11	5	--
5	Base	15	8	6	5	1 Zr

2.2 Ensayos.

2.2.1 Método de investigación de los procesos de nitruración.
En calidad de método fundamental para la nitruración de las aleaciones se utilizó la nitruración en amoniaco mediante el electro calentamiento por contacto en una cámara de rayos X de alta temperatura, especialmente elaborada para tales fines [6]. La ventaja principal de este método radica en la posibilidad de obtener tomas de difracción de rayos X directamente durante el proceso de nitruración.

La instalación consta básicamente de un aparato de rayos X URS-55, una cámara de difracción de rayos X de alta temperatura, un sistema de calentamiento de la muestra hasta la temperatura dada y mantenimiento en la misma y un sistema de suministro de los gases a la cámara. El calentamiento de las muestras se lleva a cabo por el método de contacto eléctrico.

La temperatura de la muestra se controla por un termopar de cromel-alumel el cual se suelda a la superficie de la muestra. Para el establecimiento y la regulación de la temperatura se utilizó un equipo industrial VRT-2. En calidad de bloque de alimentación se usó un bloque de tiristores en el cual

estaba montado un sistema anti-fem y conmutación de termopares. Durante la nitruración, a través de la cámara se hace circular una corriente de amoniaco. La presión se regula en dependencia del grado necesario de disociación. El calentamiento de la muestra hasta la temperatura deseada se lleva a cabo manualmente y luego el equipo se conecta en régimen automático de mantenimiento de la temperatura en el intervalo ± 1^0C. En experimentos aislados se utilizó para la nitruración un horno tubular horizontal. En el espacio de trabajo del mismo se colocó un tubo de 1 m de longitud. El tubo se cerró herméticamente con una tapa del mismo material, la cual está dotada de entradas para el termopar y los conductos para el suministro del amoniaco.

El uso de la difracción de rayos X a altas temperaturas de manera directa sobre las muestras que se nitruran, permite obtener el cuadro de difracción en cualquier momento del proceso de nitruración. Los roentguenogramas seriados se tomaron con duración de siete minutos cada cuadro.
Aparte de los roentguenogramas a alta temperatura fueron obtenidos los difractogramas de todas las muestras luego de la nitruración, incluidas las que se nitruraron en el horno. En muchos casos se tomaron también roentguenogramas en registro fotográfico en las cámaras RKU-114 con diámetro 114,6 mm y en la cámara KROS con patrón de níquel, el cual permitió precisar la posición angular de las líneas de nitruros cercanas y determinar con bastante exactitud el período de la red cristalina de la solución sólida antes y después de la nitruración respectivamente.

2.2.2 Análisis dilatométrico.
El análisis dilatométrico se llevó a cabo en el dilatómetro automático AD-5 [21] en el intervalo de temperaturas 20-800^0C con velocidad de calentamiento de 10^0C/minuto. La temperatura de la muestra se medía con un termopar de wolframio-renio. Las curvas dilatométricas se obtuvieron en un potenciómetro de registro de dos coordenadas. Las curvas dilatométricas obtenidas confirma-ron los análisis previos a partir del diagrama de estado acerca de la composición homogénea de fase de estas aleaciones y permitieron calcular el coeficiente de dilatación lineal de las aleaciones.

2.2.3 Ensayo de desgaste y resistencia a la oxidación.
Con el objetivo de evaluar la resistencia al desgaste de las aleaciones luego de la nitruración con respecto al estado inicial se llevó a cabo un ensayo según el siguiente esquema. Se usó una instalación sobre la base de un taladro vertical en el cual en lugar de la barrena se colocaba una semiesfera de diámetro 5 mm. de la aleación T15K6. La velocidad de rotación de la semiesfera era de 450 y 1500 rpm, el tiempo de rotación 2 minutos. Para la obtención durante el tiempo de ensayo de un contacto constante y uniforme se colocaba en la palanca del taladro unas cargas de masa 1,5 y 2 kg. El diámetro de la huella de la semiesfera que se formaba se medía en el microscopio. Para la investigación de la influencia de la nitruración previa sobre las propiedades refractarias de las aleaciones, un grupo de muestras se nitruraron en el horno a la temperatura de 1223 K en el transcurso de 3 horas y luego fueron oxidadas en un horno a temperatura de 1273 K en el aire junto con muestras no nitruradas por espacio de 25, 50, 75 y 100 horas. Con posterioridad se determinó el aumento de la masa por unidad de área de las muestras.

2.2.4 Microscopía óptica y análisis microdurométrico.
La microestructura de la capa difusiva durante la nitruración se estudió visualmente y se fotografió en el microscopio metalográfico NEOPHOT-2 de fabricación alemana con aumentos de 400X y 500X. La composición del reactivo utilizado para el ataque de las muestras para revelar la microestructura fue $FeCl_3$ – 10g, HNO_3–50 ml y H_2O–30 ml. El tiempo de ataque estuvo entre 40 y 200 s. La microdureza se midió en el microdurómetro PMT-3 de fabricación rusa con cargas de 20 y 30 g. La selección de la carga estuvo condicionada por las dimensiones de las capas estructurales componentes.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Resultados obtenidos.

Con el objetivo de seleccionar el régimen de nitruración se realizó la saturación con nitrógeno de la superficie de las muestras en el intervalo 973 – 1273 K durante 3 horas. Por cuanto en este caso era de esperar nitruración interna de segundo género se puede seguir el desarrollo del proceso por el cambio del período de la red de la solución sólida inicial,

vinculado con la salida de la misma de los elementos de aleación para la formación de nitruros.

A 973 K el proceso de saturación ocurre muy lentamente, en el roentguenograma de alta temperatura al final de tres horas de exposición se observa solamente unos reflejos débiles de los nitruros y un corrimiento no significativo de las líneas de la solución sólida. En el difractograma tomado luego del enfriamiento se ven líneas dobles de las soluciones sólidas inicial y empobrecida. Si se tiene en cuenta que los rayos X no penetran profundamente en el material, entonces podemos convencernos de la débil saturación de la superficie por el nitrógeno, el cual penetra a una profundidad no mayor de 8 micras.

A 1073 K en el roentguenograma de alta temperatura se ven líneas de nitruros y en el difractograma de la muestra nitrurada la intensidad de las líneas de la solución sólida empobrecida es mucho mayor que la inicial.
El proceso de nitruración de la aleación 1 ocurre suficientemente rápido sin cambios significativos en el aspecto del roentguenograma de alta temperatura. Ya luego de 7 minutos de nitruración se ven claramente los reflexiones 111 y 200 del nitruro Mo_2N y surgen los reflexiones 220 y 200 del nitruro Cr_2N (figura 2), las cuales se distinguen perfectamente luego de 20 minutos de iniciado el proceso. Hasta los 180 minutos no ocurre ningún otro cambio que indique el surgimiento de nuevas fases.

Durante la nitruración más prolongada luego de 3 horas en los roentguenogramas de alta temperatura aparecen reflexiones complementarias 311 del nitruro Mo_2N y 222 del Cr_2N. Con el aumento de la permanencia más claramente aparece el ensanchamiento de las reflexiones 220 del nitruro Cr_2N y 111 de la matriz y otras reflexiones de nitruros formados anteriormente que ya habían aparecido aumentan su intensidad.

En la aleación 2 el proceso de saturación transcurre también con muy alta velocidad. En este caso luego de 7 minutos de nitruración se ven las reflexiones 111 y 200 del nitruro Mo_2N y las reflexiones débiles 200 y 220 del nitruro Cr_2N se distinguen de forma precisa ya después de 20 minutos. Habiendo transcurridos 70 minutos de la nitruración la intensidad de las líneas 200 Cr_2N se reduce y junto a ella aparece la reflexión 111 del nitruro Fe_4N y la reflexión débil de la línea 200 del nitruro W_2N.

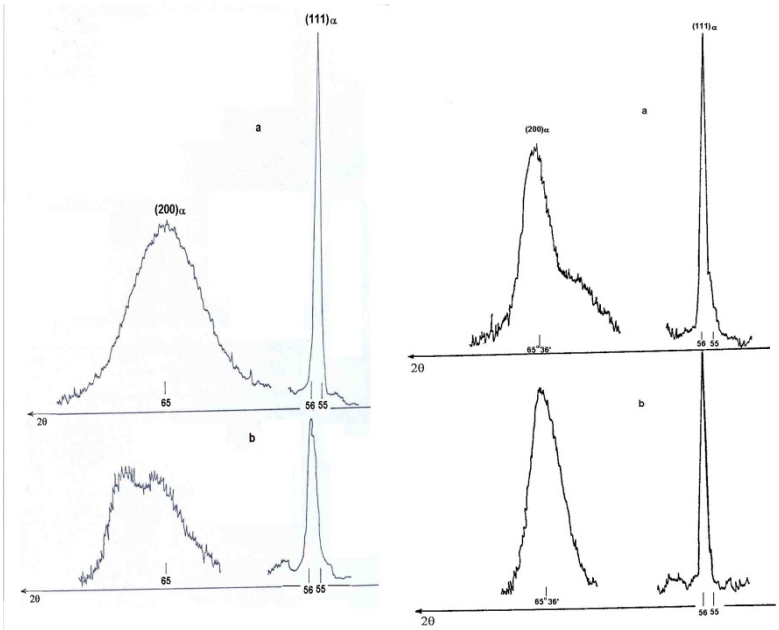


Figura 1. Líneas (111)α y (200)α de los difractogramas de las aleaciones 3 (izquierda) antes de la nitruración (a) y después de la nitruración a 923 K durante 3 horas (b) y 4 (derecha) luego de la nitruración durante 3 horas a 1073 K (a) y a1173 K (b)

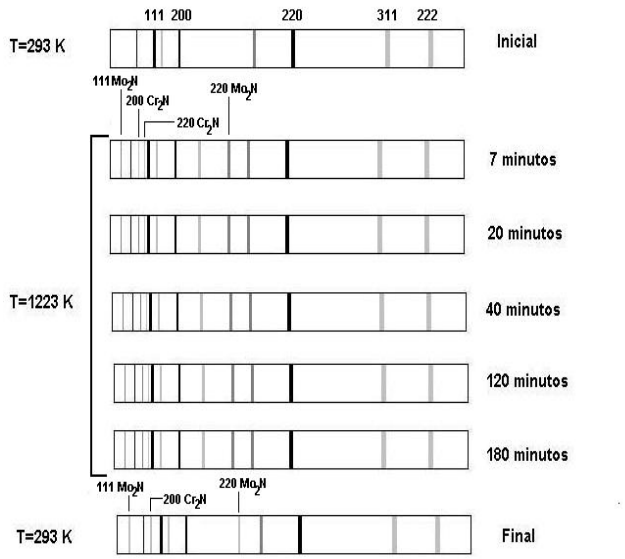


Figura 2. Representación esquemática de un roentguenograma de alta temperatura seriado obtenido durante la nitruración de la aleación 1 a 1223 K durante 3 horas.

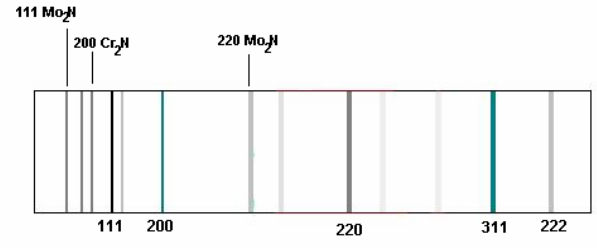


Figura 3. Representación esquemática del debaygrama obtenido luego del enfriamiento de la aleación 1 nitrurada a 1223 K durante 3 horas.

Las reflexiones dadas desaparecen transcurridos 130 minutos desde el inicio del proceso. Hasta los 180 minutos no se observan otros cambios en el aspecto del roentguenograma.

El estadio inicial de la nitruración de la aleación 3 no se diferencia del de las otras aleaciones. Luego de 7 minutos de nitruración se observan las reflexiones 111 y 200 del nitruro Mo_2N y luego de 110 minutos se distingue de forma precisa la reflexión 200 del nitruro Cr_2N, la cual débilmente ya había aparecido luego de 50 minutos y desaparece durante el enfriamiento. El aumento de la duración de la nitruración no conlleva a ningún nuevo cambio en el cuadro de difracción.

La presencia de reflexiones de los nitruros MoN y W_2N junto con las reflexiones 111 y 200 del nitruro Mo_2N luego de 7 minutos de nitruración constituyen los cambios más significativos en el proceso de saturación de la aleación 4 respecto a las precedentes. El ulterior aumento del tiempo de nitruración hasta 7 horas no cambia el aspecto del roentguenograma y solo luego de este tiempo desaparecen las líneas MoN y W_2N. En el cuadro final del roentguenograma seriado se fija solamente la línea Mo_2N.

La cinética de formación de las fases de nitruros de la aleación 5 es similar a la de la aleación 2. La secuencia de surgimiento de las líneas en el tiempo es casi la misma, pero en el caso de la aleación 5 su intensidad es notablemente mayor y ya en los últimos cuadros del roentguenograma seriado de alta temperatura y en el debaygrama tomado luego del enfriamiento casi para todas las líneas intensas se observan sus correspondientes reflexiones de la serie β.

El cambio del período de la red durante la nitruración se fijó en los roentguenogramas de alta temperatura. En la aleación 1 se registra la variación más significativa y en la aleación 4 la más débil.

Mediante el cálculo de los coeficientes de dilatación lineal de las aleaciones 1-4, obtenidos en los experimentos de dilatometría (tabla 2), fueron determinados los períodos de la red de estas aleaciones a la temperatura de nitruración (1223 K).

En la tabla 2 están representadas las diferencias entre los períodos de la red determinados a partir de los roentguenogramas de alta temperatura durante la nitruración y tomando en cuenta la dilatación térmica. Como se ve de la tabla 2 la mayor diferencia en los períodos de la red durante la nitruración se observa se obtiene en la aleación 1 y la menor en la 4. Estos resultados corresponden con la diferencia entre los valores de este parámetro antes y después de la nitruración.
En las fotos de las micro estructuras las zonas de nitruración interna se observan como zona de alto ataque (intenso), distribuidas, en lo fundamental, por las fronteras de los granos alejándose de la superficie de la muestra (figuras 4 y 5). Como se ve de las fotos a medida que nos acercamos a la superficie de

la muestra tales zonas se observan incluso en el interior de los granos y muy cerca de la superficie ellas forman prácticamente una red de nitruros. La extensión de la zona de nitruración interna se corresponde con el contenido de molibdeno en la aleación (ver figuras 4 y 5).

Como resultado de la nitruración y la segregación (precipitación) de los nitruros por las fronteras de los granos y el volumen de los mismos cercanos a la superficie se endurece la superficie de las muestras. La microdureza alcanza un valor máximo de 5868 MPa en la aleación 1 después de 9 horas de nitruración, 5347 MPa en la aleación 2 luego de 3 horas, 4514 MPa en la aleación 3 luego de 6 horas, 4514 MPa en la aleación 4 luego de 9 horas y 5045 MPa en la aleación 5 después de 9 horas.

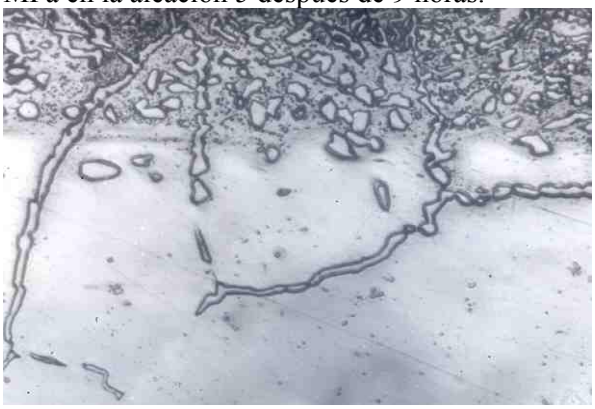


Figura 4. Microestructura de la aleación 1 luego de la nitruración a 1223 K durante 2 horas (X400).

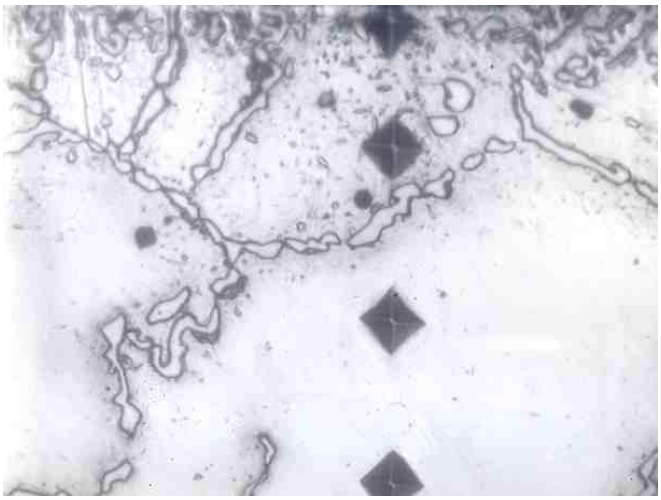


Figura 5. Microestructura de la aleación 1 luego de la nitruración a 1223 K durante 3 horas mostrando huellas de microdureza Vickers. (X 500).

El análisis durométrico mostró que la zona con microdureza superior a la inicial se extiende a una profundidad de 75 micras en las aleaciones 1,2 y 5 (vea las figura 6 y 7) y la zona de altos valores de la dureza a una profundidad de 40 micras en la aleación 1, a 16 micras en la aleación 2 y a 30 micras en la aleación 5 para los tiempos de nitruración señalados anteriormente.

Para las aleaciones 3 y 4 la profundidad de la zona con microdureza superior a la de partida es de 60 y 40 micras mientras que la zona de máxima dureza- 40 y 35 micras respectivamente (vea figuras 7 y 8).

Tabla 2. Período de la red de las aleaciones 1-5, determinado a partir de los roentguenogramas de alta temperatura y teniendo en cuenta la dilatación térmica.

Parámetro	*Aleación*				
	1	2	3	4	5
Período de la red antes de la nitruración a 293 K, A^0	3,629	3,604	3,629	3,609	3,614
Período de la red luego de 6 horas de nitruración a 293 K, A^0	3,588	3,577	3,608	3,602	3,578
Variación del período de la red, A^0	0,041	0,027	0,021	0,007	0,036
Coeficiente de dilatación lineal, 10^5 K^{-1}	1,2495	1,0342	1,2352	1,1909	-
Período de la red a 1223 K, A^0	3,671	3,639	3,671	3,649	--
Período de la red durante la nitruración a 1223 K, A^0	3,649	3,622	3,651	3,646	--
Variación del período de la red, A^0	0,022	0,017	0,020	0,003	--

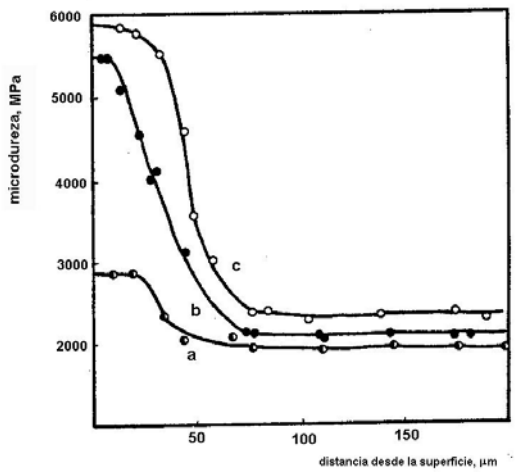


Figura 6. Distribución de la microdureza con la profundidad de la aleación 1 después de la nitruración a 1223 K durante 3h (a), 6h (b) y 9h (c).

En la aleación 1 con el aumento del tiempo de nitruración crece el valor máximo de la microdureza, pero la magnitud de la zona con microdureza superior a la inicial permanece sin cambios. (figura 6). Esto está relacionado con el hecho de que después de la formación de los nitruros, de forma principal el Mo_2N, la difusión del nitrógeno a la profundidad del metal a través de las fronteras de los granos resulta obstaculizada y la difusión del nitrógeno se realiza preponderantemente por el volumen de los mismos con la formación de nitruros en su interior. Como resultado de esto se observa la formación de una red compacta de nitruros en las zonas cercanas a la superficie de la muestra (figura 4).

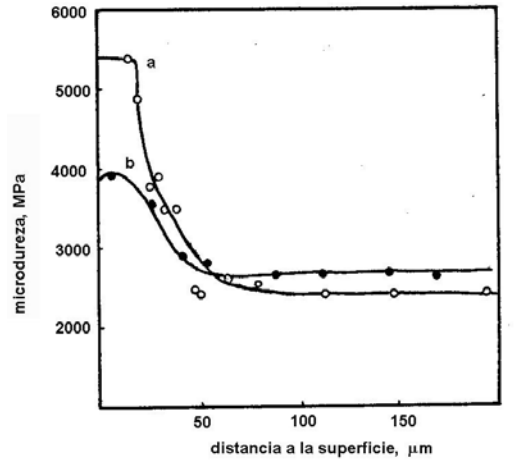


Figura 7. Perfil de microdureza luego de la nitruración a 1223 K durante 3 horas de la aleación 2(a) y aleación 3 (b).

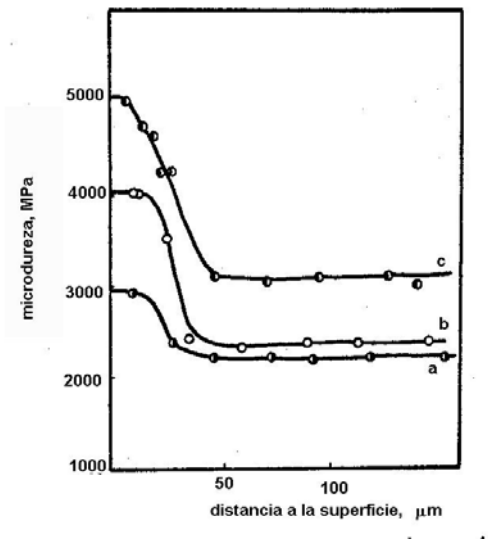


Figura 8. Perfil de microdureza luego de la nitruración de la aleación 4 a 1223 K durante 3 h (a), 6 h (b) y 9 h (c).

Por otra parte, en las aleaciones 4 y 5 el aumento del tiempo de nitruración conlleva al aumento del valor máximo valor de la microdureza de la zona con alta dureza y de la zona con microdureza superior a la inicial, o sea, que el efecto de bloqueo de los nitruros no es tan significativo y el nitrógeno penetra más allá con el posterior aumento de la microdureza (vea figuras 4 y 5).

El ensayo de desgaste mostró que para condiciones extremas del experimento (carga 20 N y velocidad de rotación de le esfera 1500 rpm) el efecto del tratamiento se nota sólo en aquellos casos cuando el espesor de la capa nitrurada (con microdureza elevada) supera las 40 micras (vea tabla 3). Para condiciones menos fuertes de ensayo (carga 15 N y velocidad de rotación 450 rpm) siempre se obtuvo elevada resistencia al desgaste como consecuencia de la nitruración previa (vea tabla 3).

Con D como el diámetro de la esfera la relación entre el diámetro de la huella (d) y su profundidad (h) es:

(4)

Con ayuda de la relación dada se determinó la profundidad de la huella y se vio que bajo las condiciones más severas de ensayo cuando la esfera

penetra a una profundidad mayor que el espesor de la capa nitrurada el efecto de endurecimiento no se pone de manifiesto. Solo bajo la condición cuando la profundidad de la huella es menor al espesor de la capa nitrurada, se alcanza a notar la elevación de la resistencia al desgaste de la aleación.

Los resultados de la determinación del aumento en la masa por unidad de área de las muestras se presentan en la tabla 4 de la cual se puede ver que en todos los casos la nitruración previa mejora la resistencia a la oxidación de estas aleaciones.

Tabla 3. Diámetro de la huella luego del ensayo de desgaste en distintas condiciones.

Aleación No.	*Diámetro de la huella, mm*				*Condiciones del ensayo*
	Inicial (no nitrurada)	*Luego de nitrurada a 1223 K durante*			
		3 horas	*6 horas*	*9 horas*	
1	1,73	1,64	1,55	1,41	Carga 20 N
2	1,75	1,73	--	--	velocidad de
3	1,75	1,72	1,49	--	rotación de la
4	1,58	1,56	1,54	1,55	esfera 1500
5	1,64	1,60	1,48	1,43	rpm
1	1,42	0,79	0,73	0,68	Carga 15 N
2	1,49	1,14	--	--	velocidad de
3	1,47	0,84	0,80	--	rotación de la
4	1,18	0,79	0.77	0,74	esfera 450
5	1,30	0,68	0,63	0,59	rpm

Tabla 4. Aumento de la masa por unidad de área (Δm/S) luego de la oxidación a 1273 K de las muestras de las aleaciones 1-4 en estado nitrurado y no nitrurado.

Aleación No.	*Estado*	*Δm/S, kg/m^2 luego de la oxidación a 1273 K durante:*			
		25 horas	*50 horas*	*75 horas*	*100 horas*
1	No nitrurada	$1{,}339.10^{-2}$	--	$1{,}770.10^{-2}$	$2{,}025.10^{-2}$
	Nitrurada	$0{,}743.10^{-2}$	--	$0{,}189.10^{-2}$	$1{,}883.10^{-2}$
2	No nitrurada	$1{,}776.10^{-2}$	$32{,}94.10^{-2}$	$1{,}897.10^{-2}$	--
	Nitrurada	$1{,}118.10^{-2}$	$8{,}829.10^{-2}$	$0{,}721.10^{-2}$	--
3	No nitrurada	$1{,}130.10^{-2}$	$10{,}20.10^{-2}$	--	$16{,}79.10^{-2}$
	Nitrurada	$0{,}060.10^{-2}$	$3{,}199.10^{-2}$	--	$4{,}086.10^{-2}$
4	No nitrurada	$11{,}33.10^{-2}$	$10{,}60.10^{-2}$	$19{,}39.10^{-2}$	$10{,}81.10^{-2}$
	Nitrurada	$0{,}194.10^{-2}$	$1{,}76.10^{-2}$	$1{,}454.10^{-2}$	$3{,}602.10^{-2}$

3.3. Análisis de los resultados

En base a los resultados anteriormente descritos se puede proponer el siguiente mecanismo para la nitruración de las aleaciones investigadas. A la temperatura de nitruración el nitrógeno difunde hacia el interior del metal preponderantemente por las fronteras de los granos. En estos lugares los elementos formadores de nitruros, que entran en la composición de la aleación en calidad de elementos aleantes, forman los nitruros que se localizan precisamente en las fronteras de los granos.

Al mismo tiempo, aunque más lentamente, el nitrógeno comienza a difundir hacia la profundidad de la aleación por el volumen de los granos. Como consecuencia de esto, cerca de la superficie de la aleación se forma una red compacta de nitruros. La salida de los elementos de aleación de la solución sólida durante la formación de los nitruros conlleva

al empobrecimiento de la misma y a la disminución del período de la red de la misma.

Durante la nitruración, de todos los elementos el molibdeno juega el papel más activo. Esto se evidencia en la presencia de reflexiones de Mo_2N en los roentguenogramas de alta temperatura en los estadios iniciales del proceso, la mayor variación del período de la red y la mayor zona de nitruración interna observada en las aleaciones con mayor contenido de molibdeno.

El aumento de la resistencia a la oxidación se explica por dos factores. Los datos experimentales de la difusión (energía de activación, coeficiente de difusión) en monocristales y policristales de níquel [7,8] muestran que la difusión por la frontera de los granos de los cationes del metal juega un importante papel durante la oxidación, o sea, los cationes del metal difunden preponderantemente por las fronteras de los granos. En este caso como resultado de la nitruración en las fronteras de los granos se segregaron (o precipitaron) los nitruros (principalmente el Mo_2N) los cuales dificultan la difusión. Por otra parte, durante la oxidación de las aleaciones de níquel-cromo, el molibdeno ante todo es el responsable de la aceleración de este proceso [9,10,11]. Cuando este molibdeno resulta ligado en los nitruros formados en las capas superficiales entonces no participa en el proceso de oxidación.

De esta forma, incluso en el caso cuando como resultado de la nitruración no se forma una capa compacta de nitruros sino sólo una zona de nitruración interna, la operación de nitrurar es completamente racional no solo desde el punto de vista de elevación de las propiedades de resistencia de la superficie sino también para el mejoramiento de la resistencia a la oxidación de la aleación.

4. CONCLUSIONES

1) El proceso de nitruración de las aleaciones ocurre debido la difusión del nitrógeno hacia la profundidad del metal preponderantemente por las fronteras de los granos. Los elementos formadores de nitruros (Mo, W, Cr, Fe) forman los nitruros, localizados precisamente en las fronteras de los granos. Simultáneamente el nitrógeno difunde por el volumen de los granos con más baja velocidad, como consecuencia de lo cual, cerca de la superficie se forma una red compacta de nitruros. La salida de los elementos de aleación de la solución sólida para la formación de los nitruros conlleva a la disminución del período de la red de la solución sólida.

2) Durante la nitruración, de todos los elementos aleantes, el molibdeno juega el papel más activo. En los estadios iniciales de la nitruración de todas las aleaciones se forma el nitruro Mo_2N, el cual se conserva en las capas superficiales incluso durante el enfriamiento.

3) Como resultado de la nitruración y con la formación de los nitruros en las fronteras de los granos y las zonas aledañas a la superficie se observa el endurecimiento de las superficies de las muestras, lo que quedó establecido por el aumento de su dureza y resistencia al desgaste.

4) La resistencia a la oxidación de las aleaciones investigadas mejora luego de la nitruración, lo cual está condicionado por la obstaculización de la difusión de los cationes de níquel a través de las fronteras de los granos, por los nitruros de molibdeno y el enlace del molibdeno en los mismos, como consecuencia de lo cual este último no participa en el proceso de oxidación.

5. AGRADECIMIENTOS.

A la cátedra de Física de los Metales del Instituto Politécnico de Kiev, en Ucrania, a su Director el Dr. Alexei V. Belotsky y a todos sus colaboradores por las facilidades brindadas para la realización del trabajo.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Fromm E., Gebhardt E. *Gases y carbono en los metales.* Moscú. Ed. Metalurgia, 1980, 712 p. (en ruso).

[2] Lajtin Yu. M., Kogan Ya. D. Nitruración interna en los metales y aleaciones. *Metallovedenie y termicheskaya obrabotka metallov,* 1978, No 8, 59-64.

[3] Kiparisov. S.S., Levinsky Yu. V. *Oxidación y nitruración interna de las aleaciones*. Moscú. Ed. Metalurgia, 1972, 160 p.

[4]Sternkopf J. Einfluss von Hochtemperaturemaillierung und Badnitrierung auf das Dauerfest-tigkeits- und

Zeitstandverhalten der warmfesten Schmiedelegierungen ЭИ 612 Und ЭИ 617. *Maschinenbautechnik,* 1968, 17,No 10, 529-533.

[5] Amirjanova T.V., Vinnitsky A.P., Gertsriken D.S. Tychkevich V.M. Falchenko V.M. Influencia de la nitruración en la estructura y propiedades mecánicas de la aleación en base níquel y cromo. *Zachita Metallov,* 1981, 17, No 1, 114-117.

[6] Belotsky A.V., Mojor A.V., Permiakov B.G. Roentguenografía de alta temperatura de la nitruración del hierro Armco. *Izvestia VUZOV Chernaya metalurgia*, 1966, No 5, 147-151.

[7] Atkinson A., Taylor R.I. The self difusión of Ni in NiO and its relevante to the oxidation of Ni. *J. Mater. Sci.,* 1978, 13, No 2, 427-437.

[8] Gulbransen E.A., Andrew K.F. High temperatura oxidation of high purity níckel between 750^0 and 1050^0C. *J. Electrochem. Soc.,* 1957, 104, No 7, 451-454.

[9] Elliot P., Hampton A.F. The influence of ternary additions of W, Mo, Ti, Ta and Nb on the isothermal and cyclic oxidation of Ni-10Cr alloy. *Oxidation of Metals*, 1980, 14, No 5, 449-468.

[10] Rathenau G.W., Meijering J.L. Rapid oxidation of metals and alloys in the presence of MoO_3. *Metallurgia,* 1950, 42, No 251, 167-172.

[11] Hernández A., Shmatko O.A. Influencia de la proporción relativa de Mo y W en la cinética de oxidación de las aleaciones del sistema Ni-15Cr-5Fe-Mo-W. Anuario Científico Universidad de Cienfuegos 2002. Sección de Ciencias Técnicas.