

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

Facultad de Ingeniería

Tesis

**CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y ELECTROQUÍMICA
DE ACERO INOX 316 TRATADO MEDIANTE
IMPLANTACIÓN IÓNICA**

Para obtener el título de:
Ingeniero Mecánico

Presenta
Rafael Medina García

CENISA, UNAM

Director de Tesis: Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos

2012

A mis padres, quienes me enseñaron que la mejor herencia es una buena educación.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería, por abrirme un sin número de puertas.

Al Centro de Investigación en Superficies y Acabados, CENISA, de la UNAM por permitirme formar parte de su equipo de trabajo.

Al Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos, por su gran labor como profesor. Por ser guía y tutor de este proyecto de titulación. Por su disposición y gran apoyo.

Al Dr. Arturo Barba Pingarrón, por orientarme y aconsejarme oportunamente. Por su apoyo en el grupo de trabajo. Por su humor y jovialidad de siempre.

Al Dr. Jorge Rickards Campbell, por su invaluable apoyo en el Instituto de Física. Por permitirnos usar el acelerador Pelletron y su orientación en la materia. Por ser parte del comité de revisión de este trabajo.

Al Dr. Bernardo Hernández Morales, por su concienzuda revisión del trabajo presentado en esta tesis.

A la M. en C. Rebeca Trejo Luna, por su apoyo y compañía en las muchas horas que duraron los experimentos en el acelerador de partículas.

A Karim López, por la operación del acelerador Pelletron para este proyecto. Por su calidez y buena compañía durante los experimentos de implantación.

A todas las demás personas que ayudaron a la realización de este trabajo. Por su disposición y amabilidad que no tiene límites. Porque siga siendo así...

Índice.

Objetivos.....	1
Definición del problema.....	1
Hipótesis	1
Introducción.....	2
1. ANTECEDENTES.....	4
1.1 Implantación iónica.....	4
1.1.1. Aceleradores de partículas.....	7
1.1.1.1 Historia.....	7
1.1.1.2. Tipos.....	8
1.1.1.3. Principio de operación.....	10
1.1.2. Peletrón 3.6 [MeV].....	10
1.1.2.1 Descripción.....	11
1.2 Acero Inoxidable.....	13
1.2.1 Historia.....	13
1.2.2. El Acero.....	14
1.2.3 Fases y Propiedades.....	15
1.2.4 Austenita.....	16
1.2.5 Acero Inoxidable.....	17
1.2.5.1 Propiedades físicas y mecánicas de los aceros austeníticos.....	18
1.3 Corrosión.....	19
1.3.1. Definición.....	19
1.3.2. Medidas de prevención de la corrosión.....	19
1.3.3. Reacciones electroquímicas.....	20
1.3.4. Medición y estimación de la rapidez de corrosión.....	21
1.4 Técnicas electroquímicas.....	22
1.4.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	22
1.4.2. Voltamperometría Cíclica (CV).....	24

Índice.

1.5	Técnicas de caracterización	25
1.5.1.	Microscopía electronica de barrido (SEM).....	25
1.5.1.1.	Principio de operación	26
1.5.2.	Difracción de rayos X (XRD).....	26
1.5.2.1.	Principio de operación	27
1.5.2.2.	Ley de Bragg	28
1.5.3.	Microdureza.	29
1.5.3.1.	Dureza Vickers	30
1.5.3.2.	Microdureza Vickers.....	30
1.5.4.1	Tribología	31
1.5.4.1.	Desgaste	32
2.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
2.1	Composición química	35
2.2	Microestructura	36
2.2.1.	Metalografía.....	36
2.2.2.	Ataque químico	36
2.2.4	SEM	38
2.3	Mecánica superficial	38
2.3.1	Microdureza	38
2.3.2	Tribología (desgaste)	39
2.4	Mediciones electroquímicas	44
2.4.1.	Celda electroquímica	44
2.4.2.	Electrolito	45
2.4.3.	Electrodos	45
2.4.4.	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	46
2.4.5.	Voltamperometría cíclica	46

Índice.

2.5	Implantación iónica	47
2.5.1.	Preparación de la muestra	47
2.5.2.	Simulación.....	47
2.5.3	Condiciones de implantación.....	48
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	50
3.1	Composición química	50
3.1.1.	Espectroscopia de energía por dispersión (EDS).....	50
3.1.2.	Escaneo lineal en EDS.....	53
3.2	Microestructura	55
3.2.1.	Metalografía.....	55
3.2.2.	Fases.....	55
3.2.3.	SEM	57
3.2.2.	Rayos X	58
3.3	Mecánica superficial	60
2.3.1	Microdureza	60
2.3.2	Tribología (desgaste)	61
3.4	Mediciones electroquímicas	68
3.4.4.	Voltamperometría cíclica	68
2.4.5	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	71
4.	CONCLUSIONES	77

Objetivos

Los objetivos de este trabajo de investigación son los siguientes:

- Aplicar la técnica de implantación iónica variando la dosis sobre placas de acero inoxidable AISI 316.
- Medir las propiedades mecánicas de dureza y resistencia al desgaste en muestras con y sin implantación iónica.
- Medir las propiedades electroquímicas, específicamente la resistencia a la corrosión en muestras con y sin implantación iónica.
- Realiza la caracterización superficial del material implantado por medio de pruebas de XRD, microscopía electrónica de barrido y ensayos de desgaste.

Definición del problema

El acero inoxidable ha sido ampliamente utilizado en áreas donde se requiere una buena resistencia a la corrosión, a veces esto aunado al requerimiento de buenas prestaciones mecánicas; dadas estas condiciones se buscan alternativas para endurecer y proteger la superficie de trabajo.

La implantación iónica ofrece la posibilidad de mejorar dichas propiedades en la superficie del material, de tal forma que aumente las prestaciones tanto mecánicas como electroquímicas y con este cambio superficial el material pueda ser utilizado en aplicaciones extremas de desgaste mecánico y electroquímico. Lo anterior ofrecerá la oportunidad de sustituir los materiales caros por una alternativa prometedora como son los materiales implantados iónicamente que mejorarán las prestaciones y servicios actuales aumentando la vida útil de las herramientas y utensilios.

Hipótesis

Al aplicar la técnica de modificación superficial de implantación iónica sobre acero inoxidable AISI 316, se mejorarán las propiedades mecánicas en la superficie del material tales como la dureza y la resistencia al desgaste, así como también se mejorarán las propiedades electroquímicas, específicamente la resistencia a la corrosión, la cual deberá ser mejor para todas las dosis de implantación con respecto al acero inoxidable sin implantación iónica. Lo anterior se presentará debido a cambios microestructurales del material, que formarán fases más duras en todo el material.

Introducción.

Introducción

Todo lo que rodea el entorno es materia y como tal es susceptible de ser estudiada por la ciencia de los materiales; el desarrollo de nuevos materiales y la modificación de los que ya existen ha sido vital en el desarrollo tecnológico del ser humano desde la prehistoria, en el momento en que se dio cuenta que podía utilizar los materiales que le proveía la naturaleza y que podía modificarlos y adecuarlos a sus necesidades. El desarrollo de las sociedades está asociado con los adelantos y dominio de los materiales, así las primeras sociedades que utilizaron los metales triunfaron sobre aquellas que dependían de la piedra; aquellos que dominaron el hierro triunfaron sobre los usaron el cobre. La aparición del acero permitió la revolución industrial y todos sus adelantos; las condiciones de vida mejoraron notablemente a partir de ese momento. Una nueva era se inició y los materiales tomaron cada vez más fuerza, siendo una de las ciencias más desarrolladas durante el siglo pasado y que abrieron más campo de aplicación, pero conforme se fueron desarrollando la ciencia y tecnología, las necesidades de encontrar materiales capaces de trabajar en condiciones cada vez más extremas y agresivas, tales como en condiciones de alto desgaste, corrosión extrema y fatiga, han hecho que a principio de la década de los 80's se haya desarrollado toda una serie de técnicas de modificación superficial encaminadas, junto con otras técnicas de materiales, a obtener nuevas propiedades o características específicas en la superficie de los materiales sobre los que se aplican; estas propiedades son diferentes a las del material base y en algunas ocasiones resulta imposible obtenerlas en el sustrato mediante la aplicación de técnicas convencionales.

Dentro de las técnicas anteriores de modificación superficial sobresale la **implantación iónica**, que consiste básicamente en la aceleración y proyección de iones de un material sobre la superficie de otro material; gracias a la energía cinética del ion, éste penetra en la red cristalina produciendo una alteración en la zona donde se deposita el ion proyectado. Esta alteración superficial impacta directamente en el comportamiento mecánico de la superficie, así como en sus propiedades químicas; igualmente se ven modificadas las propiedades eléctricas, ópticas e incluso las propiedades magnéticas de los materiales que se someten a este procedimiento de modificación. En cuanto a las propiedades químicas, las superficies sometidas a la implantación iónica pueden desarrollar una serie de mecanismos protectores que pueden prolongar la vida en servicio de los materiales metálicos frente a condiciones de corrosión electroquímica así como la corrosión originada por altas temperaturas. Esta protección es proporcionada por la modificación en las propiedades superficiales del sustrato, afectando la adherencia de los óxidos a la superficie; también se pueden mejorar aún más estas propiedades, ya que este proceso también puede formar capas pasivas sobre la superficie, con lo cual el sustrato queda protegido contra la acción corrosiva del entorno.

Al ser una técnica de vanguardia, tiene sus nichos de aplicación concretos, tal como la utilería y herramientas de trabajo en frío a temperaturas inferiores a los 500°C, en cuchillería y herramientas de corte, en dados de forja y extrusión, y otras aplicaciones; sin embargo, como es una técnica que ha demostrado su efectividad, se siguen buscando nuevos nichos de aplicación y uno muy atractivo, fuente de inspiración para este proyecto, resulta ser en el área biomédica, específicamente en implantes quirúrgicos de acero inoxidable, ya que se pueden mejorar las propiedades mecánicas de resistencia al desgaste para las condiciones de servicio, así como las propiedades electroquímicas referentes a la resistencia a la corrosión, con lo que se podría pensar en usar implantes de acero inoxidable en lugar de los de titanio comúnmente utilizados cuando el peso de los primeros no es un factor limitante, ya que los de acero resultarían ser mucho más económicos que los segundos, y las prestaciones en cuanto a corrosión tal vez lleguen a ser comparables. También el instrumental quirúrgico podría tratarse mediante esta técnica para mejorar las propiedades de aquellas herramientas que lo requieran.

Introducción.

Existen otros campos, también en desarrollo, en los cuales resulta atractiva esta técnica de modificación superficial, tales como la nanotecnología y la micromecánica o micromanufactura, ya que la implantación iónica resulta ser una técnica muy precisa, controlable y localizada, así como con alta reproducibilidad; estas cualidades la hacen atractiva para tratamientos superficiales en áreas pequeñas de mecanismos aplicados a la miniaturización de los dispositivos, como son los microengranes, donde se podría aplicar de forma local sobre los dientes, o bien sobre toda la pieza; también es aplicable a otros instrumentos que requieran tratamientos altamente localizados y que pueden llegar a ser muy pequeños como para someterlos a otros procedimientos convencionales.¹

A continuación, en la figura 0.1, se muestran algunos ejemplos donde la aplicación de la implantación iónica es ideal.

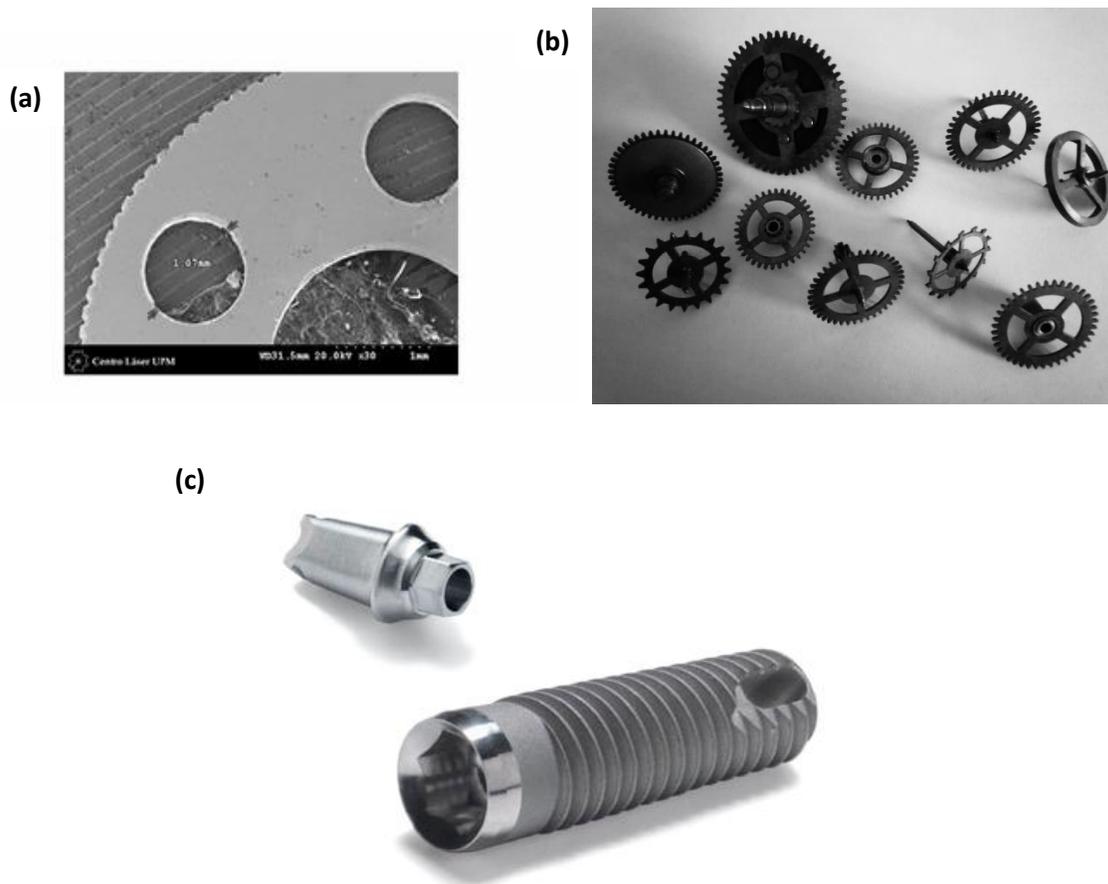


Figura 0.1. (a) Microreductor de acero inoxidable AISI 316L; (b) pequeños engranes; (c) implante quirúrgico dental.¹

¹ <http://www.micromanufacturing.net/aplicaciones/laser/2> (Septiembre, 2012.)

1. ANTECEDENTES

1.1 Implantación iónica

La implantación iónica pertenece a una serie de técnicas que utilizan el principio de aceleración electrónica mediante la aplicación de diferencias de potencial entre una fuente de iones y un material contra el cual se aceleran los iones [1].

Según la cantidad de energía en la partícula, la cual es función directa de la aceleración de dicha partícula, se obtendrán diferentes resultados; si se utiliza un rango de energía pequeña, del orden de 10 [V], entonces la velocidad de los iones es igualmente pequeña por lo cual se puede crear un recubrimiento superficial al acumularse regularmente los iones sobre el sustrato; ejemplos de este proceso son los cobrizados, que se pueden realizar utilizando una batería de 9 V como fuente de energía. Al aumentar la diferencia de potencial a un orden de 500 V, se tiene una velocidad mayor de los iones los cuales impactan la superficie del sustrato con una fuerza mayor generando el fenómeno conocido como '*sputtering*' o erosión iónica; este fenómeno causa una erosión o pulverización de las primeras capas atómicas al ser estos arrancados durante la colisión de los iones acelerados, y según la energía y otros factores, pueden estos quedarse anclados en el sustrato o pueden también penetrar la superficie o incluso rebotar en ella. Este proceso es útil para la limpieza de superficies, así como para pulverizar materiales que serán usados para recubrimientos [1].

Finalmente, si se aumenta aún más la energía en las terminales y se logra una diferencia de potencial del orden de los 100,000 V, entonces la energía será muy grande, por lo tanto, las velocidades de las partículas son mucho más altas, razón por la cual éstas pueden atravesar muchas capas atómicas de la superficie y alojarse en el interior del sustrato a una profundidad que depende de la energía del ion llegando a alcanzar el orden de micras como se ilustra en la Fig. 1.1 [1].

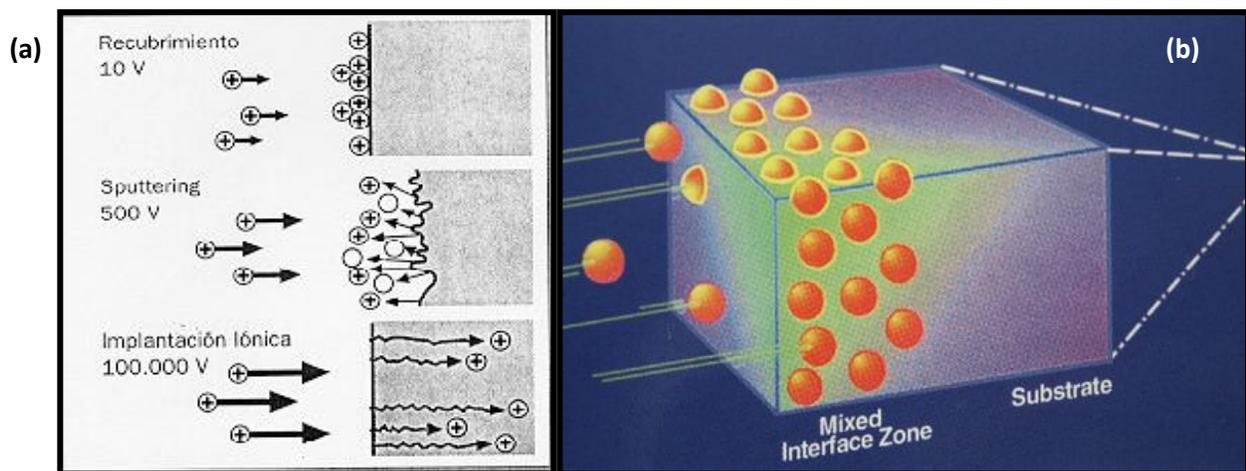


Figura 1.1. (a) Escalas de energía según la técnica de deposición y (b) Esquema del proceso de Implantación Iónica. [1]

La implantación iónica es considerada como un tratamiento avanzado de superficie basado en el bombardeo iónico. Los iones son átomos o moléculas que no son neutras, es decir, han sido cargadas eléctricamente mediante la ganancia o pérdida de electrones (a este fenómeno se le denomina ionización).

Antecedentes

Los iones que tienen mayor número de electrones que protones tienen una carga neta negativa y reciben el nombre de aniones, mientras que aquellos en los que la carga neta es positiva, debido a la presencia de más protones que electrones, reciben el nombre de cationes.

Gracias a la carga eléctrica neta es que un ion puede ser acelerado mediante un campo eléctrico y se pueden separar por masas atómicas y focalizar mediante campos magnéticos.

La implantación iónica es una técnica que se encuentra actualmente en desarrollo e investigación y que ofrece muchos nichos de aplicación además de los ya muy conocidos 'dopajes' en áreas electrónicas.

Algunas de las aplicaciones y ventajas en el área de manufactura y los materiales metálicos que se han dado más recientemente a este proceso de mejora superficial son por ejemplo: [1]

- Punzones, troqueles, matrices, útiles de estampación y deformación, así como utensilios para el conformado de tubos. Soluciona problemas de fricción y aumenta la vida de éstos hasta en un rango de 4 a 8 veces, generando ganancias al ahorrar repuestos.
- Cuchillas y navajas en la industria del papel. Mejora la dureza del filo en los bordes de corte, aumentando la vida útil de estos instrumentos de 3 a 10 veces.
- Cuchillas, rodillos, extrusores y otros útiles en la industria alimentaria. Mejora la resistencia a problemas combinados de desgaste y ataque químico.
- Moldes de inyección de plástico. Aumento de la vida útil de hasta 4 veces mediante la implantación de Cromo para problemas de desgaste y corrosión, o aumento hasta 9 veces en el caso de la implantación de Nitrógeno para el desgaste por inyección de plásticos cargados.
- Prótesis de cadera y rodillas, así como otros implantes y materiales quirúrgicos. Aumento en la vida útil de más de 10 años en prótesis de aleación Ti6Al4V.
- Herramientas para fabricación de envases metálicos. Aumento de hasta 5 veces mediante la implantación de nitrógeno en troqueles, matrices y punzones.

Estos son sólo algunos de los campos de aplicación que se le han dado a esta técnica de mejora superficial, sin que esto signifique que sean las únicas aplicaciones que se puedan generar para este proceso. Gracias a muchos factores, la implantación iónica es uno de los nuevos *Tratamientos Avanzados de Superficie* [1] que están revolucionando la industria moderna. En términos generales la implantación es, en algunos casos, la mejor elección para problemas de desgaste adhesivo o abrasivo no muy severo, o para problemas determinados de corrosión, sobre todo cuando la pieza a tratar no admite recubrimientos o tratamientos térmicos de alta temperatura. Los recubrimientos por PVD (*Physical Vapor Deposition*) son la mejor alternativa cuando las limitaciones anteriores no existen o cuando el desgaste es más considerable, así como los procesos CVD (*Chemical Vapor Deposition*) se reservan para desgastes muy severos, cavidades interiores y piezas que admiten tratamientos a altas temperaturas.

No obstante lo anterior, hay que tener bien claro que los tratamientos avanzados, entre ellos la implantación iónica, no son alternativas que puedan competir en costos contra los procedimientos tradicionales de mejora superficial (recubrimientos, carbonatación, nitruración, temple, etc). Si el tratamiento convencional es suficiente para un problema y no hay otras razones que ameriten la aplicación de una técnica distinta, no tiene sentido sustituir dicho tratamiento por otro avanzado.

Antecedentes

Es bueno mencionar que el bombardeo iónico obedece a mecanismos similares tanto si se realiza sobre sustratos metálicos, así como sobre recubrimientos de carácter metálico y hasta cerámicos; también se puede implantar favorablemente sobre materiales previamente tratados térmica o termoquímicamente.

Como en todos los procedimientos de manufactura y modificación de materiales es bueno decir que cada uno tiene sus ventajas y desventajas, según sea la aplicación que se le tenga destinado al procedimiento, así, a continuación se enlista en términos generales las ventajas y desventajas derivadas de la aplicación de este proceso sobre los materiales. [1]

Ventajas	Desventajas/limitaciones.
No produce cambio alguno en las dimensiones de la pieza (no es un recubrimiento).	Técnica de alto vacío. Alta inversión en equipos y mantenimientos. Tiempo muerto de carga y descarga y limitación de volumen a la cámara de implantación.
Aumento de la vida útil (3-10 veces) en componentes críticos de procesos industriales.	Producción en línea. El tratamiento es secuencial.
Tratamiento de baja temperatura. Se aplica por debajo de los 150°C, por lo que no hay deformación por dilatación térmica.	Geometría de la pieza. Limitado a geometrías simples, ya que las superficies ocultas como huecos, y lugares donde el haz no llega o es rasante, no se beneficiarán de la implantación.
No produce cambios significativos en el acabado superficial inicial. Respeta pulidos y texturas.	Rango para problemas de temperatura de media a baja. Si la superficie tratada sobrepasa los 400-500 °C, el tratamiento deja de ser eficaz.
No hay problemas de desprendimiento. Hay una transición gradual entre la zona tratada y el sustrato original.	No es adecuado para problemas severos de corrosión o desgaste.
Puede aplicarse sobre otros tratamientos (nitruración convencional, cromo duro, etc.) mejorando los resultados.	No admite maquinados (rectificados) posteriores a la implantación.
Es extremadamente controlable. Los parámetros son manejables y los resultados repetibles.	La profundidad del tratamiento. Esta es muy reducida en comparación con otros métodos de modificación.
Limitaciones selectivas. Se pueden proteger fácilmente mediante enmascarados las partes de la pieza que no se deseen tratar.	Energía. Los rangos de diferencia de potencial para la aceleración son muy grandes.
Versatilidad. Existe un gran número de posibilidades en combinaciones ion-sustrato, así como de los propios parámetros del proceso.	Equipo especializado. Se requiere equipo de componentes de alto grado de complejidad técnica (aceleradores, fuentes de iones, óptica magnética, bombas de vacío, etc.)
Medioambientalmente limpia. No genera desperdicios ni contamina durante el proceso.	

Tabla 1.1. Ventajas y desventajas generales del proceso de Implantación Iónica. [1]

Antecedentes

Siempre, para la aplicación de un procedimiento de manufactura o mejora de materiales, deben tomarse en cuenta las ventajas y desventajas del procedimiento que se desea implementar, de forma que se cumplan los requerimientos del producto que se piense procesar, cualquiera que sea la finalidad de éste.

1.1.1. Aceleradores de partículas

Un acelerador de partículas, como su nombre lo dice, es un dispositivo capaz de acelerar partículas mediante campos electromagnéticos hasta que estas alcancen velocidades muy elevadas, con el propósito de colisionarlas contra un objetivo (sustrato). Para que las partículas sean aceleradas, estas deben poseer carga eléctrica para que los campos eléctricos y magnéticos surtan efecto sobre las partículas. Principalmente se utilizan iones, tanto positivos como negativos.

1.1.1.1 Historia

Desde el descubrimiento de la radiación en el (año de 1896) por el físico francés Henri Becquerel se ha utilizado ésta de muchas y diferentes maneras. La radiactividad es un fenómeno que consiste en la propiedad que tienen algunos materiales de emitir energía espontáneamente, tales como el *Torio*, *Radio* y *Polonio*. Esta energía procede de la emisión de fotones y partículas subatómicas por parte de estos materiales. [2]

La radiación desde entonces fue utilizada para construir el modelo nuclear de los átomos, gracias a científicos tales como Ernest Rutherford, quien en 1911 diseñó un experimento para proyectar partículas alfa procedentes de una fuente de Radio contra una delgada capa transparente de oro. Durante dicho experimento encontró que el haz incidente de rayos alfa presentaba una ligera desviación respecto a al ángulo de incidencia, sin embargo se encontró que algunas partículas alfa (una de cada diez mil) era rebotada en ángulos grandes. Esta irregularidad fue la que desencadenó en la suposición de que la mayor parte de la masa del oro se encontraba en pequeños volúmenes distanciados enormemente, a cada uno de los cuales se les denominó núcleo atómico. De ahí que una de cada diez mil partículas alfa chocara con estos núcleos y rebotaran en direcciones aleatorias formando grandes ángulos con respecto al haz incidente. Este efecto culminó con la formulación de un nuevo modelo atómico, denominado Modelo de Rutherford, el cual sustituyó al predominante de aquel entonces que era el modelo de Thompson o de 'pudín de pasas', propuesto en 1907, y el cual decía que los electrones se encontraban distribuidos uniformemente en una nube de carga positiva. Gracias a Rutherford y su nuevo modelo el concepto de la estructura atómica evolucionó a una idea más cercana a lo que se conoce hoy en día. El nuevo modelo atómico de Rutherford establece que el átomo se encuentra formado por dos partes, una es la "corteza" que concentra la carga negativa, y es ahí donde se encuentran girando los electrones a gran velocidad alrededor de la otra parte, que correspondía a un "núcleo" la cual es portador de la carga positiva y da más del 99.9% de la masa del átomo; lo anterior explica satisfactoriamente el hecho experimental de que algunas partículas α sean dispersadas en ángulos grandes y en diferentes direcciones cuando estas chocan contra los núcleos atómicos [3].

El estudio del núcleo atómico, tanto en el ámbito teórico como en el experimental, dio origen a una nueva rama de la ciencia denominada *Física Nuclear* en cuyos inicios el estudio experimental se realizó a través de las colisiones de los núcleos con proyectiles obtenidos de forma natural mediante fuentes radiactivas, sin embargo, estas fuentes tienen ciertas limitantes ya que por lo general son poco intensas y los experimentos eran largos y tediosos; otras limitaciones considerables son el hecho de que la energía no se podía variar adecuadamente ni seleccionar el tipo de proyectil, así como los riesgos a la salud que las fuentes radiactivas representan desde que se descubrieron los efectos negativos que sobre ésta tenía. A pesar de las

Antecedentes

limitaciones se lograron importantes resultados tales como el descubrimiento del núcleo atómico y el descubrimiento del neutrón. Pese a lo anterior se lograron observar las primeras reacciones o transmutaciones nucleares en las cuales intervino el hombre parcialmente y se determinaron algunos radios nucleares, entre otros logros.

Dadas las limitaciones citadas y las demandas cada vez mayores de proyectiles con mayor energía y mayor control se buscaron nuevas alternativas en la generación de proyectiles de todo tipo (como protones, neutrones, deuterones, alfas, etc.) así como de la aceleración y control de la energía y flujo de los haces de partículas obtenidos: estos instrumentos recibieron el nombre de *aceleradores de partículas* [6].

La satisfacción de construir el primer acelerador de partículas para bombardear núcleos y producir la primera reacción nuclear o transmutación nuclear controlada totalmente por el hombre provocó una carrera para lograr este objetivo entre algunos de los científicos de la primera década de este siglo. Esta carrera duró 20 años y los ganadores fueron los ingleses Cockcroft y Walton, quienes en el año de 1932, fueron los primeros en construir el primer acelerador de iones positivos, con el que generaron un haz de protones de bajas energías y lo usaron para bombardear isótopos de litio. Esta fue la primera transmutación nuclear realizada por el hombre, con lo cual se otorgó el premio Nobel de Física en 1933 a los dos científicos ingleses, que con dicho experimento, mostraron que el sueño alquimista de la Edad Media de convertir un elemento en otro no solamente era posible, sino que se realizó por primera vez [2,6].

1.1.1.2. Tipos

Después de la construcción del primer acelerador, en la misma década se inventaron otros tipos de aceleradores tales como el Ciclotrón, los aceleradores lineales y el tipo Van de Graff los cuales buscaban alcanzar mayores rangos de energía, así como versatilidad con las partículas aceleradas. Actualmente se trabaja en megaproyectos para la construcción de aceleradores de dimensiones colosales tales como el FermiLab o el LHC (*Large Hadron Collider*) en el CERN (Suiza-Francia) [2].

Los parámetros más importantes que caracterizan a un acelerador son: el tipo de partículas que pueden acelerar, el flujo de estas partículas que pueden acelerar, así como el rango de energía cinética en el que pueden operar [6].

El número de partículas que acelera uno de estos equipos es relativamente fácil de medir, ya que el haz de partículas genera una corriente eléctrica y su intensidad se expresa en términos de amperes o sus subunidades, lo cual da una idea del gran número de partículas que puede acelerar si se compara con aquellas generadas mediante fuentes radiactivas.

A continuación se enuncian algunos tipos de aceleradores junto con algunas características generales:

- **Aceleradores Lineales (*linac*).**

Pertenecen a la categoría de aceleradores de altas energías que utilizan un conjunto de placas o tubos dispuestos en línea entre los cuales se aplican campos eléctricos alternos con el fin de generar etapas sucesivas de aceleración a lo largo de la trayectoria lineal. El principio de operación estriba en el hecho de que cuando las partículas se aproximan a una placa, se aceleran hacia ella al aplicar una polaridad opuesta a la de la partícula; justo cuando traspasan esta placa a través de un agujero en ella, la polaridad se invierte, generando repulsión a la partícula y acelerándola a la siguiente placa, la cual ya tiene la polaridad invertida para atraerla al mismo tiempo, así se logran etapas sucesivas de aceleración. A medida que las partículas se acercan a la velocidad de la luz, la velocidad de inversión de los campos eléctricos se hace tan alta que deben

Antecedentes

operar a frecuencias de microondas, y por eso, en muy altas energías, se utilizan cavidades resonantes de frecuencias de radio en lugar de placas. Estos aceleradores se usan en muchas ocasiones como primera etapa antes de introducir las partículas en los aceleradores circulares. Ejemplos de estos son los aceleradores Van de Graff, que utilizan la electricidad estática transportada mediante bandas conductoras [2,6].

■ Aceleradores circulares.

Como su nombre lo indica, estos aceleradores tienen una trayectoria circular y también pertenecen a la categoría de aceleradores de altas energías.

Pueden utilizar campos magnéticos en combinación con los eléctricos alcanzando aceleraciones mayores en espacios más reducidos; además las partículas pueden permanecer confinadas, teóricamente, en trayectorias indefinidas de aceleración.

Sin embargo, estos aceleradores poseen un límite a la energía que puede alcanzarse debido a la 'radiación sincrotrón' que emiten las partículas cargadas al ser aceleradas. La emisión de esta radiación se traduce en una pérdida de energía en la partícula; esta pérdida es proporcional a la aceleración que se le imprima a la partícula, tendiendo a alcanzar una velocidad máxima que equilibre la energía suministrada con la radiación perdida. Ejemplos de este se encuentran en el LHC del CERN o el Tevatrón del FermiLab.

■ Ciclotrón

EL primero fue desarrollado en 1929 por Ernest Orlando Lawrence en la Universidad de California. En ellos las partículas se inyectan en el centro de dos pares de imanes en forma de "D". Cada par de estos forma un dipolo magnético y además se les carga de forma que exista una diferencia de potencial alterna entre cada par de imanes lo cual genera la aceleración en la partícula inyectada.

Estos aceleradores tienen un límite de velocidad bajo en comparación con los sincrotrones debido a los efectos en la frecuencia de oscilación, pero aun así las velocidades que se alcanzan son bastante altas, las cuales se pueden ser consideradas dentro del rango relativista ya que son cercanas a las de la luz.

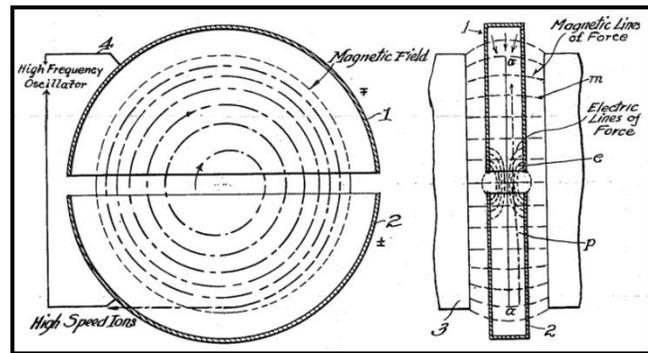


Figura 1.2. Imagen de patente 'U.S. Patent 1,948,384'. Ernest O. Lawrence -- Method and apparatus for the acceleration of ions. [42]

■ Sincrotrones.

Uno de los primeros de esta clase es el Bevatrón, construido en 1957 en el Laboratorio Nacional Brookhaven en Nueva York. Este tipo de acelerador presenta algunas ventajas respecto a los aceleradores lineales y los ciclotrones las cuales se resumen en que estos pueden conseguir mayores energías en las partículas aceleradas. Sin embargo necesitan configuraciones de campos electromagnéticos mucho más complejos, pasando del simple dipolo magnético y eléctrico que utilizan los otros aceleradores a configuraciones de cuadrupolos, sextupolos octupolos y mayores; así que estos aceleradores llevan asociado el uso de mayores capacidades tecnológicas e industriales, tales como el desarrollo de superconductores, los sistemas de vacío y el análisis y operación de supercomputadoras.

1.1.1.3. Principio de operación

En contraposición a la complejidad práctica de los aceleradores, el principio de operación es muy simple. En una visión esquemática de esto se pueden distinguir tres componentes básicos e indispensables que son: 1) la fuente de poder, 2) la fuente de iones y 3) los electrodos; tal como se observa en la figura 1.3.

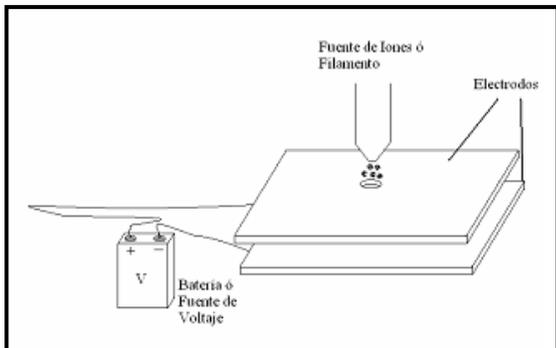


Figura 1.3. Diagrama esquemático de los componentes principales de un acelerador.

El principio básico de funcionamiento de cualquier tipo de acelerador se basa en la interacción de los campos eléctricos producidos por fuentes de voltaje sobre la carga eléctrica de las partículas generadas en la fuente de iones. Otros ejemplos que pueden observar en la vida cotidiana lo es el tubo de rayos X en los equipos de inspección y de radiografía médica; también se puede ver el mismo principio aplicado en el cinescopio de las televisiones domésticas [6].

La energía cinética T de las partículas con carga $q=ze$ ($z=1,2,3,\dots$) se encuentra relacionada con el voltaje de acuerdo a:

$$T = Vq \quad (1.1)$$

Las unidades que se usan comúnmente para calcular la energía física son los joules; sin embargo, para cuantificar la energía de las partículas aceleradas se utilizan las unidades electrón-volt (eV). El uso de estas unidades se debe a la relación simple dada por la ecuación anterior, en la cual la energía es numéricamente igual al potencial. De acuerdo con la ecuación anterior (1.1), el cambio de energía cinética que experimenta una partícula con carga (en valor absoluto) es igual a la del electrón después de pasar por una diferencia de potencial de 1 volt [7].

Ahora que se han revisado las generalidades en cuanto a los aceleradores de partículas, se centrará el estudio en los aceleradores de tipo lineal, y más específicamente aún, en el denominado Peletrón, que es mediante el cual se realizó la implantación de las muestras de este proyecto, tal como se explicará en el Capítulo II.

1.1.2. Peletrón 3.6 [MeV]

Es un acelerador electrostático tipo *tándem*, pues funciona en un proceso de doble aceleración de los iones. Los iones son extraídos con carga negativa y acelerados en una trayectoria rectilínea. Posteriormente los iones son inyectados al tubo acelerador donde se encuentran una serie de platos equipotenciales cuyo voltaje positivo es cada vez mayor. La terminal de alto voltaje se encuentra a la mitad del tubo acelerador y es del orden de 3 MV. Cuando los iones llegan a este punto pasan a través de un gas que les despoja de electrones (proceso de *'stripping'*), convirtiéndolos nuevamente en iones positivos [4,5,6].

Este acelerador se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM y está en operación desde 1995, realizando investigación en multiplicidad de áreas, tales como en la Medicina, en Arqueometría, Ciencia de Materiales, Biología, Física Nuclear, Química y otras. [5]

1.1.2.1 Descripción

Este acelerador consta de dos fuentes de extracción de iones las cuales pueden extraerlos de cualquier átomo de la tabla periódica, es decir, iones desde hidrógeno hasta uranio; esta característica le confieren a al acelerador la propiedad de ser altamente versátil al no tener limitantes en cuanto al material de extracción, además de la multiplicidad de proyectos en los que se pueden trabajar; de ahí que se tengan varias terminales de salida en el acelerador, donde sólo una corresponde a la cámara de implantación. Se cuenta también con línea de rayos X, así como línea de retrodispersión de Rutherford (RBS) [5].

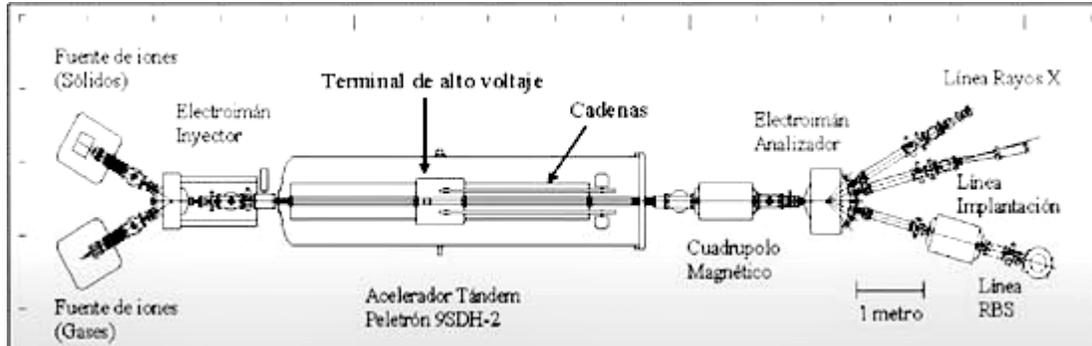


Figura 1.4. Esquema del acelerador Peletrón y sus componentes principales. [5]

Las dos fuentes antes mencionadas, que se pueden apreciar en el esquema de la figura 1.4, son una NEC Alphasross (*Alphasross Charge Exchange Ion Source*) y una NEC SNICS (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*); la primera se utiliza para la extracción de iones de fuentes gaseosas, mientras que la segunda es para la extracción de iones negativos de fuentes sólidas (cátodos) mediante la erosión iónica de cesio (Cs).

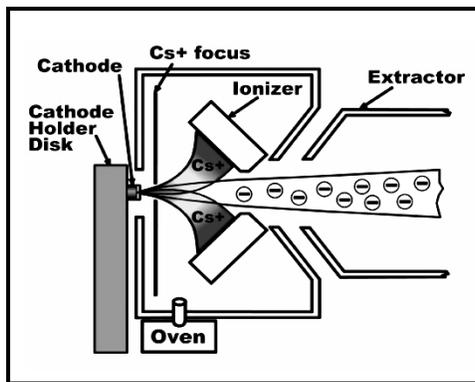


Figura 1.5. Diagrama de la fuente SNICS [4].

El principio de funcionamiento en la fuente de iones sólidos SNICS, consiste en que el cesio es calentado en un horno y después es llevado al área cerrada entre el cátodo enfriado y la superficie caliente ionizante. Parte del cesio se condensa sobre el cátodo y otra parte es ionizada por la superficie caliente. Después el cesio ionizado se acelera contra el cátodo produciendo *sputtering* (erosión iónica) de partículas del cátodo a través de la capa de cesio condensado, tal como se observa en la figura 1.5. Algunos materiales desprenderán preferentemente iones negativos, mientras que otros desprenderán partículas neutras o positivas, las cuales recogerán electrones al pasar por la capa de cesio condensado, lo que producirá iones negativos; justamente es esto último lo que sucede en el caso del nitrógeno, que se extrae de un cátodo sólido de nitruro de titanio (TiN) [4,7].

Después de las fuentes va el electroimán inyector, el cual tiene dos funciones; en primer lugar hace las veces de imán selector de masas, es decir, que es aquí donde se filtran los iones y sólo se deja pasar al ion deseado, el cual cuenta con una masa determinada, así se regula el campo magnético del imán para desviar los iones no deseados y dejar pasar únicamente al que se desea. En segundo lugar, el campo magnético de este imán inyector tiene el papel de conferir al ion la primera etapa de aceleración, antes de entrar al

Antecedentes

tanque acelerador propiamente dicho, donde se da la segunda etapa de aceleración; justamente en este punto se encuentra la terminal de alto voltaje.

La etapa principal de aceleración se da gracias a un sistema de cadena de pellets metálicos (figura 1.6), los cuales se cargan mediante inducción, por lo que no tienen problemas de desgaste por fricción o por descargas de chispa, en contraste a los aceleradores Van DeGraff, los cuales se desgastan por fricción de la banda transportadora de carga electroestática. Los pellets se encargan de transportar las cargas entre las terminales de alto voltaje en el tanque. Este sistema de carga ofrece varias ventajas tales como un potencial estable, la protección contra daños por chispas, alta eficiencia, una vida prolongada, entre otras ventajas [7].

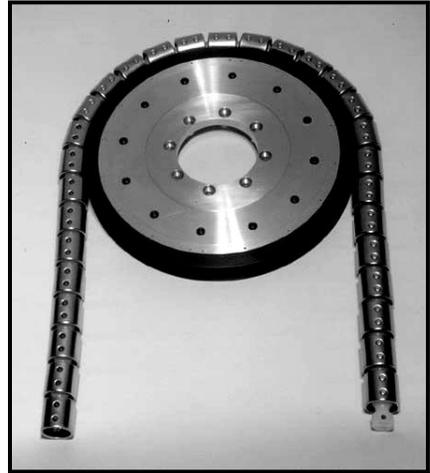


Figura 1.6. Imagen de la polea de carga, cadena y pellets del acelerador.

El tanque del acelerador tiene un peso de 6 toneladas y en su interior se encuentra la terminal de alto voltaje y un gas que fluye constantemente. El gas es hexafluoruro de azufre (SF_6), el cual es un compuesto inorgánico formado por moléculas hipervalentes no polares y muy estables. Es incoloro, inodoro, no tóxico y no inflamable; es más pesado que el aire. Como ya se mencionó, la molécula es no polar y tiene una elevada constante dieléctrica, de ahí su utilización, ya que convenientemente es muy aislante, lo que evita que la corriente escape de las terminales de alto voltaje hacia la coraza de metal del acelerador. Además de funcionar como aislante, también actúa como un inhibidor de corrosión al reemplazar el oxígeno al interior del tanque [8,9].

Es en la terminal de alto voltaje, al interior del tanque, donde sucede el cambio en la polaridad del ion y con esto se da la segunda etapa de aceleración. Después viene la línea de salida, que cuenta con un cuadrupolo magnético, que hace las veces de óptica del haz de electrones: se encarga de enfocar adecuadamente el rayo de iones mediante campos magnéticos. Una vez que se tiene un haz enfocado y controlado, este pasa nuevamente por un electroimán analizador que se encarga de dirigirlo hacia la línea terminal que se desee. En este caso la línea terminal es la de implantación iónica donde únicamente se tiene una cámara de alto vacío en la cual se coloca la muestra a implantar, así como el colimador, que es un dispositivo auxiliar que se

encarga de filtrar los rayos que no vayan paralelos a la dirección del haz principal, de forma que sólo se tenga un frente de onda para el haz de iones que incida sobre la muestra.

En la figura 1.7 se muestra el acelerador Peletrón con el que se realizaron las implantaciones de este proyecto, donde se pueden apreciar las diferentes terminales de análisis con las que cuenta.

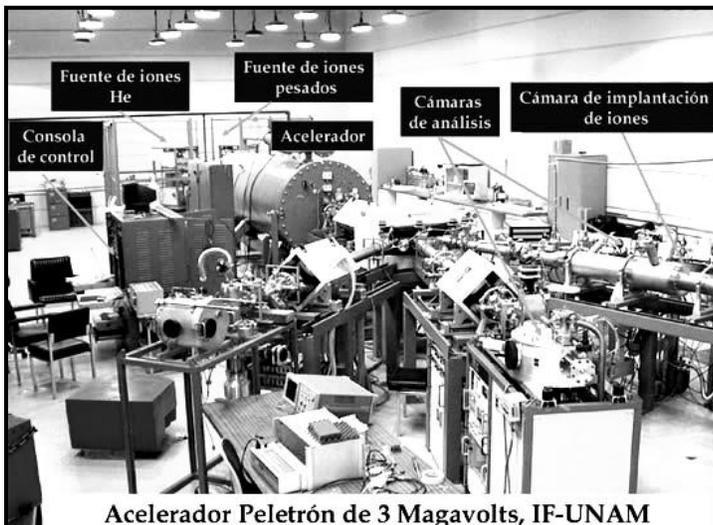


Figura 1.7. Fotografía del acelerador Peletrón situado en el Instituto de Física, C.U., UNAM

1.2 Acero Inoxidable

1.2.1 Historia

Los primeros periodos históricos de la humanidad adoptan el nombre de los materiales que se desarrollaron y difundieron en mayor medida durante dichos periodos. El primero de ellos es la **Edad de Piedra**, en la prehistoria, donde no existía la palabra escrita y las herramientas que utilizaba el hombre eran utensilios rudimentarios de piedra, hueso y madera; se llamó Edad de Piedra puesto que los arqueólogos han encontrado mayoritariamente vestigios piedra perteneciente a este periodo de lo que se han encontrado objetos de otros materiales, como madera y hueso, dado que estos últimos se degradan mucho más rápido en condiciones normales de exposición atmosférica. Posterior a esta etapa, alrededor del año 3300 a. C. se dice que termina la etapa prehistórica del hombre al inventarse la escritura en Mesopotamia y Egipto. A la par también se lograron grandes conquistas en el campo de los materiales ya que el hombre aprende a extraer minerales y metales y a manipularlos para fabricar utensilios que sirvan a sus fines, naciendo la metalurgia aún en la etapa prehistórica, a finales del siglo IV a. C. [10].

Los primeros de los metales elaborados por el hombre resultaron ser el oro y el cobre, los cuales se conocían ya desde la prehistoria, gracias a que éstos se pueden encontrar en su estado elemental (reducido) en pequeñas cantidades en la naturaleza, al contrario de los otros metales que se encuentran únicamente en forma de óxidos, los cuales no poseen características metálicas. El hombre descubrió casualmente el cobre en los restos de las hogueras que encendían en el interior de las cuevas que le servían de hogar o refugio y que llegaban a alcanzar buena temperatura fundiendo así el cobre del mineral que lo contenía. La temperatura de fusión del cobre es de 1084°C, que es relativamente baja. El hombre descubrió así que este material que quedaba en las hogueras era totalmente diferente a los materiales hasta aquel momento conocidos y con propiedades superiores, por lo que se dedicó a extraer y manipular este metal dando paso al periodo que lleva el nombre de este metal: **Edad de Cobre**, vigente durante 2000 años.

Desde que se descubrió el cobre, muchas veces éste no era puro y contenía gran cantidad de otros elementos, tales como el Arsénico, el Antimonio y el Níquel, que son comunes en la naturaleza, sin embargo también se encontró que en lugares donde había estaño. El cobre extraído estaba mezclado con estaño formando una de las primeras aleaciones conocidas por el hombre, la cual se denomina bronce y tiene propiedades superiores al cobre puro por lo que se adoptó para la fabricación de herramientas y armas que superaron en prestaciones a las de cobre por lo que fue reemplazado dando paso a la **Edad de Bronce**, que se extendió durante 1500 años.

Posteriormente, en un proceso técnicamente complejo dio paso a la siguiente etapa; a medida que se mejoraban los hornos de extracción de minerales y que eran capaces de alcanzar mayores temperaturas, se descubrió que un nuevo material se podía extraer de las rocas. Este material resultante era un bloque esponjoso que al ser calentado y martillado repetidas veces se lograba desprender del bloque casi toda la escoria y los residuos. Es un trabajo arduo pero finalmente se obtiene un bloque de este nuevo metal, Hierro; el bloque resultante contiene aún impurezas y es esponjoso: se pudieron modelar algunos objetos con este material, pero las propiedades de este no pudieron superar a las de bronce. El verdadero progreso se produjo al martillar el material tras recocerlo al contacto con carbón vegetal incandescente, repitiendo varias veces estos pasos para finalmente sumergir en agua fría el material incandescente logrando un 'templado'; así se conseguía que la superficie del objeto de Hierro fuera de Acero, con lo cual las propiedades mecánicas superaron ampliamente al Bronce con lo cual se abrió paso como material predominante y se bautizó a esta etapa como **Edad de Hierro** la cual se podría decir que se extiende aún hasta nuestros días y aún hoy se encuentra lejos de su ocaso [10,11].

1.2.2. El Acero

Desde un milenio antes de nuestra era se desarrolló a mayor escala la metalurgia y se mejoraron los hornos de fundición para alcanzar mayores temperaturas con lo cual se logró obtener un material uniforme de acero pero aún mucho tiempo después, a finales de la década de 1850-60 d.C., la obtención de este material era complicada y laboriosa dada la demanda de energía, así que el material era escaso y muy costoso por lo que su aplicación era limitada a espadas, resortes y muelles así como artículos que no era conveniente fabricarlos con otros metales más baratos.

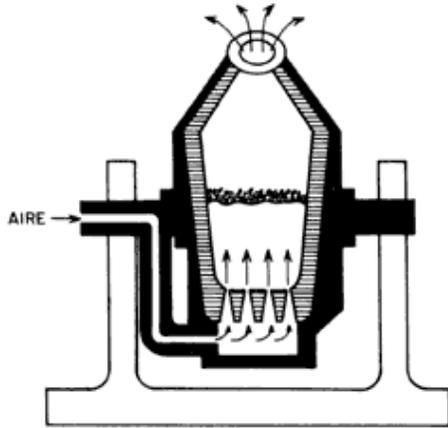


Figura 1.8. Esquema del convertidor Bessemer [11].

Fue en 1856 cuando Henry Bessemer, inventor inglés, ideó un método de producción de acero más eficiente y a mayor escala: El 'convertidor Bessemer' (figura 1.8) que consistía en un recipiente refractario de grandes dimensiones en el que se vertía el metal líquido y se soplaba oxígeno desde la parte inferior del dispositivo con lo cual se quemaba el exceso de carbono en el metal logrando así reducir y controlar la cantidad de este desembocando en lo que ahora se denomina 'acero al carbono' o simplemente acero [11].

Para 1883, casi treinta años después el acero se producía en razón de cuatro millones de toneladas al año, con lo cual se consiguió abaratar el precio de este material y ampliar en gran medida las aplicaciones que hasta el momento se tenían para el acero. La producción seguiría incrementándose gracias a los adelantos y la invención de otros métodos y hornos, tales como los altos hornos que producen el arrabio en grandes cantidades de forma continua

y el horno Siemens-Martin o de solera abierta, el cual puede aprovechar el material de chatarra para su producción.

El principio de Bessemer evolucionaría y desembocaría en uno de los dispositivos que se utilizan actualmente en la producción de acero que son los convertidores BOF (*Basic Oxygen Furnace*) que utilizan oxígeno puro para la reducción del carbono y las impurezas, así como el calor generado como fuente de energía para la fusión; también admiten hasta un 20% de chatarra para la producción del acero [12]. Véase figura 1.9.

Durante este periodo también se observó que añadiendo otros elementos al Hierro, se lograban otros resultados, tal es el caso del acero inoxidable, que se descubrió en 1913 por Harry Brearley, quien experimentaba con diferentes aleaciones de Hierro para la fabricación de cañones. Las aleaciones que no le resultaban las iba descartando en un montón de desperdicios y fue precisamente en este montón que un día se fijó en una de ellas que había descartado hace algunos meses y le llamó la atención que esta era la única pieza que se había conservado limpia y brillante; encontró que esta pieza tenía un contenido de cromo de 14%, con lo cual se apresuró a duplicar la fórmula y encontró los mismos resultados por lo cual patentó esta y otras fórmulas parecidas, que acreditaron el nombre de 'aceros inoxidables'. Estos aceros presentan una elevada resistencia a la corrosión debida a la exposición atmosférica y en otras condiciones. Posteriormente se descubriría que este fenómeno es debido a la formación de una capa superficial de óxido de cromo, la cual es transparente, se forma instantáneamente y protege el sustrato del contacto directo con los agentes oxidantes del entorno [11].

La figura 1.10 nos muestra la evolución en la producción mundial de acero.

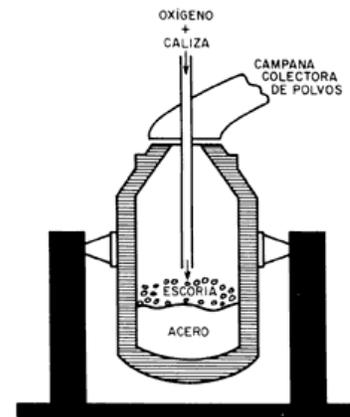


Figura 1.9. Esquema del convertidor BOF [11].

Antecedentes

Actualmente la producción anual de acero crudo, en sus distintas variedades, está alrededor 586 millones de toneladas (dato del 2010), siendo una de las principales industrias en el mundo. Los países con mayor producción, en orden jerárquico son China, Japón, Corea del Sur y Alemania [13].

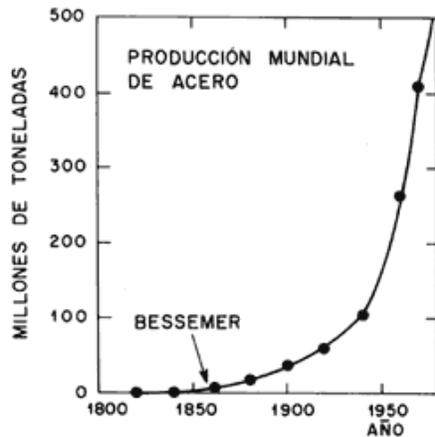


Figura 1.10. Evolución de la producción mundial de acero.

1.2.3 Fases y Propiedades

El hierro pertenece al grupo de elementos químicos conocido como 'Metales' cuyas propiedades físicas y químicas son bien conocidas tales como su afinidad de combinación con los elementos no metálicos como el oxígeno, la capacidad de conducir el calor y la electricidad, su brillo característico y su opacidad a la luz, entre otras. Estas propiedades se deben a que algunos electrones no están ligados a los átomos metálicos por lo que disponen de cierta movilidad y es así que estos se desplazan bajo la acción de una fuerza de tipo eléctrica dando lugar a una

corriente eléctrica; también pueden transportar energía de un extremo caliente a un extremo frío en un objeto creando un flujo de calor. Si la luz incide sobre el metal, los electrones empiezan a vibrar y reflejan la luz recibida. Al combinarse con elementos no metálicos forman compuestos no metálicos con una amplia gama de propiedades, entre las que destacan la dureza de éstos.

El hierro (Fe) es un elemento perteneciente a la serie de 'Metales de Transición' y es un elemento químico simple en relación a los compuestos que puede formar y que en estado puro no tiene mucha utilidad práctica, mientras que el acero es una aleación con alto grado de complejidad de, por lo menos, dos elementos: el hierro y el carbono [14,16].

El Fe existe en la corteza terrestre en una proporción aproximada de 5% por lo que podría considerarse como abundante, sin embargo, no existe en estado puro sino en forma de óxidos, sulfuros y carbonatos.

El átomo de Fe está formado por un núcleo con 26 protones más un cierto número de neutrones según el isótopo del que se trate (de 28 a 32 neutrones), así como por 26 electrones que se encuentran distribuidos según la figura 1.11, con 14 de 18 posibles átomos en la penúltima capa (nivel M) y dos electrones en el último nivel (N). La relación entre la separación atómica y el diámetro de la capa no saturada es mayor a 1.5 por lo cual el Fe es un elemento magnético. A la temperatura de 768°C se convierte en amagnético (temperatura de Curie), es decir, este elemento se torna insensible a los campos magnéticos externos como consecuencia de la agitación térmica que rompe con la orientación de los electrones.

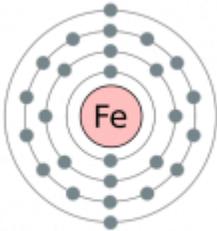


Figura 1.11. Configuración electrónica del átomo de Fe.

Puede presentarse en cuatro estados alotrópicos, es decir que presenta diferentes formas o fases estructurales estables dependiendo de la temperatura. Estas fases son:

- **Hierro α :** Es la que se encuentra a temperatura ambiente; hasta los 788 °C. El sistema cristalino es una red cúbica centrada en el cuerpo y es ferromagnético. Puede disolver hasta un 0.04 de carbono a los 720°C y también puede disolver otros elementos como el cromo, manganeso, Fósforo. Se le denomina 'ferrita'.
- **Hierro β :** 788 °C - 910 °C; tiene el mismo sistema cristalino que la α , pero la temperatura de Curie es de 770 °C, y pasa a ser paramagnético.

Antecedentes

- **Hierro γ :** 910 °C - 1400 °C; presenta una red cúbica centrada en las caras, con 14 átomos. No es magnético y puede disolver cantidades de carbono crecientes con la temperatura, hasta un 2.08% formando la solución sólida denominada 'austenita', que es carburo de hierro (Fe_3C , también llamado 'cementita') en hierro γ . Puede contener átomos de carbono en su estructura.
- **Hierro δ :** 1400 °C - 1539 °C; nuevamente presenta una red cúbica centrada en el cuerpo. No es magnético y su interés práctico es escaso.[16]

Según el contenido de carbono en hierro, se puede decir que se generan las siguientes categorías:

- **Hierro.** También conocido como hierro dulce, dado su bajo contenido de carbono, menor al 0.008%.
- **Aceros.** Contenido de carbono entre 0.008 y 2%, siendo estos hipoeutectoides con contenidos menores a 0.87 e hipereutectoides por encima de este valor. El carbono está químicamente combinado con el Fe formando la cementita.
- **Fundición blanca.** Contenidos de carbono mayores a 2.08%. El carbono también está combinado químicamente en forma de cementita, en condición metaestable. Se logran mediante enfriamientos rápidos controlados.
- **Fundición gris o negra.** También conocida simplemente como 'colada' o fundición. Posee contenidos de carbono mayores a 2.08%C con una concentración eutéctica a 4.3%C. [16]

1.2.4 Austenita

Como ya se dijo, la austenita es una solución sólida de Fe_3C en hierro, la cual es inestable al enfriarse; ocupa una zona muy amplia en el diagrama Fe-C por encima de los 721°C. Existe en aceros para un contenido de Carbono de hasta 2%(aprox.). Con esta concentración y temperatura de 1140°C la austenita está saturada de Fe_3C . En las fundiciones a temperaturas superiores a 721°C puede encontrarse en forma simple, o en forma de eutéctico con la cementita primaria [15,16].

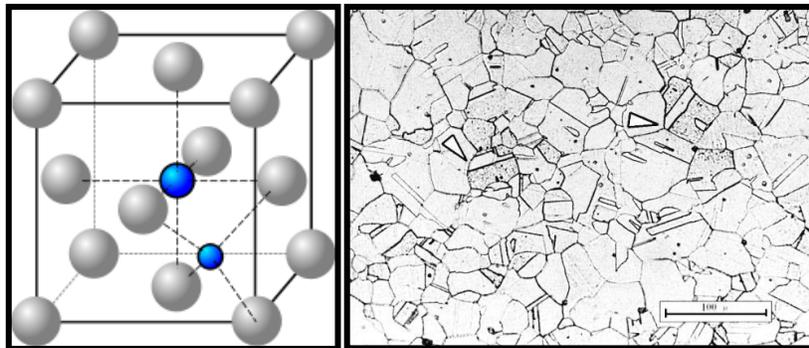


Figura 1.12. (a) Estructura atómica de la austenita. Los átomos grandes son hierro y los pequeños Carbono intersticial. **(b)** Metalografía de un acero austenítico. [15]

La austenita está formada de granos poliédricos equiaxiales, de distintos tamaños y contorno rectilíneo irregular tal como lo ilustra la figura 1.12 (b). Es importante señalar que esta estructura no se observa en aceros al Carbono en frío, cualquiera que sea la velocidad de enfriamiento. Por el contrario, se puede observar claramente en los aceros aleados con altos contenidos de níquel, cromo y manganeso puesto que

Antecedentes

estos elementos actúan como estabilizantes retardando la transformación y haciéndola estable a temperatura ambiente. Estos aceros tienen una categoría propia con características y propiedades bien conocidas: son aceros inoxidables.

1.2.5 Acero Inoxidable

El acero es un material muy versátil que, según la cantidad de carbono, los elementos aleantes y el proceso de tratamiento térmico, puede presentar una amplia gama de propiedades; sin embargo el acero común, de baja aleación, en términos de corrosión, es poco resistente pues se oxidan fácilmente en el ambiente, se corroe en presencia de ácidos y se decapa cuando son sometidos a condiciones de altas temperaturas. Por estas razones, desde el momento en que se descubrió que al alear el acero con otros elementos tales como el cromo y níquel este aumentaba considerablemente su resistencia a la corrosión, el acero inoxidable ha encontrado aplicación en la solución de incontables problemas en la industria (tal como en la farmacéutica o en la médica) así como en la vida cotidiana en los utensilios de cocina o artículos de baño. La tabla 1.2 ilustra este punto. [16,17]

El cromo es el elemento principal en los aceros inoxidables ya que si se agrega al acero en concentraciones de por lo menos 11%, este reacciona con el oxígeno de la atmósfera y forma instantáneamente una fina capa de óxido de cromo en la superficie del acero la cual es estable, pasiva, impermeable y transparente, que además, si es dañada, se reconstruye instantáneamente. Gracias a esta capa de óxido el acero inoxidable posee una alta resistencia a la corrosión en ambientes oxidantes.

Formas del producto		Aplicaciones. Categorías	
Chapa laminada	60 %	Productos de consumo	26 %
Barra y alambre	20 %		
Placa laminada en caliente	10 %	Lavadoras lavavajillas	8 %
Tubo	6 %	Sartenes, cuchillos etc.	9 %
Fundición y otros	4 %	fregadera, equipamiento cocinas	4 %
		Otros	5 %
		Equipamiento industrial	74 %
		Industria alimentación y bebidas	25 %
		Química, industria petróleo y gas	20 %
		Transporte	8 %
		Producción de energía	7 %
		Industria textil y papel	6 %
		Edificación y construcción	5 %
		Otros	3 %

Tabla 1.2. Presentaciones y aplicaciones del acero inoxidable en la industria [17].

Los aceros inoxidables con porcentajes de níquel iguales o superiores al 8 %, y dependiendo de otros elementos de aleación proporcionan una estructura completamente austenítica. Estos no son endurecibles por tratamientos térmicos y poseen, además, mayor resistencia a la corrosión. Son amagnéticos, aunque algunos grados de baja aleación, como el tipo 304, pueden ser magnéticos tras deformación en frío.

Antecedentes

Reduciendo el contenido de níquel se disminuye la estabilidad de la austenita, permitiendo la formación de martensita inducida por deformación en frío, con lo cual se consiguen excelentes propiedades para aplicaciones estructurales. Los aceros austeníticos tienen contenido bajo de carbono ($C < 0,08\%$), el rango del cromo puede oscilar entre el 16 hasta el 28 % y el contenido de níquel de 3,5 a 32 %. Los elementos aleantes están divididos en estabilizadores de ferrita o austenita: el cromo es un estabilizador de la ferrita mientras que el níquel estabiliza a la austenita.

Cada elemento aleante modifica las propiedades del material:

El níquel aumenta la ductilidad y la tenacidad del acero; además disminuye la corrosión, sobretodo en ambientes ácidos.

El molibdeno disminuye el efecto oxidante necesario para la formación de la capa pasiva en la superficie y también disminuye la tendencia a la rotura de la capa pasiva ya formada. Aumenta la resistencia a la corrosión por picadura.

El manganeso se añade al acero para mejorar su ductilidad en caliente. Según la temperatura puede estabilizar tanto a la ferrita como a la austenita y es un fuerte formador de óxidos y sulfuros (MnO , MnS) por lo cual se añade para mejorar la desoxidación y prevenir la formación de inclusiones de sulfuros que causan agrietamiento a altas temperaturas. También es importante señalar que aumenta la solubilidad sólida de Nitrógeno con lo cual se puede aumentar el contenido de este en el acero.

El azufre se añade en ciertos aceros inoxidables para mejorar la mecanización. Reduce sustancialmente la resistencia a la corrosión, ductilidad y propiedades de fabricación como la soldadura y procesos de deformación, por lo que hay que tener cuidado al añadirlo.

Por último se puede mencionar al nitrógeno, ya que este será el elemento de implantación, objeto de este proyecto. Este elemento estabiliza la estructura austenítica. Aumenta sustancialmente la resistencia mecánica así como también la resistencia a la corrosión localizada y a la corrosión intergranular; esto es debido a la formación de Cr_2N en lugar de $Cr_{23}C_6$.²

Una de las clasificaciones existentes para los aceros es la norma AISI (*American Iron and Steel Institute*), en la cual los aceros inoxidables austeníticos al cromo-níquel son designados con un número de tres cifras que comienzan con el número 3 (serie 300) y las dos últimas se utilizan simplemente para diferenciar un tipo del otro [16].

1.2.5.1 Propiedades físicas y mecánicas de los aceros austeníticos

En términos generales los aceros inoxidables austeníticos tienen una elevada ductilidad y tenacidad; su resistencia mecánica a temperaturas elevadas es buena. Las propiedades ténsiles sin embargo difieren según el tipo de acero inoxidable austenítico.

La transformación martensítica secundaria afecta directamente en las propiedades ténsiles del acero, de forma que diferentes tipos de acero, tal como el inoxidable estable AISI 310S y el metaestable 301, tienen un comportamiento totalmente diferente en ensayos de tracción.

Los elementos de aleación, especialmente los intersticiales como el carbono y el nitrógeno, aumentan el endurecimiento por solución sólida y como consecuencia incrementa el límite elástico de los aceros aleados; sin embargo, los aceros inoxidables con alto contenido en elementos de aleación generan una calidad más estable, con un menor grado o sin transformación martensítica [17].

La tabla 1.3 muestra de forma general algunas propiedades importantes en cuanto a los aceros austeníticos.

² Para una revisión más completa de los efectos de elementos aleantes en acero revisar la tabla correspondiente en los apéndices.

Antecedentes

Propiedades	Valores para aceros inoxidables austeníticos
Densidad	7.9-8.2 g/cm ³
Módulo de Young	193 GPa
Expansión térmica	17-19 μm/mK
Conductividad térmica	12-15 W/mK
Capacidad calorífica	440 J/Kg°C
Resistividad	750 nΩm

Tabla 1.3. Propiedades físicas y mecánicas de los aceros austeníticos (valores promedio) [17].

Gracias a lo anterior estos aceros inoxidables son los más utilizados por su amplia variedad de propiedades, buena resistencia a la tracción, tenacidad y ductilidad. Es el acero que mejor resistencia tiene a la corrosión, no se endurece por tratamiento térmico y se puede utilizar tanto a temperaturas criogénicas como a temperaturas elevadas, dependiendo del tipo de acero elegido. Es un acero no magnético y tiene una excelente soldabilidad. La temperatura a la que empieza a decaerse (desconcharse) es de 850 a 1150°C [16,17].

1.3 Corrosión

Una de las características principales de las técnicas de modificación superficial es que éstas se encaminan, entre otras cosas, a la prevención y protección contra la corrosión, que es una de las causas principales en el deterioro de los materiales, sobre todo los metálicos (en caso de otros materiales se habla de 'degradación') dada su naturaleza electroquímica en la cual se les encuentra en su estado oxidado por ser este el de menor energía o de mayor equilibrio. Según la electronegatividad y el entorno, los metales van a buscar formar compuestos con el oxígeno (óxidos) y así bajar su energía interna para llegar a un estado de equilibrio.

1.3.1. Definición

La corrosión se puede definir, en forma general, como el deterioro que sufre un material como consecuencia del ataque químico de los elementos del medio ambiente. La corrosión es en esencia una reacción química y como tal la velocidad a la cual ocurre depende de parámetros como la temperatura así como la concentración de reactivos y productos. Otros factores como el esfuerzo mecánico y la erosión también pueden contribuir a acelerar el proceso de corrosión.

Los metales son susceptibles a los ataques químicos debido a que estos poseen electrones libres que pueden establecer celdas electroquímicas dentro de su estructura. En consecuencia, la corrosión es, la mayoría de las veces, un proceso destructivo y representa una enorme pérdida económica. [18]

1.3.2. Medidas de prevención de la corrosión

La corrosión es un fenómeno que debe ser atacado antes de que suceda, ya que sus efectos son irreversibles, por lo cual los esfuerzos están encaminados a evitar que el proceso de corrosión tenga lugar sobre el material o al menos a disminuir la velocidad con la que se corroe un material, para lo se utiliza una o más de las siguientes medidas:

Antecedentes

1. Seleccionar, de ser posible, un material que no se corroa en el medio para el cual está pensado.
2. Cambiar el medio ambiente de trabajo. Esto se logra mediante la aplicación de químicos anticorrosivos, denominados inhibidores de corrosión, o bien, removiendo el elemento o compuesto responsable de la corrosión, que generalmente es oxígeno, así se crean atmósferas controladas pobres en oxígeno a base de otros gases, siendo los gases nobles de los más recurridos.
3. Haciendo diseños que anulen la corrosión, esto es por ejemplo, evitar la acumulación de agua y otros líquidos en la superficie de los metales, de forma que puedan mantenerse secos.
4. Cambiando el potencial del metal; generalmente se logra al hacer al metal más negativo lo cual contrarresta la tendencia natural de la transferencia de los iones positivos del metal hacia el ambiente. A este método se le denomina corriente impresa.
5. Recubrimientos. Se aplican sobre las superficies para formar una barrera física entre el material y el medio ambiente, de forma que si el recubrimiento es impermeable, evitará la transferencia de carga, y así no habrá corrosión.
6. Material de sacrificio. Se coloca estratégicamente, sobre el material que se desea proteger, otro material que se corroa más fácilmente en el medio (este material es más electronegativo), así la corrosión se focalizará en estos materiales de sacrificio y dejará relativamente libre al otro material. Al material que se sacrifica se le denomina ánodo de sacrificio y a veces se hace referencia a este método como técnica de protección catódica, ya que el material que se desea proteger toma un carácter catódico en esta configuración. [19]

1.3.3. Reacciones electroquímicas

- **Reacción de oxidación.** Es una reacción química donde un elemento cede electrones al medio por lo cual se dice que aumenta su estado de oxidación (carga aparente con la cual funciona el elemento). La reacción de oxidación mediante la cual los metales forman iones que se transforman en una solución acuosa se denomina reacción anódica, y las regiones locales sobre la superficie metálica donde ocurre la oxidación reciben el nombre de ánodos locales. En esta reacción se producen electrones que permanecen en el metal y los átomos metálicos forman cationes.
- **Reacción de reducción.** Es exactamente la contraparte de la reacción de oxidación, es decir, en este caso un elemento capta los electrones disminuyendo su estado de oxidación (de ahí la denominación de reducción). La reacción de reducción en la que un metal o no metal se reduce se denomina reacción catódica. Las regiones de la superficie donde ocurre la reducción se denominan cátodos locales. Esta reacción se caracteriza por el consumo de electrones. [20]

Una reacción de corrosión electroquímica implica reacciones de oxidación y reducción simultáneas donde existe producción y al mismo tiempo consumo de electrones. Estas reacciones deben ocurrir al mismo tiempo y a la misma rapidez total para evitar la acumulación de carga eléctrica sobre el metal.

La reacción general de oxidación de este tipo de reacciones viene dada por:



Antecedentes

La primera semirreacción (ec. 1.2) establece que el átomo metálico reacciona en la oxidación cediendo electrones, así se generan iones positivos (cationes) con una carga neta positiva e igual al número de electrones que cede al medio ambiente, mismos electrones que capta el hidrógeno (ec. 1.2) del medio, en proporción de dos electrones para formar gas hidrógeno, estable y de carga neutra. La reacción inversa corresponde a la reducción.

En la figura 1.13 se puede apreciar un esquema de la reacción de oxidación en el Hierro, donde se observan la formación de los productos de la reacción, así como la transferencia de carga.

1.3.4. Medición y estimación de la rapidez de corrosión

Existen tres métodos principales para la estimación de la velocidad de corrosión en los materiales:

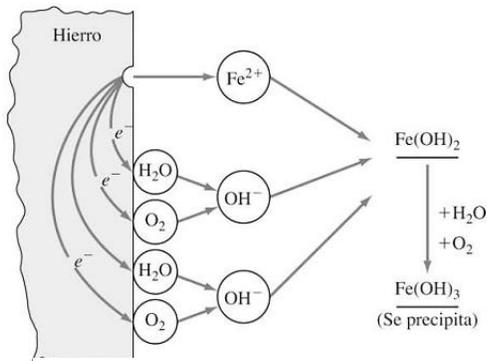


Figura 1.13. Esquema de la reacción de oxidación del hierro [18].

- **Reducción del espesor del material por unidad de tiempo.** Es muchas veces la más práctica y significativa. Se realiza mediante la medición directa de la reducción del grosor del material de interés y a partir de estos datos se modela una estimación estadística que se expresa en milímetros por año [mm/año], la cual es la cantidad de material que se pierde en el transcurso de un año.

- **Pérdida de peso por unidad de área.** Fue uno de los primeros métodos utilizados para medir la velocidad de corrosión en los metales. Este ensayo se fundamenta en que la pérdida de masa es una cantidad determinada directamente de la corrosión sobre el material. En este ensayo los especímenes

de prueba se pesan antes y después de exponerse a un medio corrosivo, así que la diferencia de pesos dará la medida de la corrosión la cual se puede relacionar fácilmente con la reducción del espesor en términos de la pérdida de peso por unidad de área sobre la densidad del material.

- **Densidad de corriente de corrosión.** La velocidad de corrosión también puede ser expresada mediante la densidad de transferencia de carga (corriente) de la corrosión. Esta forma de expresión de la corrosión es la base de todos los ensayos electroquímicos, en los cuales se utiliza equipo especializado para la medición de la corriente o la diferencia de potencial para estimar la cantidad de electrones que se están transfiriendo en las reacciones y así poder estimar una velocidad de corrosión. La velocidad de disolución (o de corrosión) será la cantidad de iones metálicos removidos de la superficie por unidad de área por unidad de tiempo, así este transporte de iones puede ser expresado por una corriente eléctrica anódica por unidad de área i_a , la cual será igualada a la corriente de corrosión i_{corr} .

La tercera forma será la de mayor interés para el desarrollo de este proyecto, en la cual se realizaron pruebas electroquímicas, las cuales serán descritas más adelante, para la estimación de la resistencia a la corrosión del material implantado.

Dado lo anterior se prefiere expresar la corriente de corrosión local en el área anódica se tiene:

$$i_{corr} = i_a = \frac{I_a}{A_a} \quad (1.4)$$

Antecedentes

Donde A_a es el área anódica e I_a es la corriente por unidad de área; las unidades correspondientes son [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]. Esta corriente es aplicable directamente sobre la protección catódica y anódica [21].

Una vez que se han revisado las bases de las reacciones de corrosión se pueden revisar las bases de los procesos electroquímicos que sirvieron para la estimación del comportamiento cualitativo y cuantitativo de la corrosión del material.

1.4 Técnicas electroquímicas

Michael Faraday se considera el padre de esta rama de la química, y según sus propias palabras, electroquímica es la interacción de los electrones con átomos, iones o moléculas, lo que origina los fenómenos de oxidación y de reducción. Estos fenómenos sólo suceden en la superficie de los electrodos.

En términos más simples y modernos, se dice que la electroquímica estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. Las reacciones toman lugar en la interface entre un conductor eléctrico, al cual se le denomina electrodo, y un conductor iónico (electrolito) el cual puede ser una disolución y en algunos casos especiales es sólido [22].

Con base en estas interacciones de electrodos-interface, se han desarrollado varias técnicas especializadas en la cuantificación de la transferencia de carga o la diferencia de potencial que se genera entre los electrodos debido a las reacciones de oxidación-reducción que se lleven a cabo, y dichas técnicas son de vital importancia en la evaluación de muchas propiedades de los materiales, tales como la conductividad, la adherencia de los recubrimientos, permeabilidad de películas orgánicas, inorgánicas y biológicas; en cuanto a la corrosión estas técnicas permiten estimar las velocidades de corrosión, los potenciales a los cuales ocurren las reacciones, los tipos de reacciones, así como los mecanismos y tipos de corrosión que toman lugar en el sistema a evaluar.

Es importante hacer notar que cada técnica proporciona información acerca de lo que sucede en el sistema de estudio, pero no provee la totalidad de información, por lo que generalmente hay que complementar con técnicas diferentes entre sí, para así corroborar en conjunto la información específica de cada una para lograr formar un esquema más completo a cerca de fenómeno electroquímico de estudio.

1.4.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica o EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) es una técnica que ha crecido en popularidad durante los últimos años, aplicada inicialmente en la determinación de la capacitancia de doble capa, así como en la polarografía de corriente alterna, ahora es una técnica aplicada a la caracterización de procesos en electrodos e interfaces complejas.

Básicamente, es una técnica generalmente no destructiva que consiste en el estudio de la respuesta del sistema cuando a este se le aplican señales de corriente alterna AC en pequeñas amplitudes. Las medidas se realizan a diferentes frecuencias de AC por lo cual se adoptó posteriormente el nombre de 'impedancia'. El análisis de la respuesta contiene información acerca de la interface, así como la estructura y las reacciones que existen en el sistema. EIS es una técnica muy sensitiva y debe ser utilizada con especial cuidado. De igual forma hay que señalar nuevamente que no es una técnica que caracterice del todo al sistema así que debe usarse junto a otros métodos para determinar todo el proceso de la interface.

Antecedentes

La aplicación de una perturbación eléctrica, ya sea de corriente o de potencial, sobre un circuito eléctrico induce la respuesta. La perturbación en el caso de la EIS se basa en la aplicación a la interface de un voltaje armónico $V_0 \text{Sen}(\omega t)$ de amplitud E de algunos milivoltios y cuya frecuencia se hace variar desde algunos miliHertz hasta megaHertz; como señal de respuesta se detecta una corriente $i_0 \text{Sen}(\omega t + \varphi)$, de forma que se pueden desplegar los siguientes diagramas de impedancia: el diagrama en el plano complejo (Z) donde se grafica la parte real de la impedancia (Z') contra la parte compleja de la impedancia (Z''); a este diagrama se le denomina Diagrama de Nyquist. Si se grafica el módulo de impedancia ($|Z|$) y la diferencia en el ángulo de fase φ , ambas contra el logaritmo de la frecuencia f se forma lo que se conoce como Diagramas de Bode.

Es bueno recordar que la frecuencia angular ω viene dada por $\omega=2\pi f$ y que la impedancia se define como:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{Sen}(\omega t)}{I_0 \text{Sen}(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\text{Sen}(\omega t)}{\text{Sen}(\omega t + \varphi)} \quad (1.5)$$

Donde la E_t es la amplitud en el tiempo t e I_t es la corriente registrada en el mismo tiempo t . E_0 e I_0 son la amplitud inicial y la corriente inicial, las cuales multiplicadas por el seno del argumento de la frecuencia angular por el tiempo t evalúan las amplitudes y corrientes instantáneas.

El módulo de impedancia y el ángulo de fase están representados por las siguientes expresiones:

$$\text{Módulo: } |Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1.6)$$

$$\text{Ángulo de fase: } \arctg\left(\frac{Z'}{Z''}\right) \quad (1.7)$$

Según el diagrama que se grafique, la información que se puede extraer de cada uno es diferente:

Diagrama de Bode. Esta es una representación gráfica que ayuda a caracterizar la respuesta en el dominio de la frecuencia para un sistema dado. Consta de dos gráficas; una corresponde a la magnitud de la respuesta y la segunda, como ya se ha mencionado, permite evaluar el desplazamiento en fase de una señal a la salida del sistema respecto a la entrada para una frecuencia determinada [24].

En cuanto a las reacciones de corrosión, el examen visual de estos diagramas puede revelar el número de procesos o reacciones que tienen lugar en el sistema, ya que cada reacción presenta un valor asociado de la respuesta en la fase y con ella va asociada una constante de tiempo. Los cambios en la pendiente del ángulo de fase van asociados con los cambios de procesos en las reacciones, y el barrido en frecuencia proporciona información dependiendo de la zona en la que se encuentre; para altas frecuencias se observa la respuesta de la interface superficie-electrolito, mientras que a bajas frecuencias lo que se observa es la respuesta de las reacciones redox que toman lugar en la superficie [25].

En cuanto a la curva de amplitud, esta revela información de la impedancia del sistema y de la resistividad a la transferencia de carga que presenta la superficie.

Diagrama de Nyquist. Este diagrama también es resultado de la respuesta en frecuencia del sistema; estos diagramas dan las funciones de transferencia que modelan el comportamiento físico del sistema proporcionando información acerca de la estabilidad de la respuesta ante una excitación externa. El examen visual de las gráficas de este diagrama indica el valor de la

Antecedentes

resistividad total del sistema, lo cual es de vital importancia para evaluar las propiedades electroquímicas del material, ya que hay que recordar que de la sencilla ley de Ohm se puede despejar el valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{corr}), gracias a que se puede conocer la corriente de corrosión (i_{corr}) así como la diferencia de potencial a la que el proceso ocurre [26].

$$V = RI \quad (\text{Ley de Ohm}) \rightarrow R_{corr} = \frac{V}{i_{corr}} \quad (1.8)$$

Una vez que se conoce la resistencia a la transferencia de carga R_{corr} , se puede hacer una rápida estimación de la rapidez de corrosión (v_{corr}) del material, ya que esta velocidad es inversamente proporcional a la resistencia a la transferencia de carga; lo anterior significa que entre más grande sea la R_{corr} , que se puede ver también como una tasa menor de transferencia de electrones, hará que la rapidez de la reacción de oxidación (v_{corr}) sea menor. Así, de la observación de la respuesta en este diagrama se obtendrá información acerca de que tan resistivo o no resistivo puede llegar a ser un sistema determinado [27].

Se pueden realizar modelados y análisis más completos y complejos a cerca del comportamiento y respuesta del sistema físico, mediante la modelación matemática de elementos de circuitos equivalentes, tales como los capacitores para modelar recubrimientos, las resistencias de los electrolitos, la doble capa, y demás elementos que tomen parte en el sistema a modelar, sin embargo, este modelado se encuentra fuera de los alcances de este proyecto, por lo que este estudio se limitará a la inspección visual del comportamiento en los diagramas del sistema, así como a extraer los valores pertinentes para las estimaciones cualitativas de la rapidez de corrosión para cada caso.

1.4.2. Voltamperometría Cíclica (CV).

La voltamperometría cíclica o CV (de *Cyclic Voltammetry*) es otra técnica electroanalítica en la cual interviene una perturbación al sistema en potencial, mientras se lee la respuesta en corriente. Se denomina cíclica ya que se realizan más de un barrido o lectura de todo el ciclo definido para la prueba.

Para realizar esta prueba se necesitan al menos dos electrodos: uno el de trabajo (fabricado del material que se desea evaluar); el otro electrodo es el electrodo de referencia, del cual se conoce su potencial de reducción y será de utilidad para medir el potencial del electrodo de trabajo. Muchas veces se cuenta con un electrodo auxiliar que sirve para equilibrar los electrones aportados o consumidos por electrodo de trabajo mediante el paso de corriente a través de él; a este electrodo se le denomina electrodo secundario, auxiliar o de sacrificio. Así se conforma el sistema de tres electrodos.

La señal de excitación es en potencial y es de forma triangular (pendiente creciente constante positiva). El barrido se inicia desde un potencial inicial E_i , hasta un valor denominado potencial de cambio o inversión E_c en la cual se invierte la dirección del barrido y se aplica potencial hasta que llega a un valor mínimo para después regresar nuevamente al valor de potencial inicial, el cual muchas veces es el potencial de circuito abierto **OCP** de la celda; una vez que se ha llegado al valor inicial, se inicia nuevamente el barrido con los mismos valores de potencial, mientras se registran los valores de corriente, los cuales no necesariamente son los mismos en cada ciclo (esto debido al fenómeno de histéresis del material). El número de ciclos será elegido en función del material de estudio, así como de las condiciones de la celda. El margen de potenciales elegidos debe ser aquel en el que tomen lugar la oxidación o la reducción del material de trabajo en la zona controlada por fenómenos de difusión.

Antecedentes

El ensayo se lleva a cabo en condiciones estables, por lo cual el electrolito debe estar en reposo. Cada ciclo tendrá su voltamperograma correspondiente.

La pendiente de variación de potencial indica la velocidad de barrido y este puede ser iniciado en cualquier sentido, ya sea en sentido anódico o catódico.

La información importante que se obtiene de estos diagramas son los valores de los potenciales de pico anódico E_a y catódico E_c , así como sus correspondientes valores de corriente i_a e i_c respectivamente.

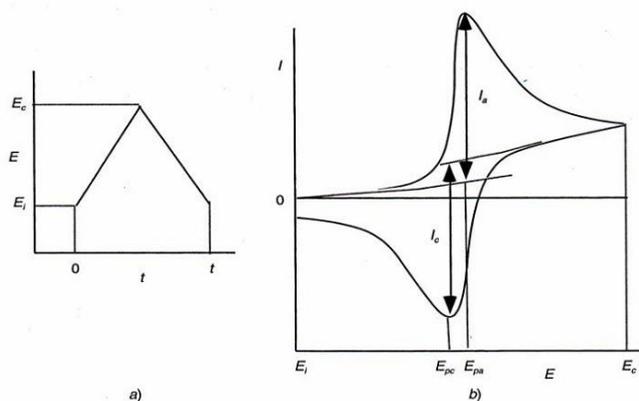


Figura 1.14. Voltamperometría Cíclica. (a) Barrido de potenciales y forma de la excitación. (b) Voltamperograma típico [27].

Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico, tal como en la figura 1.14 (b), se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Dado que la especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se aumenta el potencial. Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial se invierte obteniendo un aumento de corriente catódica, correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial. Nótese los valores donde se encuentran las corrientes de reacción catódica y anódica i_a e i_c ya que estos son valores importantes del diagrama resultante [28].

De la inspección de las curvas resultantes para los metales, se puede extraer también información relevante, tal como las zonas de activación y pasivación en el material, potenciales de activación y pasivación, zonas de transpasivación, así como los potenciales a los que se genera la capa de óxido, y la destrucción de la misma; así se puede observar que tan estable (o inestable) es una capa de óxido que pudiera actuar de forma benéfica o perjudicial al material estudiado.

1.5 Técnicas de caracterización

1.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica SEM (*Scanning Electron Microscopy*) se realiza en microscopios electrónicos (ME) y proviene de una serie de técnicas basadas en la interacción de los electrones con la materia que tienen como objetivo obtener información tanto estructural como de caracterización de la composición química. Se dice que estas técnicas son de poder atómico ya que la resolución que pueden alcanzar está en el orden de los angstroms [\AA], es decir, poseen resolución atómica gracias a que la longitud de onda asociada (λ) alcanzada por los electrones acelerados en el ME son menores a $1[\text{\AA}]$ con lo cual se pueden obtener una mayor resolución y observar objetos más pequeños que en los microscopios ópticos, de los cuales la λ asociada es de aproximadamente $0.5\mu\text{m}$, por lo cual no se pueden observar objetos de un tamaño menor a ese valor de λ . Un ME con las "lentes" adecuadas puede transformar a los electrones difractados por el material en una

Antecedentes

imagen real de éste, revelando ciertas características del material según la energía de los electrones detectados.

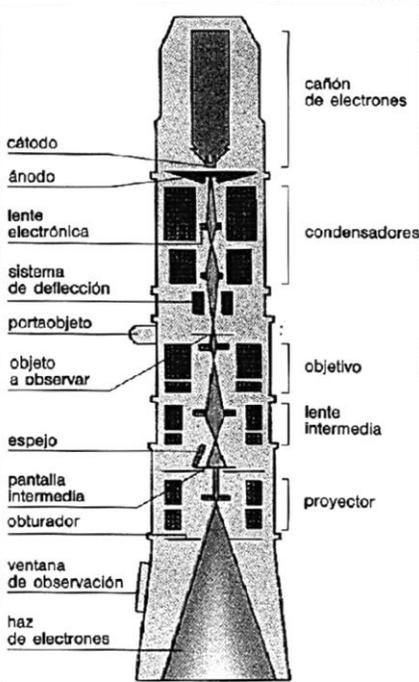


Figura 1.14. Esquema del microscopio electrónico SEM.

1.5.1.1. Principio de operación

El principio de operación de los ME es muy sencillo, en contraste con las cuestiones técnicas del equipo, que son más bien de alto grado de complejidad.

Los electrones en el ME se generan por efecto termoiónico en un filamento, que a su vez es un cátodo y que generalmente es de tungsteno (W); los electrones generados se aceleran a través de un campo eléctrico en un sistema sometido a vacío, con lo cual estos se monocromatizan, o dicho de otra forma, adquieren todos la misma longitud de onda λ . Para un voltaje de 100[kV] la longitud de onda asociada a los electrones es de 0.037 Å, mientras que aumentando la energía al orden de 1 [MV] se pueden obtener longitudes hasta de 0.01 Å.

El material al ser estimulado con un haz de electrones paralelo (colimado) da lugar a múltiples interacciones energía-materia y así, dependiendo de las respuestas en el material, se tienen diferentes técnicas de microscopía, tales como la de electrones secundarios (SE), electrones retro-dispersados (BSE), dispersión elástica e inelástica de electrones, fotoluminiscencia, rayos X característicos, entre otros.

En la técnica SEM se utilizan los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos por la superficie de la muestra con lo cual se puede generar una imagen correspondiente.

Para facilitar la emisión de electrones por la superficie del material, en caso de que esta no sea conductora de carga, se le aplica un fino recubrimiento de un metal conductor tal como el oro (Au).

El haz de electrones se puede concentrar en una zona diminuta, del orden de 20 Å, el cual va haciendo un barrido de la superficie de la muestra gracias a la deflexión que sufre el haz por parte de las bobinas. Conforme se hace el barrido, se va formando la imagen correspondiente a la zona que va recorriendo el haz de electrones hasta formar una imagen completa [29].

1.5.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que consiste en la dispersión de las ondas cuando interactúan con los objetos; ocurre en todo tipo de ondas, desde las ondas de sonido, hasta las ondas de radiación electromagnética, tal como la luz y los rayos X; estos últimos fueron descubiertos en 1895 por el científico alemán W. K. Röntgen quien observó que tenían la capacidad de penetrar en los objetos opacos; posteriormente se determinó que poseen una longitud de onda λ del orden de 10×10^{-10} [m], lo que equivale a un Angstrom (Å) y es precisamente el orden de magnitud de las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, motivo por el cual los rayos X son de las radiaciones más utilizadas para estudiar la estructura de la materia y la naturaleza de la estructura molecular.

Cuando los rayos X se propagan a través de una sustancia, se observan diferentes procesos de interacción, tal como sucede con los efectos del haz de electrones sobre la materia (sección 1.5.1.). Para el ensayo de difracción se consideran 3 principalmente:

Antecedentes

- **Difracción Coherente.** Esta produce haces difractados de la misma longitud de onda que el haz incidente (primario). Esto significa que la energía de los fotones en los haces difractados coherentes no cambia respecto al haz primario.
- **Difracción Incoherente.** También denominada difracción de Compton; consiste en un aumento de la longitud de onda en los haces difractados respecto al haz incidente, debido a una parcial pérdida de energía en los fotones que colisionan con los electrones del átomo. Este fenómeno es el que precisamente se denomina Efecto Compton.
- **Absorción de rayos X.** Proceso en el cual algunos fotones son disipados en direcciones aleatorias debido a la difracción, así como algunos fotones pierden su energía debido a la emisión de electrones que provocan en los átomos del sustrato por efecto de la ionización y/o efecto fotoeléctrico. Un ejemplo de este ensayo en el que se enfoca en estos fenómenos es el de fluorescencia de rayos X.

La difracción incoherente no es esencial cuando lo que interesa es la interacción de los rayos X con los arreglos cristalinos, por lo que generalmente se desprecia. Cuando la absorción es significativa, se toma como un efecto separado y se estudia aparte. Así, en primera instancia sólo la difracción coherente resulta en los patrones de difracción de estructuras periódicas.

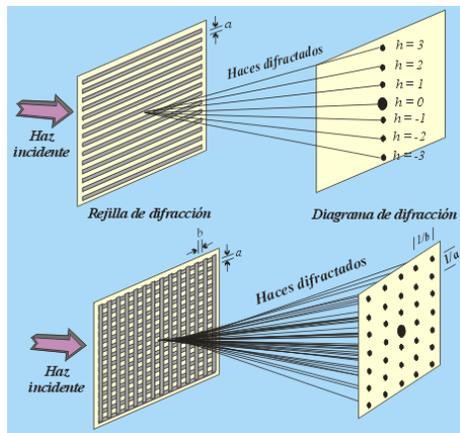


Figura 1.15. Ejemplos de patrón de difracción (espacio recíproco) [33].

1.5.2.1. Principio de operación

Cuando una onda interactúa y es difractada por un objeto puntual, el resultado de esta interacción es una nueva onda esférica (se propaga uniformemente en todas direcciones) con el origen coincidente al objeto puntual. Si no hay pérdida de energía, la onda resultante posee la misma frecuencia que la onda original (difracción elástica). Cuando dos o más objetos están involucrados, cada uno de ellos produce ondas esféricas con la misma λ , las cuales interfieren entre sí de forma constructiva y destructiva simplemente por adición de sus amplitudes. Si dos ondas con vectores de propagación paralelos están completamente en fase, la onda resultante tiene su amplitud duplicada mientras que las ondas que no se encuentren en fase se anulan unas a otras, con lo cual se generan los patrones discretos de difracción, tal como se ve en la figura 1.15.

La difracción sólo se presenta cuando la amplitud de onda del haz incidente es del mismo orden de magnitud de la distancia de separación entre los objetos difractados; así, para los cristales la amplitud de onda debe estar comprendida en el mismo rango que las distancias interatómicas más cortas, lo que es algo entre 0.5 y 2.5 Å. Esta condición queda satisfecha cuando se utiliza radiación electromagnética, y la que mejor queda en rango es la de los rayos X. Es importante hacer notar el hecho de que los rayos X difractan en los electrones más no en los núcleos, así que los centros de difracción activos no son los núcleos, sino las densidades electrónicas dispuestas periódicamente en el arreglo cristalino.

Los otros dos tipos de radiación que pueden difractar en los cristales son los haces de neutrones y los de electrones. Al contrario de los rayos X, los neutrones sólo pueden ser difractados por los núcleos, mientras que los electrones, al poseer carga eléctrica, pueden interactuar con los potenciales electrostáticos. En todos los casos los elementos de interacción son distribuidos de forma periódica sobre las posiciones cristalinas, por lo cual el principio de difracción a cada uno de ellos dará como resultado informaciones

Antecedentes

características de cada cristal.

Como resultado de la difracción se obtendrá un patrón de difracción con puntos de intensidad, el cual recibe el nombre de espacio recíproco, en la cual se encuentra contenida información acerca de la periodicidad de los elementos de difracción tales como las distancias entre dichos elementos, así como las posiciones de estos en el arreglo atómico. Hay que mencionar que el espacio recíproco recibe tal nombre ya que lo que se observa en los patrones de difracción es la medida del inverso (recíproco) de las distancias entre los puntos, así que para conocer las distancias y posiciones de los elementos en el espacio real hay que obtener el inverso de ellos.

Aplicando al espacio recíproco estas consideraciones y ciertas operaciones de simetría que van asociadas a grupos de geometría se puede revelar perfectamente el tipo de material, así como el arreglo atómico que posee con lo cual se da un paso enorme en la tarea de la caracterización del material, pues se ha demostrado que las propiedades físicas del material van ligadas estrechamente con el arreglo atómico que éste presente [30].

1.5.2.2. Ley de Bragg

Esta es una de las herramientas más útiles en la interpretación de los patrones de difracción. Esta ley fue formulada en 1913 por William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg, con lo cual ganaron el Premio Nobel de Física en 1915 por la determinación de la estructura cristalina del cloruro de sodio (NaCl), el sulfuro de zinc (ZnS) y el diamante [31].

Esta ley establece que existe cierta relación entre el ángulo de difracción (ángulo de Bragg), la longitud de onda de los haces y el espaciamiento interplanar.

De acuerdo a los Bragg [34], la difracción de un material cristalino puede ser interpretada y visualizada usando un concepto simple de reflexión especular del haz de rayos X incidente por una serie de planos cristalográficos en la superficie del material; estos planos son paralelos entre sí y tienen la misma distancia de separación entre planos adyacentes por lo cual cada plano puede ser considerado como un objeto de difracción por separado. El arreglo anterior es periódico en la dirección perpendicular a los planos y la distancia repetida en esta dirección es igual a la distancia interplanar d_{hkl} .

La difracción de un conjunto de objetos espaciados periódicamente sólo se presenta en ángulos específicos en los cuales se presenta la interferencia constructiva, estos ángulos son establecidos por la ley de Bragg, resultado del análisis geométrico de la figura 1.16:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (1.9)$$

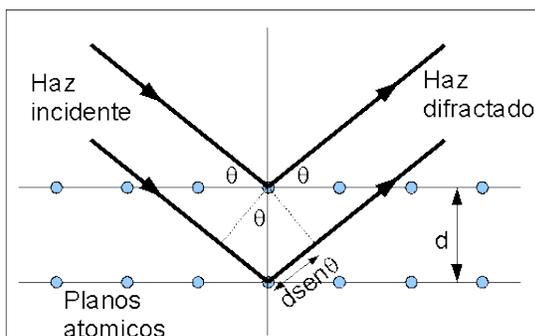


Figura 1.16. Esquemización de la Ley de Bragg.

La relación anterior es la Ley de Bragg, donde θ es el ángulo entre el plano y el haz de difracción, λ es la longitud de onda del haz, y n será el orden de difracción (dado por el plano de difracción).

Esta ley establece en qué ángulos se encontrará la interferencia constructiva para que en conjunto con la longitud de onda del haz de difracción, se pueda deducir la distancia interplanar d de cualquier orden; cuando $n=1$ se obtiene la distancia d de primer orden, es decir, la distancia que hay entre la superficie y el primer plano de átomos (u objetos) por debajo de ella, tal como se puede apreciar en la figura.

Antecedentes

Este cálculo es en espacio real, sin embargo es fácil extrapolar esta ley al espacio recíproco siempre y cuando no se pierda de vista que las distancias en el espacio real son las inversas del espacio recíproco y viceversa [30,32,34].

1.5.3. Microdureza.

Los ensayos de dureza son pruebas ideadas para medir de forma cuantitativa la resistencia de un material al ser penetrado por otro material más duro. Estos ensayos tienen carácter estático, son fáciles y rápidos de realizar además de que no deterioran significativamente la pieza que se ensaya [35].

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica (permanente) y se mide forzando la indentación de un penetrador, de ciertas características que dependen del tipo de ensayo, sobre la superficie de la muestra. El indentador, que normalmente tiene una geometría esférica, piramidal o cónica es de un material más duro que el material a ensayar para el cual fue diseñado. Al aparato con el cual se realiza la prueba se le denomina durómetro y dependiendo del tipo del indentador empleado y del rango de carga aplicada existen diferentes escalas, adecuadas para diferentes rangos de dureza.

Los ensayos más comunes y sus características son los siguientes.

- **Dureza Brinell.** Emplea como indentador una bola de acero templado o de carburo de Tungsteno (W_3C a W_6C). Para materiales duros es poco exacta pero fácil de aplicar. Es poco precisa con chapas de menos de 6mm de espesor. Estima resistencia a tracción.
- **Dureza Knoop.** Emplea un indentador con forma de diamante sobre el cual se ejerce una fuerza estándar, con lo cual mide la dureza en valores de escala absoluta.
- **Dureza Rockwell.** Se utiliza como indentador un cono de diamante y en algunos casos una esfera de acero templado. Esta es la prueba más extendida, ya que la dureza se obtiene por medición directa y es apto para todo tipo de materiales. Se suele considerar un ensayo no destructivo por el pequeño tamaño de la huella.
- **Dureza Shore.** Emplea un escleroscopio. Se deja caer un indentador en la superficie del material y se ve el rebote. Es adimensional, pero consta de varias escalas. La dureza del material será proporcional al rebote que presente, por lo cual se dice que es un método elástico, no de penetración como los otros.
- **Dureza Vickers.** Emplea como indentador un diamante con forma de pirámide cuadrangular. Para materiales blandos, los valores Vickers coinciden con los de la escala Brinell y es mejor que este ensayo para durezas en materiales más delgados o en zonas más superficiales [36].

Para este proyecto se eligió la dureza Vickers, pues es la que mejor se aplica para la determinación de propiedades en mediciones superficiales. Así que se hablará un poco más de este ensayo.

1.5.3.1. Dureza Vickers

Esta técnica fue introducida en 1925 por Sandland Vickers en Inglaterra y es un método derivado del método Brinell en el cual se usa una máquina calibrada para aplicar una carga por medio de un indentador de geometría piramidal hecha de diamante sobre la superficie plana del material a ensayar. El indentador deja una marca o huella sobre la superficie ensayada; esta marca tiene la forma del indentador, que es de pirámide recta de base cuadrada con un ángulo de 136° entre las caras opuestas, tal como se indica en la figura 1.17. [43]

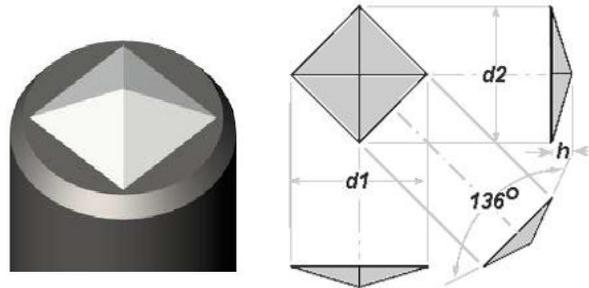


Figura 1.17. Dureza Vickers. (a) Geometría del indentador, (b) Geometría de la marca. [43]

El indentador debe estar finamente pulido con las aristas bien definidas; el buen estado de la punta del penetrador es de considerable importancia cuando la carga de la prueba es pequeña y la huella también, por lo cual hay que verificar y limpiar periódicamente la punta.

El número de dureza Vickers (**HV**) relaciona la carga aplicada con las dimensiones de la huella dejada en la superficie después de aplicar la carga y retirar el indentador. La siguiente expresión indica cómo se obtiene la dureza en términos del promedio de las diagonales medidas en la huella de indentación.

$$HV = \frac{P(\text{aplicada})}{A(\text{huella})} = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad 1.10$$

Donde **P** es la carga aplicada [Kg_f o N], **A** es el área de la huella, **d** es la diagonal promediada entre la diagonal vertical y horizontal de la huella [mm]. Para que las medidas sean confiables se deben tomar en cuenta algunas consideraciones como el hecho de que la carga debe ser perpendicular a la superficie y el tiempo de aplicación va desde 10 a 30 segundos, la aplicación de la carga debe ser suave sin golpes o vibraciones; el espesor de la muestra debe ser al menos de 1.5 veces la diagonal de la huella. La superficie de la muestra debe estar limpia, plana y pulida. Hay que tomar en cuenta que la penetración del indentador es de 1/7 de la diagonal de la huella [37].

1.5.3.2. Microdureza Vickers.

El ensayo de microdureza tiene los mismos principios que la dureza a escala normal, lo único que cambia es el hecho de que la escala de fuerza es mucho menor, con lo cual la marca que deja el indentador es mucho más pequeña, a tal grado que no se puede apreciar a simple vista, por lo cual es necesario contar con un microscopio óptico para poder medir las dimensiones de la indentación; de ahí la denominación de 'micro'-dureza. Esto es ideal para determinar la dureza de muestras muy pequeñas o en áreas muy pequeñas, tales como en las fases de una aleación, siempre y cuando estas sean más grandes que el área del indentador.

Según la ASTM el rango de carga que se aplica en esta técnica es de 1 a 1000 [g_f] gramos fuerza, que es precisamente lo que la diferencia del rango de fuerzas en escala normal, que va 1 a 120[Kg_f].

Antecedentes

La norma ASTM que rige este tipo de ensayos de microdureza, en los cuales se puede encontrar las escalas Vickers y Knoop es la norma ASTM-E384. También existen otras técnicas para la determinación de la microdureza a través del ultrasonido, el cual mide las perturbaciones causadas por las microindentaciones en la superficie de un material [38].

1.5.4. Nociones de Tribología y desgaste

1.5.4.1 Tribología

El término “tribología” es nuevo, acuñado hace apenas unos 30 años. Formalmente esta palabra está definida como *la ciencia y tecnología de la interacción de dos superficies que se encuentran en movimiento relativo entre sí, así como los fenómenos relacionados*. Esta ciencia tiene que ver con conceptos tales como fricción, lubricación y desgaste. La palabra proviene del griego “tribos”, que significa “frotamiento”. [39]

La importancia de esta ciencia recae en el hecho de que alrededor de un tercio de la energía global de consumo se desperdicia en pérdidas debidas a la fricción; de ahí que los esfuerzos en investigación y desarrollo vayan encaminados a las reducciones de estas pérdidas, lo cual traería un aumento en la eficiencia de los equipos sujetos a fricciones y con el aumento en la eficiencia también otros beneficios como menos contaminación y mayor ahorro económico [39].

El instrumento que se utiliza para medir estos parámetros se denomina tribómetro; en principio este es un instrumento sencillo, ideado por Coulomb, que sirve para demostrar las leyes del rozamiento. En un principio consistía en una mesa sobre la cual se deslizaba un prisma de madera con una fina varilla de metal incrustada en su parte superior, en la que se podían insertar diversas pesillas; el prisma va unido a un cordón que pasa por una polea y que se unía finalmente al extremo de un dinamómetro. Variando la masa total del conjunto prisma - pesillas con la inserción de pesas, se aprecia que la fuerza necesaria para ponerlo en movimiento variaba proporcionalmente con la masa total, mostrando con ello que la fuerza de rozamiento estática máxima es directamente proporcional a la fuerza normal ejercida por la superficie sobre el prisma, que en este caso es el producto de la masa total por el peso [40].

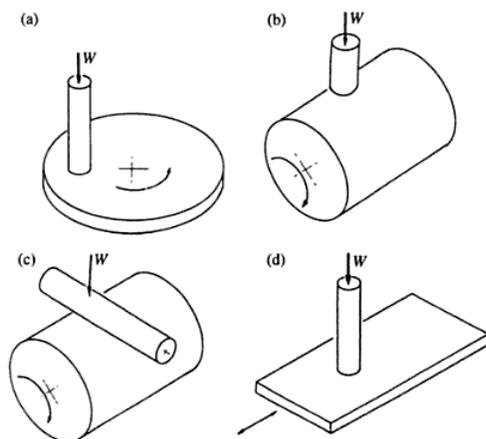


Figura 1.18. Esquemas de los equipos principales de medición de fricción [39].

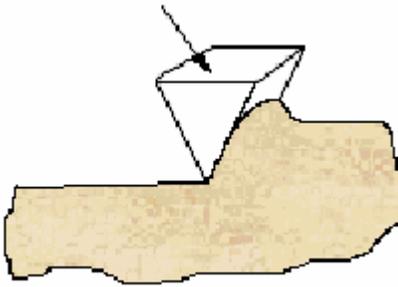
Los dispositivos más usados para estas pruebas son los que se pueden apreciar en la figura 1.18: (a) Punta en disco (*pin-on-disc*), (b) punta en cilindro, (c) cilindros cruzados y (d) plataforma reciprocante. La W denota carga.

En la actualidad se han variado estos instrumentos y han evolucionado en una serie de dispositivos, sencillos y complejos, que sirven para medir el desgaste debido a la fricción, sobre una pieza de metal (o de otros materiales), la cual es sometida a condiciones de trabajo (carga) similares a los requerimientos de la pieza. Generalmente durante estas pruebas, se pesa la pieza al inicio del ensayo y se pesa al final del mismo, al igual que se inspecciona visualmente, de tal forma que se pueda cuantificar la cantidad de desgaste que presenta la pieza a ciertas condiciones de trabajo. A estos ensayos se les conoce actualmente como ensayos de desgaste o tribométricos y se encuentran regulados por normas tales como la ASTM G99 [41], referente al dispositivo de punta-disco, que es el usado en este proyecto.

1.5.4.1. Desgaste

El desgaste se define como el daño progresivo, que implica pérdida de material, el cual ocurre en la superficie de un material como consecuencia del contacto y frotamiento que existe entre este y otros materiales (componentes) adyacentes. El desgaste es un compañero inevitable de la fricción; donde hay desgaste, hay fricción [40]. Es muy frecuente el uso de lubricantes entre piezas que se friccionan (tribopares) para minimizar el efecto del desgaste y el daño excesivo que tendrían si el contacto entre las superficies no tiene un lubricante de por medio. Es igualmente evidente que una disminución del desgaste acarrea muchos beneficios, tal como el aumento de la vida útil de las piezas y herramientas, disminuyendo gastos por remplazos así como evitar pérdidas en producción por mantenimiento.

El desgaste es un fenómeno complejo y muchos parámetros que entran en juego en el proceso de desgaste de una pieza, tales como las características superficiales (acabado, recubrimientos, perfilometría), las características intrínsecas del material (dureza, densidad, porosidad, ductilidad, etc.), el tipo de movimiento que hay entre las piezas, así como la presencia/ausencia de lubricantes, óxidos, partículas, residuos y otras partículas entre las superficies en contacto.



La tasa de desgaste de piezas en contacto, ya sea rodante o deslizante, se define convencionalmente como la pérdida de volumen de la superficie de interés por unidad de distancia de deslizamiento; las unidades están dadas por $[\text{longitud}^2]$. Para una superficie seca o no lubricada en situación de deslizamiento el desgaste depende de la carga normal a la superficie, la velocidad relativa de deslizamiento, la temperatura inicial, así como de las propiedades mecánicas y químicas de las superficies en contacto [39]. Un modelo de mecanismo de desgaste se puede apreciar en la figura 1.18.

Figura 1.18. Modelo de desgaste por abrasión.

Bibliografía.

- [1] **Ciencia e Ingeniería de la Superficie de Los Materiales Metálicos.** Alfonso José Vázquez Vaamonde, J. J. de Damborenea, Juan J. Damborenea González. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). 2001.
- [2] http://es.wikipedia.org/wiki/Acelerador_de_part%C3%ADculas
- [3] http://es.wikipedia.org/wiki/Modelo_at%C3%B3mico_de_Thomson
- [4] <http://www.pelletron.com/negion.htm>
- [5] <http://www.fisica.unam.mx/laboratorios/peletron/ACELERADOR/terminal.html>
- [6] **Aceleradores de Partículas.** Dr. Eduardo Andrade. Instituto de Física, UNAM. Documento digital.
- [7] <http://www.pelletron.com/charging.htm>
- [8] http://es.wikipedia.org/wiki/Hexafluoruro_de_azufre
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur_hexafluoride
- [10] **De la piedra al láser.** Roberto Fieschi. Ediciones del Serbal, 1987.
- [11] **Miracle Metals.** Ellsworth Newcomb & Hugh Kenny. G. P. Putnam's Sons. N. Y. 1965.

Antecedentes

- [12] **Acero**. Lorenzo Martínez Gómez. Colección La Ciencia para Todos. Fondo de Cultura Económica. 1997.
- [13] <http://www.laeconomia.com.mx/produccion-mundial-de-acero/>
- [14] <http://enciclopedia.us.es/index.php/Hierro>
- [15] <http://es.wikipedia.org/wiki/Austenita>
- [16] **Metalotecnia**. Domenico Lucchesi. Editorial Labor. 1973.
- [17] **Aceros inoxidables**, Gabriele di Caprio. EBRISA, 1987.
- [18] **Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales**. William F. Smith, Javad Hashemi, McGraw Hill. 4ta Ed. 2006.
- [19] <http://maquitoblog.wordpress.com/2010/04/16/los-anodos-de-sacrificio/>
- [20] <http://es.wikipedia.org/wiki/Reducci%C3%B3n-oxidaci%C3%B3n>
- [21] **Corrosión and Protection**, E. Bardal. Springer. 2004.
- [22] **Química**, Raymond Chang. McGraw Hill. Novena edición (2007). Pag. 1100
- [23] **Impedancia Electroquímica Interpretación de Diagramas Típicos con Circuitos Equivalentes**, Ulises Piratoba M., Álvaro Mariño C., Jairo Olaya F. Dyna, Año 77, Nro. 164, pp. 6975. Medellín, Diciembre de 2010.
- [24] http://es.wikipedia.org/wiki/Diagrama_de_Bode
- [25] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, P. Merino, X.R. Nóvoa, G. Pena and M.C. Pérez. *Electrochemica. Acta*, **53**, 6000 (2008). *Electrochemical behaviour of an AISI 304L stainless Steel implanted with nitrogen*.
- [26] <http://es.scribd.com/doc/51394319/24/Diagramas-de-Nyquist>
- [27] **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**, Andrzej Lasia. Département de chimie, Université de Sherbrooke, Québec. Academic/Plenum Publishers, New York , 1999.
- [28] **Introducción Al Análisis Instrumental**, Lucas Hernández H., Claudio González Pérez. Editorial Ariel, 2002.
- [29] **Microscopia Electrónica**. Cecil E. Hall. Editorial Ediciones Urmo. Mc Graw- Hill. Barcelona, España, 1970.
- [30] **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**, Vitalij K. Pecharsky & Peter Y. Zavalij. Second edition, Springer.
- [31] http://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg
- [32] **X-Ray Crystallography**, M.J. Buerger. John Wilet & Sons. 1942.
- [33] http://www.uned.es/cristamine/cristal/drx_mrc.htm
- [34] **The Reflection of X-Rays by Crystals**, W. H. Bragg & W. L. Bragg. Proceedings of The Royal Society of London, Series A, 1913.
- [35] **Tecnología de los Metales**, A. Malishev, G. Nikolaiev, Yu. Shuvalov. Quinta edición. Editorial Mir, Moscú, 1979.
- [36] <http://es.wikipedia.org/wiki/Dureza>
- [37] **Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales**, William F. Smith & Javad Hashemi. Cuarta edición, McGraw-Hill, 2006.
- [38] **Metals Handbook**, Vol. 8, 8a. ed., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973.
- [39] **Engineering Tribology**, Volumen 10. John Williams. Cambridge University Press, 2005.
- [40] **Principles and Applications of Tribology**. Bharat Bhushan. Ed. John Wiley & Sons, 1999.
- [41] Norma ASTM G 99. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.
- [42] http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Cyclotron_patent.png. (Consultada en Octubre, 2012)
- [43] Norma ASTM E 384. *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials*.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En esta sección se describe el trabajo realizado durante la etapa experimental de este proyecto. Como objetivo de estas páginas se tiene el definir a detalle cómo se han realizado todos los ensayos para garantizar su aplicación y reproducibilidad en las mismas condiciones.

Como punto de partida se realizó la caracterización de una muestra del material proporcionado sin implantación, al cual se denotará como 'blanco' y servirá de referencia para cotejar los cambios de comportamiento del material posterior a las diferentes dosis de implantación que se han llevado a cabo. Los ensayos siguen tres líneas diferentes: en primer lugar se realizó una caracterización morfológica donde se observó por medio de técnicas metalográficas la microestructura del material, se determinaron las fases presentes, la forma de los granos, los límites y hasta los defectos que se presentaron, ya que en conjunto se proporciona información del comportamiento del material. Posteriormente se realizó también la determinación de la composición química para corroborar que efectivamente se trate del material esperado. En segundo lugar se realizó la caracterización de la mecánica superficial por medio de la microdureza y ensayos de tribología (en este caso desgaste), ya que este trabajo se centra en un procedimiento de modificación superficial. En tercer lugar y de forma simultánea a los puntos anteriores se realizaron los ensayos de caracterización electroquímica, haciendo énfasis en la determinación de la resistencia a la corrosión, tanto para el blanco como para las muestras implantadas. Se realizaron diferentes pruebas electroquímicas, ya que cada una proporciona información característica y se complementan entre sí. Las principales técnicas que se utilizaron fueron espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y voltamperometría cíclica (CV). En la figura 2.1 se esquematiza el procedimiento experimental realizado en este trabajo. Se resume la caracterización realizada a las muestras de acero inoxidable con y sin tratamiento superficial (implantación con nitrógeno); este diagrama es la columna vertebral del proyecto.

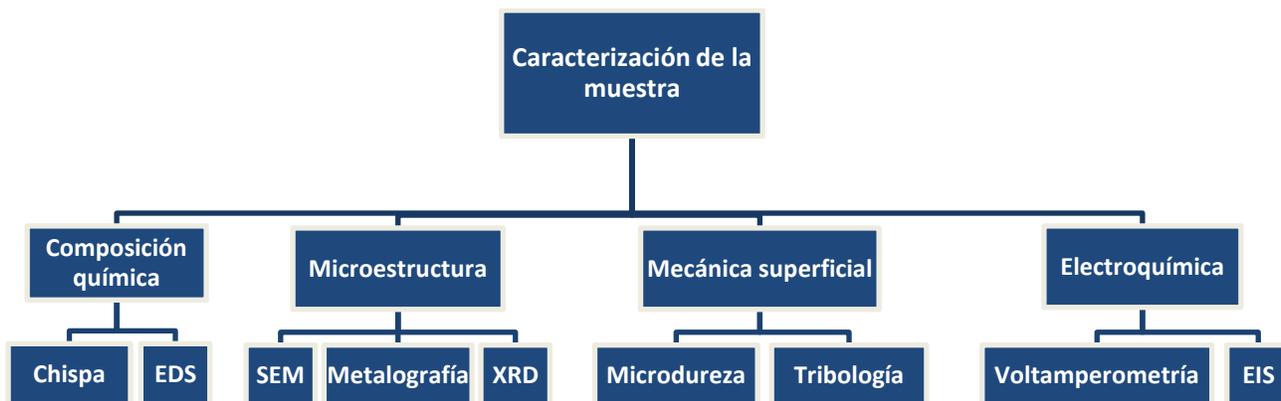


Figura 2.1. Esquematación del procedimiento experimental.

2.1 Composición química.

Se realizaron análisis de la composición química del acero para corroborar que se tratara efectivamente de acero inoxidable AISI 316. El primero de los análisis fue por medio de análisis químico por espectrometría de emisión óptica (de Chispa, *single spark*), dada la rapidez y confiabilidad del análisis [1]. Este método consiste en detectar las longitudes de onda característica de cada elemento cuando sus electrones son excitados mediante una diferencia de potencial entre las terminales de alto voltaje, con lo cual se genera la chispa característica de este ensayo. Este ensayo tiene algunas limitantes, una de ella es la determinación del cromo (Cr) y de níquel (Ni) en porcentajes superiores al 6 por ciento en aceros, pero proporciona una buena aproximación del tipo de material de trabajo así como la composición de los principales elementos aleantes. Los resultados se muestran en la tabla 2.1. Los valores anteriores son producto del promedio de tres mediciones en diferentes puntos sobre el mismo material.

Elemento	Fe [%]	C [%]	Cr [%]	Ni [%]	Mn [%]	Si [%]	Mo [%]	Co [%]
Cantidad	72.8	0.0448	> 6	> 6	1.899	0.553	0.227	0.1146
Elemento	P [%]	S [%]	Cu [%]	Al [%]	Ti [%]	V [%]	Nb [%]	Pb [%]
Cantidad	0.0859	0.152	0.3354	0.0115	0.0195	0.0763	0.0198	0.0043

Tabla 2.1. Análisis elemental de los sustratos metálicos de acero inoxidable mediante la técnica de chispa.

Para complementar este análisis se utilizó espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de acuerdo al procedimiento técnico PT-USAI-FQ-LM-001, en la Unidad de Servicios de Apoyo la Investigación (USAI), Facultad de Química, UNAM. El equipo es marca Oxford modelo ISIS con resolución de 133 eV, que detecta elementos desde carbono hasta uranio. Hay que señalar que no se obtuvieron resultados significativos del carbono mediante esta técnica, de aquí se hayan tomado los dos análisis como complementarios. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 2.2, los cuales también son el producto de valores promedio de los porcentajes obtenidos mediante EDS.

	Fe [%]	C [%]	Cr [%]	Ni [%]	Mn [%]	Si [%]	Mo [%]	V [%]	P [%]	S [%]
Elem%	71.05	-	18.63	7.727	1.175	0.532	0.197	0.085	0.015	0.152
Atomic%	69.986	-	19.709	7.239	1.753	1.037	0.113	0.092	0.079	0.028

Tabla 2.2. Análisis elemental de los sustratos metálicos de acero inoxidable mediante la de SEM – EDS.

Desarrollo experimental.

2.2 Microestructura

2.2.1. Metalografía

Se realizó la metalografía sobre la muestra sin implante para obtener la información del sustrato sin el proceso de modificación, tal como llegó, y poder comparar después con las muestras de los ensayos de modificación superficial de implantación con diferentes dosis de iones Nitrógeno en el sustrato (acero inoxidable AISI 316).

La muestra se montó en baquelita (*Struers Mounting Resin 6*) y se lijó con lijas número 150, 220, 350, 500, 600, 800, 1000 y 1200, con su respectivo cambio de orientación en cada cambio de lija y a partir de la lija 800 el lijado se hizo a mano, en plano, para asegurar un lijado más uniforme sin generar otros planos; a partir de la lija 800 hasta el pulido se utilizó únicamente agua destilada y alcohol metílico para secar las muestras después de los enjuagues. El pulido y el lijado se realizó en un equipo marca Struers y se siguió la norma ASTM E3 de preparación metalográfica [2].



Figura 2.2. Muestras montadas y resina utilizada.

Una vez terminado el lijado grueso y fino, se pulió la muestra en paño de microfibra, utilizando alúmina a unas 110 rpm, moviendo la muestra lentamente en sentido opuesto al giro del plato, hasta obtener el terminado espejo. Para pasar de lijado a pulido se cambió totalmente de plato, con la finalidad de contaminar lo menos posible el paño de pulido y así evitar rayones en la superficie.

La muestra se almacenó en una campana sellada con desecante en el interior, para atrapar la humedad de la atmósfera y proteger las muestras de la corrosión.

2.2.2. Ataque químico

Como revelador de grano se utilizó la mezcla ASTM *Etchant #88* [3], la cual está diseñada especialmente para el uso en aceros inoxidables. Su preparación es fácil y los reactivos son comunes en el laboratorio, además de efectivo, ya que se probaron otros tres reactivos y resultó que éste era el que ofrecía mejores resultados para este acero. La composición del reactivo ASTM #88 se muestra en la tabla 2.3.

Reactivo	Cantidad [mL]
Ácido Nítrico (HNO_3)	10
Ácido Clorhídrico (HCl)	20
Agua destilada	30

Tabla 2.3. Composición química del reactivo para atacar las muestras de acero inoxidable [3].

Desarrollo experimental.

La norma dice que se use en una campana de extracción ya que la reacción despidió dióxido de nitrógeno gaseoso. Se sumerge la muestra de unos segundos a un minuto, ya que es un reactivo fuerte. La solución se descarta al colorarse naranja. Como experiencia no se recomienda almacenarlo durante mucho tiempo, ya que pierde reactividad, así que es preferible preparara pequeñas cantidades para usar inmediatamente y descartar.

La observación se realizó en un microscopio óptico marca Olympus, similar al que se observa en la figura 2.3, con software integrado, logrando micrografías a diferentes aumentos.



Figura 2.3. Microscopio óptico.

2.2.3. Rayos X

Este ensayo se realizó en el Instituto de Investigación en Materiales (IIM, UNAM), en un equipo Bruker modelo D8 *Advance* con una fuente de radiación de $\text{CuK}_\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ en un intervalo de 10° a 80° en 2θ con un tamaño de paso 0.025° con un tiempo de paso 0.6 s y un voltaje de operación 30 kV a 40 mA.

Se realizó un barrido de 2θ que va de 20° a 90° , buscando las fases presentes en la muestra en blanco de acero inoxidable, para después buscar cambios de dicha fase en las muestras con diferentes dosis de implantación de nitrógeno, el cual podría alterar la morfología del sustrato en la capa de depósito. Entre mayor sea la dosis, mayor será los cambios que estos iones generarán en el sustrato. En la Fig. 2.4 se muestra una fotografía del equipo utilizado.

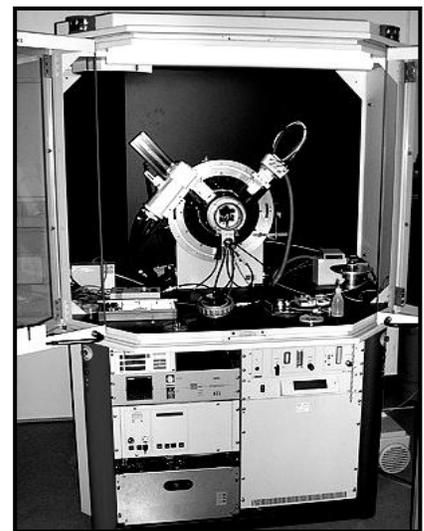


Figura 2.4. Equipo XRD del IIM, UNAM.

Desarrollo experimental.

2.2.4 SEM

Este ensayo se hizo a la par que el EDS, en la USAI de Facultad de Química. Las muestras se analizaron utilizando un microscopio de barrido de presión variable marca JEOL modelo 5900LV (Fig. 2.4) con un rango de magnificación de 18X a 300,000X, una resolución de 3 nm en alto vacío y 5 nm a bajo vacío con un sistema acoplado de energía por dispersión de rayos – X (EDAX) con un voltaje de aceleración de 20 keV con ángulos de incidencia de 45°. La superficie analizada dependió de la magnificación seleccionada, llegando a obtener un límite de detección de 1 µm.



Como objetivo se fijó el observar la microestructura superficial a nivel microscópico de la muestra, en primer lugar del blanco, y posteriormente observar lo que sucedió con las implantaciones, así como también después de los ensayos de desgaste para observar las marcas de desgaste e igualmente después de los ensayos electroquímicos para estudiar los cambios en la superficie generados por los productos de corrosión y picaduras generados del ataque de NaCl al 0.1M.

Figura 2.4. Equipo de SEM-EDAX utilizado en la USAI-FQ.

2.3 Mecánica Superficial

2.3.1 Microdureza

Una vez obtenidas las primeras muestra de implantación, lo primero que se hizo fueron los ensayos de microdureza. Éstas se realizaron en el Instituto de Física de la UNAM con un equipo Matsuzawa modelo MHT2 (Fig. 2.5). Las muestras debieron contar con acabado espejo y debieron estar lo más limpias posibles, por lo que se utilizó solvente limpiador. La muestra se montó de forma perpendicular al plano de indentación.

Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

- **Indentador:** Pirámide cuadrangular de diamante
- **Carga:** 50 [gr]
- **Tiempo:** 20 [s]

Se probaron diferentes rangos de carga para la indentación, buscando que la marca del indentador fuera lo más pequeña posible y que la penetración igualmente fuera la menor, ya que el objetivo es comprobar cómo modifica la implantación iónica las propiedades de dureza en la región más superficial posible, ya que de lo contrario se podría estar estudiando el comportamiento profundo del sustrato.



Figura 2.5. Equipo de microdureza Vickers Matsuzawa MHT2.

Desarrollo experimental.

Se estudiaron las marcas con 10, 25, 50 y 100 [g_f] observándose que por debajo de 50 [g_f] las marcas eran muy pequeñas y se perdían con la topografía del sustrato. Por encima de 50 [g_f] las marcas eran demasiado grandes y la penetración mayor. Recordando que la penetración del indentador es de un séptimo de la longitud de alguna de las diagonales de la pirámide (según la norma ASTM E384), por lo tanto la fuerza adecuada para este estudio se fijó a 50 [g_f]. Todos los ensayos se llevaron a cabo con las mismas condiciones experimentales, para tener una base sólida de comparación entre los resultados que cada ensayo arroje. [4]

Esta prueba consiste básicamente en hacer la indentación y medir mediante los objetivos de aumento la longitud de las dos diagonales (Fig. 2.6).

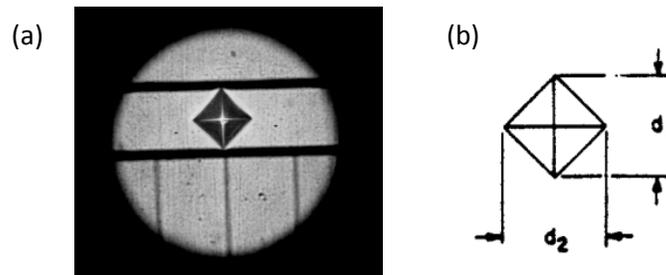


Figura 2.6. Esquemización del ensayo de microdureza Vickers mostrando la marca de indentación con la indicación de las diagonales d_1 y d_2 (a) y mostrando el detalle de la medición de las diagonales (b) [4].

Una vez medidas las longitudes de las diagonales se obtuvo un promedio de ellas para después aplicar la expresión que evalúa la dureza Vickers, para así comparar los resultados y determinar el aumento porcentual de la dureza en las muestras implantadas [3].

$$HV = 1854.4 \cdot \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (2.1)$$

Donde:

- HV = Microdureza Vickers equivalente a [g_f/μm²]
- P = Fuerza [g_f]
- d = Promedio de las diagonales [μm]

La medición de la microdureza en las muestras se realizó en marcas aleatorias distribuidas homogéneamente, cubriendo la mayoría de la superficie de la muestra, para analizar datos confiables a cerca de la homogeneidad de la microdureza en la superficie de nuestro material.

2.3.2 Tribología (desgaste)

Estas pruebas se realizaron en la Facultad de Ingeniería, Edificio de Posgrado, en el Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA), en un equipo de desgaste y fricción tipo punta y disco (*pin-on-disk*) fabricado por *Swansea Tribology Centre*, modelo *Cignus* (Fig. 2.7).

Las condiciones experimentales se diseñaron de tal forma que se ajustaran a la norma ASTM E99 [5] la cual regula este tipo de ensayos, así como al mismo manual de la máquina, el cual difiere en algunas características de lo estipulado en la norma. Todas las muestras se sometieron a las mismas condiciones mostradas por la tabla 2.4.

Desarrollo experimental.

Durante las pruebas no se aplicó un lubricante al par de desgaste, puesto que por el momento no se desea conocer la respuesta de las muestras en presencia de algún lubricante en específico, sino que simplemente se desea evaluar los cambios en el mecanismo de desgaste que se presenten entre las superficies en contacto directo.



Figura 2.7 Equipo de desgaste y fricción 'Cignus'.

probeta y se limpió cuidadosamente. En este caso se utilizó limpieza ultrasónica con las probetas inmersas en acetona para garantizar el retiro de todos los restos de materia y contaminantes antes de pesar y registrar el peso final de las probetas.

Teniendo el peso inicial y el final se obtuvo la diferencia, lo cual es la pérdida de materia que registra cada probeta y mediante este dato fue posible obtener los datos de desgaste p las siguientes expresiones, las cuales fueron extraídas del manual de la máquina.

Las expresiones aquí referidas también fueron comparadas con las de la norma ASTM citada anteriormente para este ensayo y resulta que son muy similares, aunque tienen algunos cambios que han de obedecer al diseño propio de la máquina.

La ecuación del coeficiente de desgaste indica la resistencia al desgaste que tiene un material en razón de los parámetros de la máquina:

$$K = \left(\frac{V_d H}{LS_0} \right) \longrightarrow \text{Coeficiente de desgaste.} \quad (2.2)$$

Donde:

Parámetro	
Desgaste	Punta-disco
Temperatura	Ambiente
Área de contacto	0.25 [cm ²] (aprox.)
Lubricación	No
Recorrido	1000 [m]
Velocidad	150 rpm
Carga	Peso muerto del eje (1 [kg _m])

Tabla 2.4. Parámetros experimentales de la prueba de desgaste.

Este ensayo mide de forma indirecta el desgaste que presentan en las muestras mediante la pérdida de masa de las probetas que se registra después del ensayo. Por lo cual una vez que se han fijado los parámetros propios del equipo se registra cuidadosamente el peso de las muestras mediante una balanza analítica Ohaus modelo *Pioneer* de 65 [g] con una sensibilidad de 0.0001 [g]; después se monta en el equipo y se acciona.

Se deja correr durante 27 minutos, que es lo que dura cada uno de los ensayos a la velocidad indicada para hacer el recorrido normalizado. Posteriormente se desmontó la

probeta y se limpió cuidadosamente. En este caso se utilizó limpieza ultrasónica con las probetas inmersas en acetona para garantizar el retiro de todos los restos de materia y contaminantes antes de pesar y registrar el peso final de las probetas.

Desarrollo experimental.

K = Coeficiente de desgaste [cm^2/Kg]
H = Dureza del material [Rockwell-B]
L = Carga axial de la prueba [Kg]
S₀ = Distancia de deslizamiento [cm]
V_d = Volumen de desgaste [cm^3]

Análisis dimensional.

$$\frac{\text{cm}^3 \cdot B}{\text{Kg} \cdot \text{cm}} = \frac{\text{cm}^2}{\text{Kg}}$$

Como se observa, la dureza del material viene dada en términos de la dureza Rockwell B, por lo que se recurrió a la norma ASTM E140, que trata sobre los cambios de escala en dureza [6].

Se tomó la expresión de cambio de escala Vickers a Rockwell-B para aceros no austeníticos; el acero inoxidable AISI 316 es austenítico, pero la norma no contempla este cambio de escala para aceros austeníticos por lo que se recurrió a la expresión de aceros no austeníticos, después de revisar cuidadosamente que los valores obtenidos de las durezas de las muestras en escala Vickers estuvieran contemplados en las tablas de dureza para estos aceros; a partir de estas tablas se obtuvieron las expresiones de los polinomios para hacer las conversiones. Así que la expresión utilizada fue la ecuación 2.3.

$$HRB = +1.14665 \times 10^2 + 8.82795 \times 10^{-2}(HV) - 1.41855 \times 10^{-4}(HV)^2 - 6.69528 \times 10^{-3}(HV)^{-1} \quad (2.3)$$

$$R^2 = 0.9998$$

Los resultados obtenidos de la ecuación 2.3 se introducen directamente en la ecuación del coeficiente de desgaste.

La carga axial de la muestra es, como se ha comentado, el peso muerto del eje de rotación del sistema en la configuración del aparato, es decir, el peso muerto que equivale a 1 [Kg_m].

$$S_0 = (rpm) \cdot (\phi \cdot \pi) \cdot (t) \quad (2.4)$$

La ecuación 2.4 permite calcular la distancia de deslizamiento, y toma en cuenta la velocidad angular de la prueba (**rpm**) así como el diámetro de colocación de la misma (**φ**) en el plato de

las probetas, ya que éste tiene varias posiciones. Para este ensayo se fijó la distancia de deslizamiento (**S₀**) en un recorrido de 1000 [m], para seguir con este parámetro la norma, así que únicamente se despejó el valor del tiempo pues se conocían todas las demás variables. El tiempo resultante para lograr el recorrido deseado la velocidad más baja que permitió el aparato (150 rpm) fue de 27 minutos. Para evaluar la duración de cada prueba se utilizó un cronómetro.

El último parámetro que se necesitó para obtener el coeficiente de desgaste fue el volumen de desgaste (**V_d**), el cual se obtuvo al evaluar la diferencia de peso antes y después de la prueba, dividida por la densidad del material (ecuación 2.5). La densidad del acero inoxidable AISI 316 se estima en 7.96 [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] [7].

$$\frac{P_i - P_f}{\rho} = \frac{D_p}{\rho} = V_d \quad (2.5)$$

Donde:

V_d = Volumen de desgaste [cm^3]
P_i = Peso inicial de la probeta [g]
P_f = Peso final de la probeta [g]
ρ = Densidad del material [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
D_p = Diferencia de Pesos [g]

Una vez obtenido el coeficiente de desgaste, se procedió a determinar la Razón de Desgaste, la cual

Desarrollo experimental.

determina el régimen de desgaste con respecto a la carga; cuando las cargas son bajas el régimen de desgaste es moderado [8]. La carga que se contempló para la prueba fue la mínima posible que correspondió al peso muerto del eje de la máquina, equivalente a 1 [Kg_m].

Cabe aclarar que el objetivo de este trabajo no ha sido evaluar el desgaste ocasionado por cargas severas sino el cuantificar el efecto de la modificación superficial en las propiedades de desgaste estándares a nivel superficial.

La razón de desgaste se define de la siguiente forma:

$$\text{Razón de desgaste} \longleftarrow q = K L \rho \quad (2.6)$$

Donde ' q ' es la Razón de desgaste [Kg/cm], ' K ' es el Coeficiente de Desgaste [cm²/Kg], ' L ' es la Carga axial de la prueba [Kg_m] y ' ρ ' es la densidad del material.

Las probetas tienen una geometría particular, la cual se tomó del manual de operación de la máquina. Estas deben ser maquinadas en torno ya que se trata de un sólido de revolución. En la parte superior tienen un maquinado en fresa como se indica en la figura 2.8(a), de forma que al ser insertadas en el plato de pruebas y sujetarse por la cubierta, dicho maquinado no permite el giro de las probetas, permitiendo que las probetas se mantengan en la misma posición a lo largo del recorrido de prueba; lo anterior se traduce en que el desgaste se hará en una sola dirección.

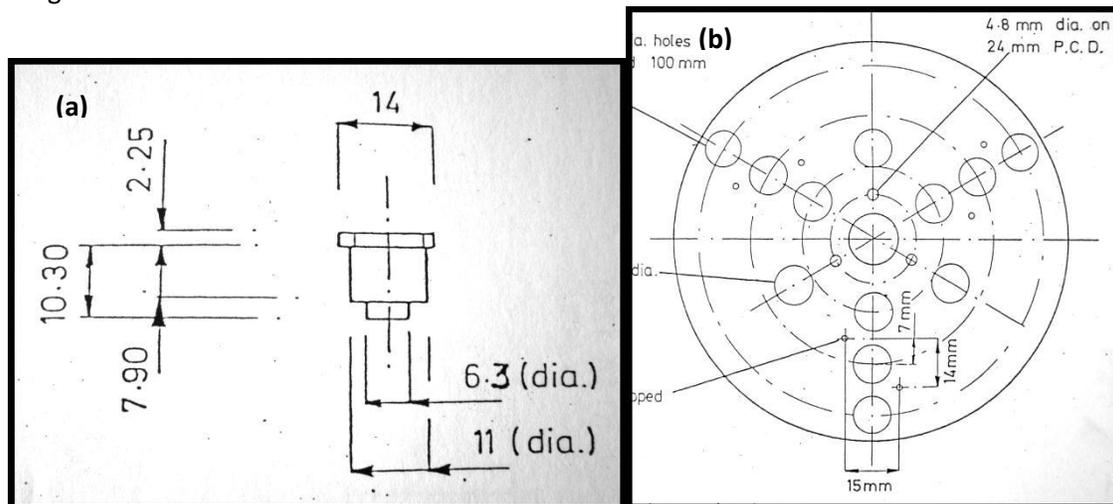


Figura 2.8. Planos de (a) fabricación de las probetas y (b) posiciones del portamuestras.

La probeta tiene que ser maquinada toda del mismo material a probar, sin embargo, en este trabajo de investigación se tuvo una severa restricción, ya que la implantación debió realizarse en placas delgadas de pequeña área superficial (1 × 1 cm) como lo establecen las condiciones de la máquina de implantación (el acelerador de partículas Pelletron); se tuvo que cortar por medio de la cizalla de pedal pequeñas muestras implantadas de 0.25 [cm²]. Una vez cortadas las muestras, éstas fueron adheridas a las probetas maquinadas de otro material (acero de uso común) en la posición del punto donde se realizará el contacto de desgaste. Antes de pegar las muestras implantadas se midió el grosor de estas placas para rebajar esa longitud a las probetas de acero, para lograr que el sistema, es decir placa implantada más soporte de probeta, tuviera la altura especificada por el manual de la máquina de desgaste.

Desarrollo experimental.

Se utilizaron dos pegamentos de marcas comerciales, KolaLoca y LockTite. Los dos dieron un buen resultado, ya que no se despegó ni una muestra durante las pruebas. Igualmente se cuidó de que las muestras quedaran horizontales en las probetas base; esto es importante de forma que el desgaste se genere de forma homogénea en toda la superficie. En la figura 2.9 se puede apreciar como quedaron finalmente las probetas.

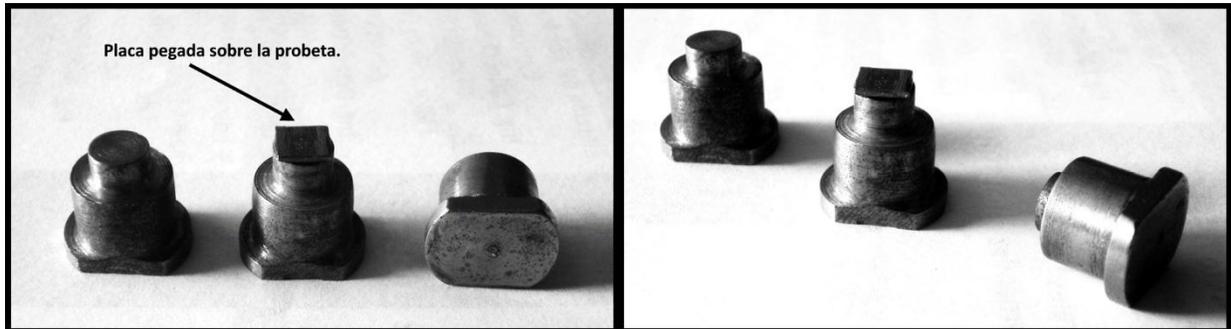


Figura 2.9. Detalle de las probetas montadas con la placa pegada y el maquinado para sujetarse.

También se tuvieron que hacer consideraciones especiales en cuanto al área de contacto de la muestra, ya que la geometría original de la superficie de desgaste era redonda, mientras que las placas divididas tuvieron una geometría superficial cuadrada. Así, se obtuvieron las áreas de cada una de las geometrías y se modificaron las ecuaciones de desgaste de acuerdo al área de contacto en que se generó el desgaste efectivo.

Durante las pruebas igualmente se observó que el desgaste no fue homogéneo como se esperaba, por lo que se debió tomar otras consideraciones, como el hecho de medir el área que se gastó efectivamente mediante un software de análisis gráfico de distribución libre, llamado Scion Image [9].

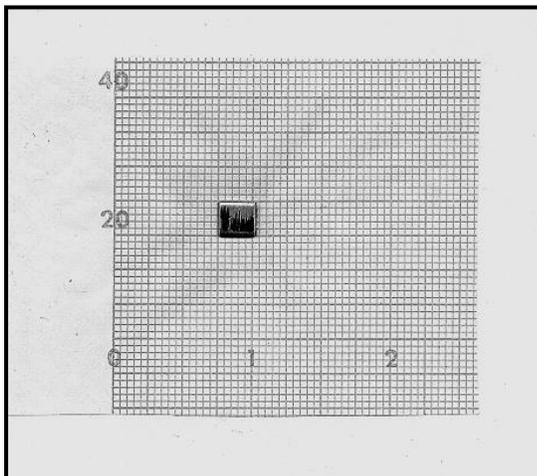


Figura 2.10. Ejemplo de medición de área efectiva de desgaste.

Para realizar dicha operación, se tomaron las placas después del ensayo y se separaron de la probeta base. Después se colocaron y sujetaron sobre papel milimétrico para ser escaneadas y medir el área real de desgaste.

En la figura 2.10 se muestra un ejemplo de cómo quedó una de las imágenes digitalizadas de las placas después del ensayo de desgaste. Mediante el software se aisló y cuantificó el área de desgaste y mediante un patrón de medida conocida se contaron los pixeles de dicha área y se convirtió a escala real: cada pixel es un contador de área, por lo que sólo se indicó mediante algún patrón de longitud conocido a cuánto equivalía una cantidad determinada de pixeles. Para esta función sirvió muy bien el papel milimétrico, ya que se conocía cuántos pixeles cubrían una distancia conocida, por decir algo unos 5 [mm], en los cuales se contaron 30 pixeles.

Desarrollo experimental.

2.4 Mediciones Electroquímicas

Se realizaron dos pruebas electroquímicas consecutivas siendo la primera la espectroscopia de impedancia electromagnética (EIS), considerada como una técnica de análisis no destructiva y voltamperometría cíclica (CV), la cual utilizó potenciales más altos, por lo que seguramente generó cambios en la superficie del electrodo de trabajo, modificando las condiciones electroquímicas a nivel micro-estructural; posterior a esto, se realizó nuevamente una medición con impedancia (EIS) para observar si efectivamente habían cambiado las propiedades electroquímicas del material. El objetivo de estos ensayos es determinar el efecto de la modificación superficial con distintas dosis de nitrógeno en las propiedades electroquímicas del acero inoxidable.

2.4.1. Celda electroquímica

Lo primero que se hizo en esta sección fue la construcción de dos celdas electroquímicas de corrosión, tal como se muestran en la figura 2.11, para las cuales se utilizó acrílico comercial. Cada una de las celdas consistió de un cuerpo central cilíndrico de 5.8 [cm] de diámetro, con un largo de 11 [cm]; se colocaron dos placas de acrílico plano a ambos lados en las cuales se situarían las muestras de acero para las pruebas electroquímicas. De igual forma, estas placas a los extremos jugaron el papel de sostén para la celda de corrosión. En el cuerpo cilíndrico se maquinaron dos orificios, uno de media pulgada y el otro de tres octavos, en los cuales fueron introducidos el electrodo de referencia que fue electrodo de calomel saturado (ECS) y el contraelectrodo que fue de lámina de grafito. Mediante estas dos celdas de corrosión se pudieron montar hasta 4 de las muestras para hacer las pruebas simultáneas.

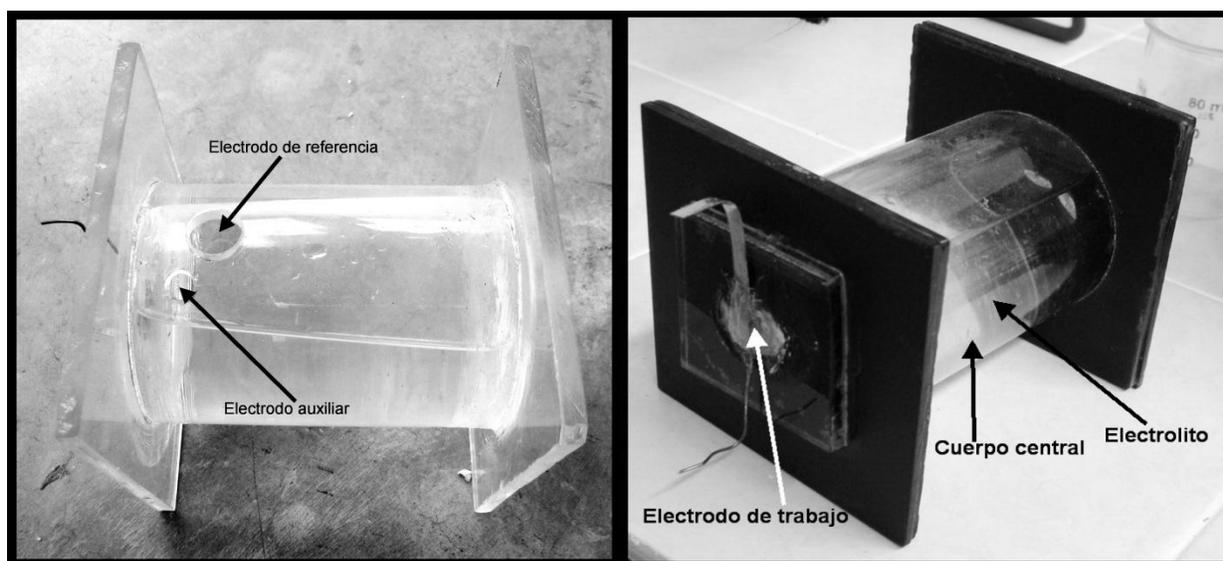


Figura 2.11 Vistas panorámicas de las celdas electroquímicas utilizadas.

Desarrollo experimental.

2.4.2. Electrolito

El electrolito que se utilizó es una disolución de cloruro de sodio (NaCl) en agua a una concentración 0.1 M.

Recordando que la molaridad está dada por:

$$M = \frac{N}{V} ; \quad N = \frac{\text{masa}}{\text{peso molar}} \quad (2.7)$$

M = Molaridad
 N = Moles de Solute
 V = Volumen de disolución [L]

Se fijó la molaridad en 0.1 M, y determinando la cantidad en litros que se desea preparar, únicamente se tiene que despejar lo correspondiente a la masa para obtener el gramaje requerido. En este caso se encontró que se necesitaban 2.92 [g] por cada medio litro para obtener 0.1 M.

En la preparación del electrolito se utilizaron reactivos de grado analítico y agua destilada, para garantizar la reducción de impurezas que pudieran alterar los resultados obtenidos.

2.4.3. Electrodo

Los electrodos utilizados se muestran en la figura 2.12.

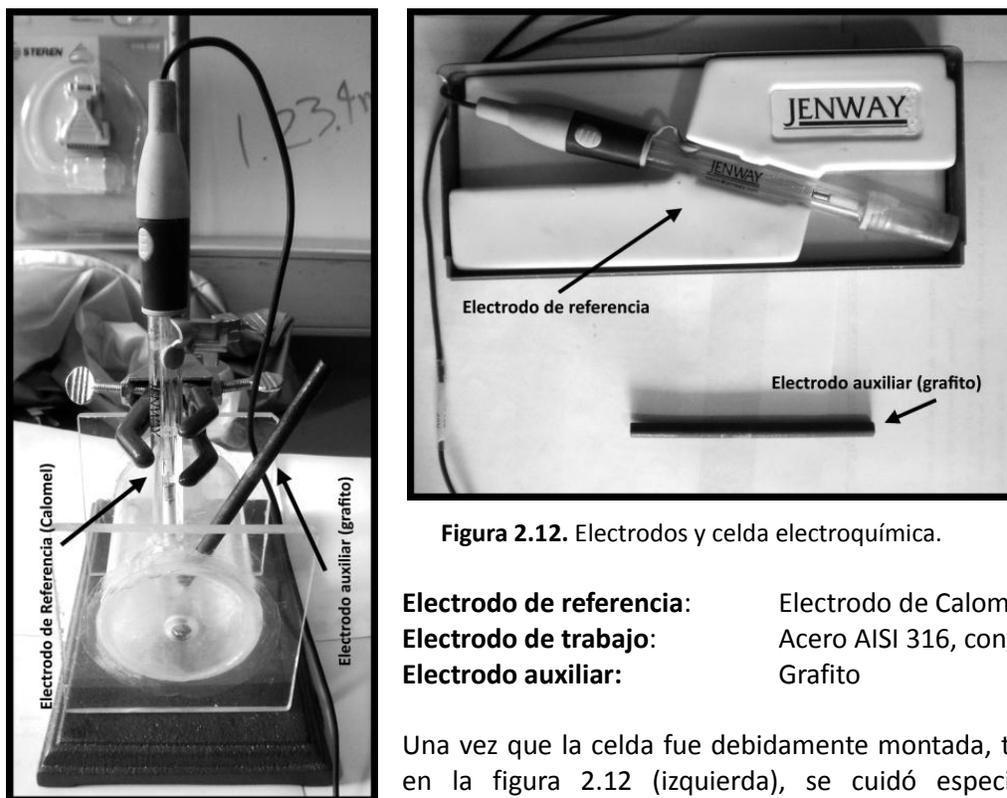


Figura 2.12. Electrodo y celda electroquímica.

Electrodo de referencia: Electrodo de Calomel.
Electrodo de trabajo: Acero AISI 316, con/sin implante.
Electrodo auxiliar: Grafito

Una vez que la celda fue debidamente montada, tal como se aprecia en la figura 2.12 (izquierda), se cuidó especialmente evitar la formación de burbujas en la superficie del electrodo de trabajo, ya que éstas tienen un carácter resistivo y alteran los resultados de la dinámica del fenómeno de corrosión, así que cada vez que se inició un ensayo, se registró la zona del electrodo de trabajo para verificar que no tuviera burbujas y, de ser así, removerlas antes de correr las pruebas.

Desarrollo experimental.

2.4.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Para realizar esta prueba se dejaron inmersas las muestras durante un periodo prolongado de tiempo, dejando pasar al menos 24 horas, para que se humectara bien toda la superficie de trabajo; esto para asegurar que las condiciones fueran estables.

Las condiciones para esta prueba se muestran en la tabla 2.5.

E. de Referencia:	Calomel saturado (KCl)
Contra electrodo:	Grafito
Medio:	NaCl 0.1 M
Equipo electroquímico:	ACM Gill AC Instruments
Frecuencia:	10 kHz a 10 mHz vs. OCP
Amplitud de señal:	10 [mV]
Velocidad de barrido:	10 puntos por década (escala logarítmica)

Tabla 2.5. Condiciones para la prueba de EIS.

En la frecuencia se nota el rango efectivo de barrido de 10 kHz a 10 mHz, el cual es típico para el análisis de muestras metálicas; este valor ya ha sido adoptado por otros trabajos anteriores referentes a la implantación en aceros [10].

Los espectros son obtenidos a partir del potencial en circuito abierto (*Open Circuit Potential*, **OCP**); esto quiere decir la diferencia de potencial existente (diferente de cero) entre dos terminales de un dispositivo, que en este caso fueron los electrodos, y que no tuvieron carga externa aplicada sobre el circuito, como si estuviera abierto el circuito; de ahí su nombre OCP. En otras palabras, significa que en un principio no hay flujo externo de corriente eléctrica entre las terminales (electrodos) del circuito. A esta potencial también se le conoce como voltaje de Thévenin [11]. Esta prueba se realizó antes y después de cada voltamperometría.

2.4.5. Voltamperometría cíclica

Se realizaron voltamperometrías cíclicas para cada una de las muestras manteniendo la misma configuración que para las impedancias (EIS), es decir, los mismos electrodos, mismo electrolito e igual equipo electroquímico (Fig. 2.13), en lo único que varió fueron las condiciones de prueba, que fueron:

Rango de barrido:	-1400 [mV] a +1000 [mV]
Velocidad de barrido:	5 [mV·s ⁻¹]

Nuevamente el barrido de potencial se hizo a partir del OCP, bajando el potencial hasta un potencial de -1400 [mV] y de ahí se subió el potencial hasta +1000 [mV]. Como se observa, el potencial alcanzado en esta prueba es mucho mayor al de EIS, motivo por el cual se considera que se altera la superficie debido a la dinámica electroquímica, mientras que la prueba anterior se considera que no daña altera significativamente a la superficie. Dicho lo anterior hay quienes clasifican este ensayo como 'prueba destructiva' ya que se alteran sensiblemente las propiedades de la superficie; de ahí que se realicen pruebas de EIS antes y después de este ensayo, para verificar los cambios generados en nuestro material.

Una vez que se realizaron las 3 pruebas (EIS + Voltamperometría + EIS) se desmontaron las muestras y se

Desarrollo experimental.



limpiaron cuidadosamente con baño ultrasónico, para llevarlas al microscopio electrónico de barrido (SEM) y observar los cambios morfológicos, así como la evidencias de corrosión.

Fig. 2.13 Equipo electroquímico.

2.5 Implantación iónica

La implantación se llevó a cabo en el Instituto de Física, en un equipo de *National Electrostatics Corporation* (NEC) modelo Pelletron 9SDH-2 de 3.6 MeV trabajando las siguientes dosis: 6×10^{15} , 2.03×10^{16} y 1.6×10^{17} iones de $N_2 \cdot cm^{-2}$ (tabla 2.6). Este es un acelerador de partículas de tipo lineal; hasta ahora es el más potente implantador de iones de alta energía en el país.

2.5.1. Preparación de la muestra

La preparación de la muestra para la implantación también fue de vital importancia. En primera instancia se requiere que la superficie tenga un acabado generado por pulido, buscando que sea lo más regular posible; el acabado especular es ideal para este ensayo.

La limpieza es otro factor importante; se recomienda limpiar la muestra con algún disolvente ligero, ya que ésta debe estar limpia de grasas y otros contaminantes que se puedan volatizar al alto vacío que será sometida en la cámara de implantación. Si los contaminantes son volatizados en dicha cámara, afecta en los niveles del vacío que se logren y, lo que es aún peor, es que estos contaminantes se pueden alojar a lo largo de toda la línea de implantación, en las turbo-bombas de vacío o en otros dispositivos sensibles a la contaminación, con lo cual pudieran averiarse. Para limpiar se recomiendan disolventes ligeros tales como el metanol, o alcohol metílico, el cual es el alcohol más ligero (CH_3OH); por el contrario no se recomienda el uso de acetona, pues es un compuesto que al evaporarse resulta muy pesado y altamente contaminante en la atmósfera de alto vacío, el cual llega a ser del orden de 1×10^{-8} [torr].

2.5.2. Simulación

Antes de realizar las implantaciones se llevó a cabo una simulación para estimar a qué profundidad quedaría el depósito de iones en el sustrato. Esta simulación se hizo a través de un paquete de programas denominado SRIM, el cual consideró las características del ion acelerado, la carga, la energía cinética, la masa, así como las características del sustrato, que en este caso fue de acero inoxidable AISI 316, como los porcentajes de los elementos que los constituyen, así como por la densidad de este material, que ya se ha mencionado anteriormente. Los elementos considerados fueron únicamente el hierro (Fe), el Cromo (Cr) y el Níquel (Ni), que son lo que se encuentran en cantidades considerables, despreciando la acción de los otros elementos aleantes al encontrarse en proporciones mucho menores.

Desarrollo experimental.

Como se mencionó en la introducción, durante la colisión de los iones con el sustrato se generan el frenado de dos tipos, cada uno con sus propias consecuencias: a baja velocidad se genera el frenado nuclear entre las partículas; a altas velocidades, superiores a los 50 [kV], el frenado es electrónico, y las fuerzas son superiores.

Lo que hace el programa de forma simplificada es describir las trayectorias, tomando en cuenta todos los efectos aleatorios de cada uno de los iones, uno por uno, entrando por un mismo punto, de forma que se van empalmando las trayectorias y después de un determinado número de iones simulados se puede observar dónde caerá la mayor cantidad de iones en el sustrato. La simulación para las implantaciones empleadas es la mostrada en la figura 2.14.

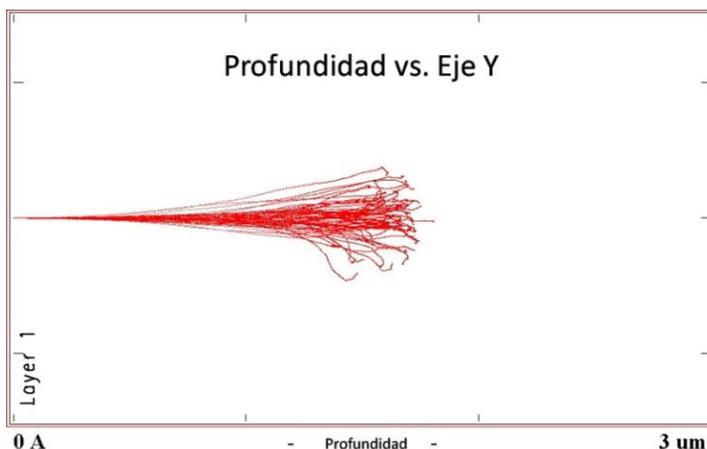


Figura 2.14. Simulación de profundidad obtenida por implantación iónica.

En la figura se puede observar que la profundidad promedio cae alrededor de 1.6 [μm]. Para comprobar esto, una vez teniendo una muestra implantada, se cortó cuidadosamente por la mitad mediante una cortadora de disco de diamante a bajas revoluciones para evitar la formación de rebaba. Después se montó cuidadosamente en resina conductora (con polvo de hierro) para poder observarla en el SEM y tener buena resolución. Se encapsuló usando clips sujetadores para colocarla de forma que se aprecie el corte transversal de la muestra. Una vez en el microscopio se determinó el recorrido de la cuantificación lineal y se complementó mediante un diagrama EDS de toda la superficie. Los resultados se mostrarán el siguiente capítulo.

2.5.3 Condiciones de implantación

Finalmente en la tabla 2.6 se resumen las condiciones de implantación, las cuales fueron constantes para todas las sesiones de implantación, lo único que cambió, fue la dosis empleada, tal como se puede observar en la tabla 2.7.

Equipo	Pelletron 9SDH-2
Energía	3.6 [MeV]
Elemento	Nitrógeno (14)
Carga	2+
Voltaje en la terminal	1.36 [MV]
Campo magnético	0.27377 [tesla]
Vacío	9×10^{-7} - 2×10^{-8}

Tabla 2.6. Parámetros experimentales de la prueba de implantación iónica.

Desarrollo experimental.

Evento	Dosis [$iN_2 \cdot cm^{-2}$]
Implantación 1	6×10^{15}
Implantación 2	2.03×10^{16}
Implantación 3	1.6×10^{17}

Tabla 2.7. Dosis utilizadas durante las pruebas de implantación iónica.

Bibliografía.

- [1] <http://www.cyti.com.mx/espectrometria.asp>; ASTM-E415
- [2] Norma ASTM E3 11. *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.*
- [3] Norma ASTM E 407. *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys.*
- [4] Norma ASTM E 384. *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials.*
- [5] Norma ASTM G 99. *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.*
- [6] Norma ASTM E 140. *Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, and Scleroscope Hardness.* (Rev. 2002).
- [7] <http://www.goodfellow.com/S/Acero-Inoxidable-AISI-316.html>
- [8] Tribología. José Rubén Aguilar Sánchez. Atlantic International University. 2009.
- [9] http://es.wikiversity.org/wiki/Programa_gr%C3%A1fico_Scion_Image.
- [10] *Electrochemical behaviour of an AISI 304L stainless steel implanted with nitrogen.* C.M. Abreu. Vigo, España (2008).
- [11] en.wikipedia.org/wiki/Open-circuit_voltage.
- [12] <http://www.srim.org>

3. Resultados y análisis

Esta sección seguirá la misma estructura del capítulo anterior, presentando los resultados y sus análisis en cada uno de los experimentos y mediciones efectuadas sobre las muestras del material implantado y no implantado.

3.1 Composición química

3.1.1. Espectroscopia de energía por dispersión (EDS)

A continuación se muestran las imágenes obtenidas mediante EDS del mapeo de los elementos de nitrógeno (N), silicio (Si), cromo (Cr), hierro (Fe) y níquel (Ni) en la superficie, tanto de una muestra en blanco, como de las muestras implantadas en las diferentes dosis empleadas.

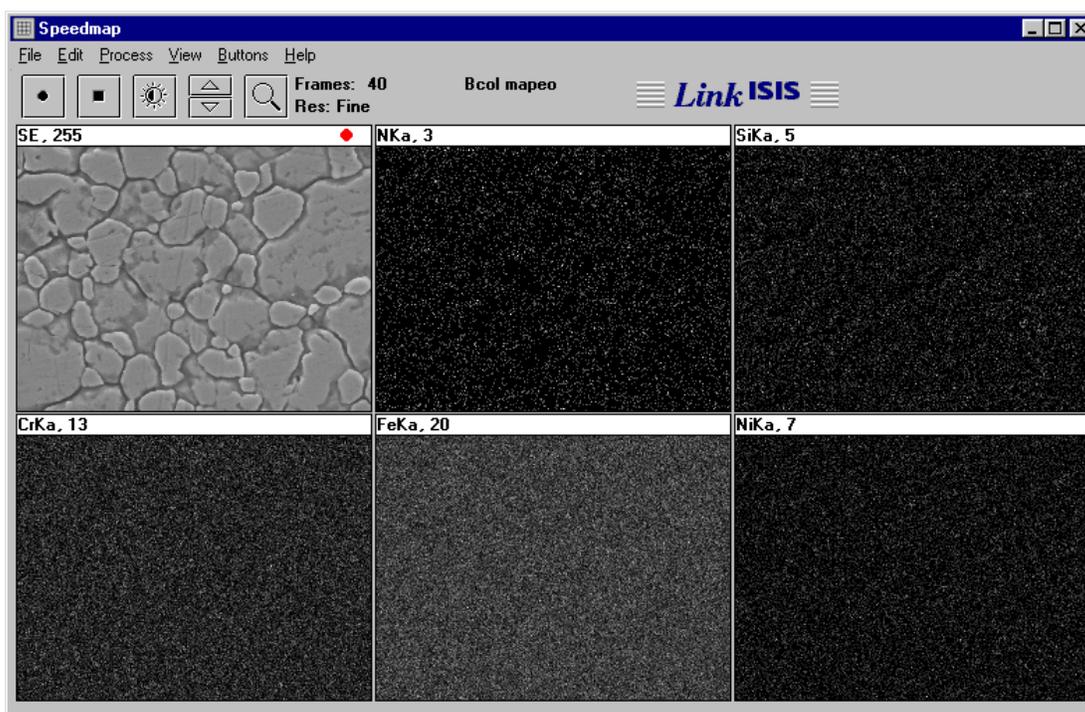


Figura 3.1 Mapeo químico elemental de la muestra no implantada.

Elemento	Espectro	Elemental %	Atómico %
Si K	ED	0.50	0.97
Cr K	ED	19.15	20.26
Fe K	ED	72.36	71.28
Ni K	ED	8.00	7.49
Total		100.00	100.00

Tabla 3.1 Tabla de composición porcentual a partir de los análisis realizados por EDS de la muestra no implantada.

Resultado y Análisis.

Como se aprecia en la figura 3.1 para la muestra sin implantación, se realizó un mapeo rápido para detectar los elementos presentes; los principales son los que se presentan en la tabla 3.1. Los resultados indican que no hay presencia significativa de nitrógeno (Ni) ni de carbono (C); sin embargo, se aprecia una distribución homogénea de silicio, cromo y por supuesto de hierro. Esta determinación es consistente con la composición esperada para el acero inoxidable AISI 316, el cual precisamente no tiene nitrógeno en su composición, mientras que el carbono presente se evidencia en una proporción muy baja.

En cuanto a los mapeos químicos de las dos primeras implantaciones, de 6×10^{15} y 2.03×10^{16} iones de $N_2 \cdot cm^{-2}$ (figura 3.2 y 3.3) no se observan cambios significativos entre ellos, a pesar de la diferencia en las dosis depositadas.

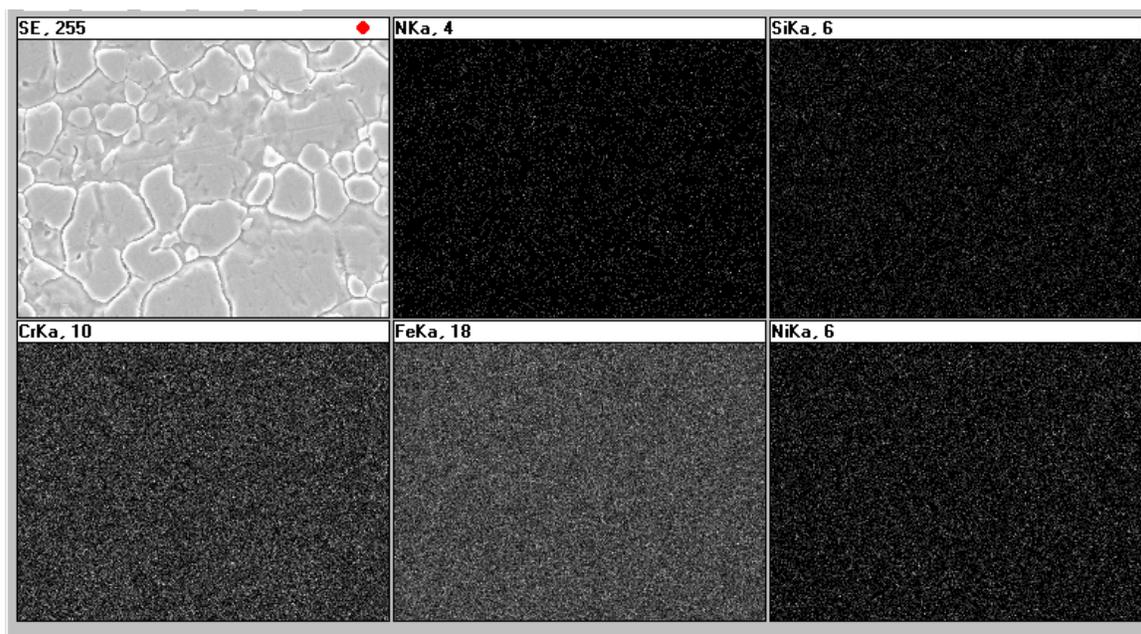


Figura 3.2. Mapeo químico elemental de la muestra con segunda dosis de implantación.

Elemento	Espectro	Elemental %	Atómico %
Si K	ED	0.53	1.04
Cr K	ED	18.54	19.61
Fe K	ED	73.22	72.12
Ni K	ED	7.71	7.22
Total		100.00	100.00

Tabla 3.2 Tabla de composición porcentual a partir de los análisis realizados por EDS de la muestra con segunda dosis de implantación.

En los resultados de la tabla 3.2 se pueden apreciar dos características importantes: a) la distribución de estos elementos es homogénea en toda la superficie y b) se aprecia que hay trazas de nitrógeno (NK α , 4) en la muestra; sin embargo, en los contenidos porcentuales no figura este elemento por no tener cantidades considerables. No obstante se incluyó este elemento en los mapeos para poderlo comparar entre las diferentes dosis de implantación.

Resultado y Análisis.

La figura 3.3 presenta los mapeos correspondientes a la tercera y última dosis de implantación que es la de 1.6×10^{17} iones de $N_2 \cdot cm^{-2}$. Esta dosis representa casi un orden de magnitud mayor respecto a la segunda dosis (para ser exactos es 7.88 veces) la cual está cercana a la dosis de saturación reportada en la literatura de otros trabajos de implantación como es el artículo de Abreu [1], donde se reporta una dosis de trabajo de 4×10^{17} iones de $N_2 \cdot cm^{-2}$ implantada en acero inoxidable AISI 304L. Para hacer una aproximación y dada la similitud entre los aceros AISI 304L y AISI 316 y tomando en cuenta el mismo ion de implantación, se puede aproximar que esta misma dosis pueda corresponder a la de saturación para el material empleado en este trabajo.

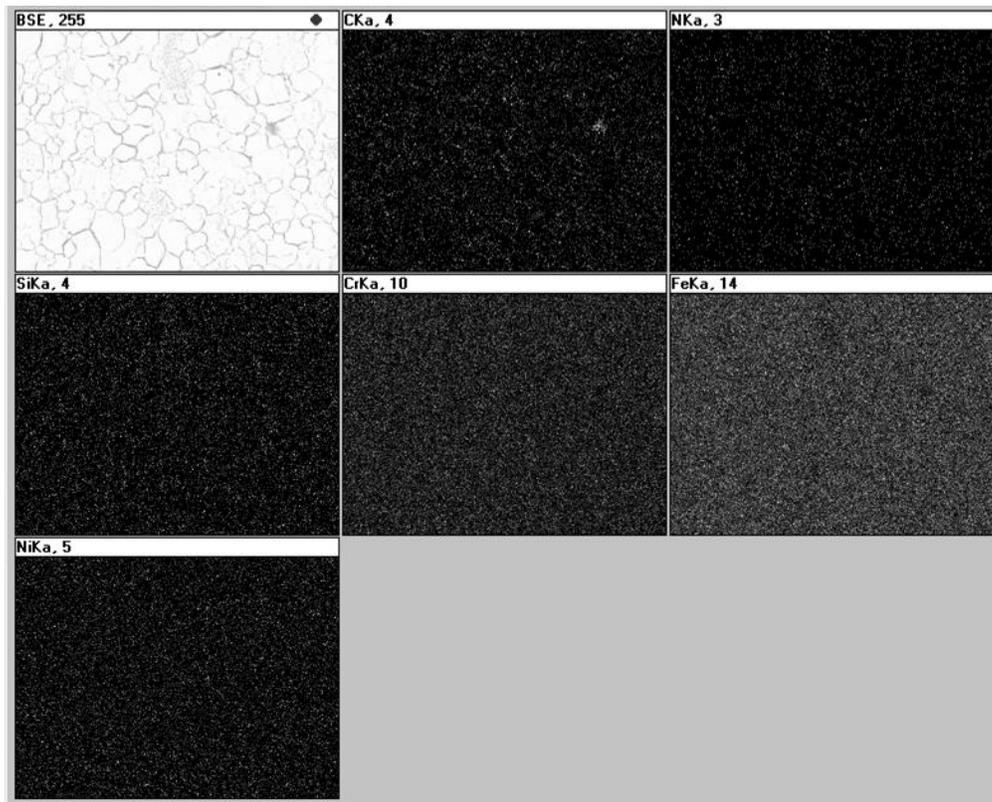


Figura 3.3. Mapeo químico elemental de la muestra con tercera dosis de implantación.

Elemento	Espectro	Elemental %	Atómico %
Si K	ED	0.51	0.71
Cr K	ED	16.73	12.68
Fe K	ED	64.28	45.35
Ni K	ED	7.24	4.86
C K	ED	10.98	36.02
Al K	ED	0.26	0.39
Total		100.00	100.00

Tabla 3.3. Tabla de composición porcentual de la tercera implantación.

Resultado y Análisis.

Para esta dosis ya es apreciable la cantidad de carbono que hay en la superficie, debido probablemente a la segregación de este elemento inducida por el proceso de implantación, formando una capa exterior rica en carbono, tal como se menciona en el artículo de Abreu [1]. Por otro lado, el nitrógeno no muestra gran concentración superficial, situación que puede atribuirse a que los iones de nitrógeno se depositan por debajo de la superficie y la cantidad que queda en los primeros niveles de la superficie es mínima [1]. Otra observación importante es la disminución en los valores del hierro, cromo y níquel con respecto a los mapeos anteriores; esto se debe probablemente al apantallamiento que tiene la capa rica en carbono sobre los elementos que están por debajo de esta capa.

3.1.2. Escaneo lineal en EDS

Como se detalló en la sección experimental de este proyecto, antes de hacer las implantaciones se realizó una simulación para estimar a qué profundidad se tendría la mayor densidad de iones de implantación y resultó que ésta se encontraría aproximadamente a $1.6 \mu\text{m}$ de la superficie, así que se realizó un corte transversal a la muestra y se realizó un perfil lineal en EDS sobre la superficie para detectar la presencia de nitrógeno desde la superficie hacia el interior de la muestra. La figura 3.4 muestra el recorrido que siguió el haz de rayos X configurado por el perfil lineal, desde la superficie hasta una profundidad de $25.1 \mu\text{m}$, la cual es mucho mayor a la predicción del simulador. Lo anterior se hizo con la finalidad de dar una cobertura mayor en distancia.

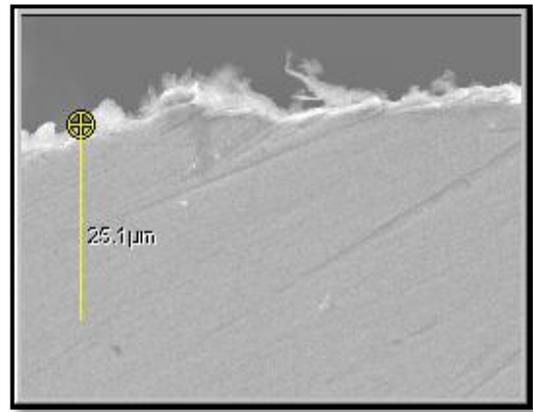


Figura 3.4. Recorrido del perfil lineal en EDS.

Los resultados demostraron que el contenido de nitrógeno registró un aumento significativo alrededor de $1.5 \mu\text{m}$ por debajo de la superficie (marcado con una flecha). Esto corresponde muy bien con el cálculo que generó la simulación con una diferencia mínima de $0.1 \mu\text{m}$. La figura 3.5 muestra gráficamente los niveles obtenidos. Este resultado soporta la explicación anterior acerca de que el nitrógeno implantado se encuentra por debajo de la superficie del material. Es por esta razón que no se detectó en grandes cantidades tal y como lo presentó el mapeo químico de la figura 3.3.

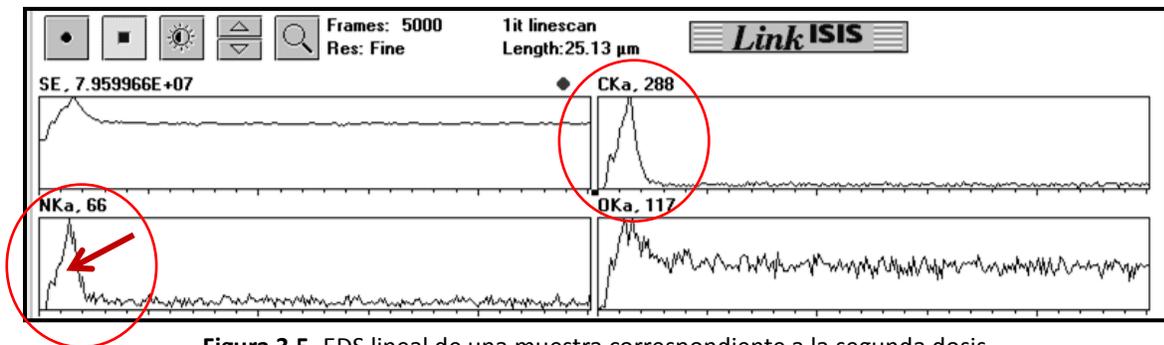


Figura 3.5. EDS lineal de una muestra correspondiente a la segunda dosis.

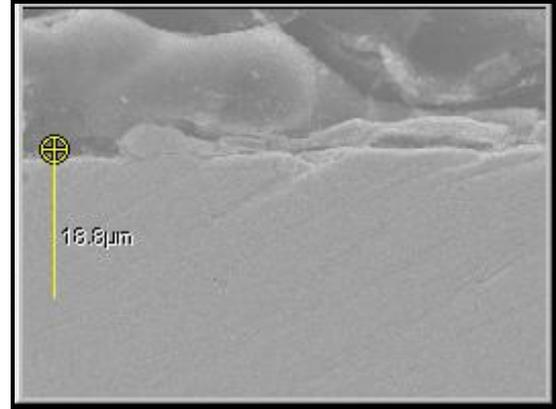
Cada una de las divisiones en la parte inferior de cada gráfica en la figura 3.5 corresponde a una micra de longitud.

Resultado y Análisis.

De la gráfica correspondiente al nitrógeno ($NK\alpha$, Figura 3.5) también se puede observar que la distribución de los iones de nitrógeno sigue un esquema de distribución gaussiana tal y como se predice teóricamente.

Esta predicción establece que la probabilidad de encontrar a los iones después del punto de probabilidad máxima, decrece ligeramente más rápido que antes de dicho punto, justo como se aprecia en la gráfica [2].

En la figura 3.5 se observa igualmente que el contenido superficial de carbono ($CK\alpha$) es significativo, pues la presencia de éste aumenta desde la superficie hasta presentar un máximo alrededor del mismo punto que el contenido máximo de nitrógeno, lo cual concuerda con la segregación de carbono debido al proceso de implantación, tal como lo indican previas investigaciones [2]. Después del máximo contenido de carbono, la concentración de este elemento decrece rápidamente hasta el punto de casi desaparecer.



Se realizó el mismo procedimiento de EDS en perfil lineal para la muestra sin implantación, tal como se observa en la figura 3.6, observándose que el contenido de nitrógeno en esta muestra era prácticamente inexistente, por lo que se omitieron las gráficas correspondientes en el análisis.

Para complementar este escaneo lineal se incluye a continuación la figura 3.7, la cual esquematiza el mapeo elemental de EDS sobre la misma área de corte transversal que la figura 3.4, correspondiente al lugar donde se realizó el escaneo lineal de EDS. Se puede observar que el contenido de carbono y nitrógeno en la superficie es mayor; el contenido de oxígeno en la superficie también es mayor que en interior del sustrato, lo que daría evidencia de la formación de la capa de óxidos que protege a los aceros inoxidable.

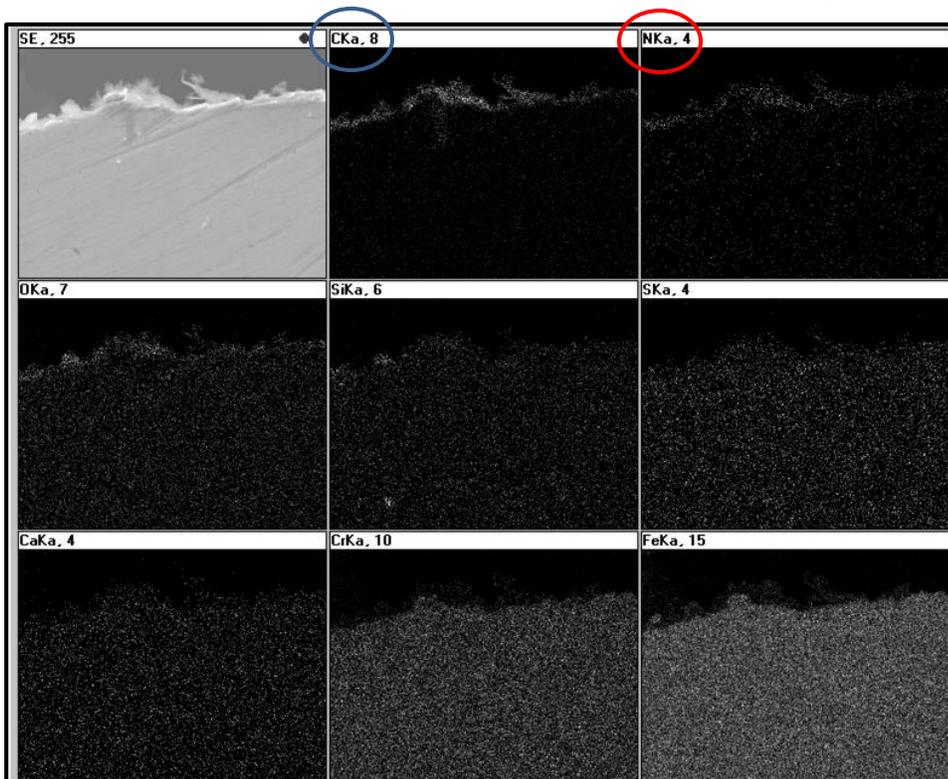


Figura 3.7. Mapeo elemental EDS de la muestra implantada.

Resumen

Con los análisis anteriores se demuestra la existencia de la capa de iones implantados bajo el sustrato con la densidad más alta de nitrógeno a 1.5 μm aproximadamente, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante la simulación del software SRIM. Asimismo, se ha observado la presencia de una capa rica en carbono en la superficie junto con oxígeno proveniente de la composición superficial del material. La presencia de carbono también llega al máximo en la misma zona que el nitrógeno, debido a que en esta zona los efectos de la implantación en general alcanzan su máximo. Este caso particular se debe a la segregación de los elementos que constituyen la red cristalina; al implantarse el nitrógeno en la red se generan alteraciones a nivel atómico, siendo la segregación o migración del carbono fuera de las redes cristalinas el efecto más importante [2].

3.2 Microestructura

3.2.1. Metalografía

Las imágenes que se obtuvieron mediante el microscopio óptico muestran la morfología característica de los aceros inoxidable de la serie AISI 300, la cual consiste en grano equiaxial austenítico. Se llama equiaxial ya que no hay un eje cristalino preferente en el crecimiento del monocristal [2].



Figura 3.8. Metalografía de acero AISI 316.

La figura 3.8 corresponde a la imagen de las muestras no implantadas (blanco). Se observa el crecimiento equiaxial, así como también se aprecia la presencia de bandas de deslizamiento, las cuales aparecen debido a la deformación en frío del material. Al observar estas características se puede señalar que la placa de acero que sirvió de sustrato probablemente se manufacturó mediante un proceso de laminación en frío, dotando al material de propiedades características, como un buen acabado superficial. Con base en esto, existe la posibilidad de que el material tuvo un ligero proceso de pulido para darle aspecto brillante.

3.2.2. Fases

La fase predominante en este acero, es como su nombre lo indica, la austenita, la cual es una fase que sólo es estable a temperatura ambiente en los aceros de alta aleación, tal como los inoxidable. Ésta tiene un arreglo atómico de celda cúbica centrada en las caras (BCC). Al tratarse de una fase metaestable, la deformación en frío puede inducir la formación de la fase martensita en la forma de agujas intragranulares, la cual es tetragonal centrada en el cuerpo (BCT). Esta fase es mucho más dura que la austenita, lo que genera un endurecimiento general y fragilización, pero como la presencia de esta fase es mínima (Fig. 3.8), su impacto en este sentido no es tan determinante en el comportamiento mecánico del acero.

Resultado y Análisis.

Las figuras 3.9 y 3.10 muestran la microestructura del material sin implantación y después de la implantación, respectivamente, obtenidas mediante microscopio óptico. No se observa evidencia visual del proceso de implantación.

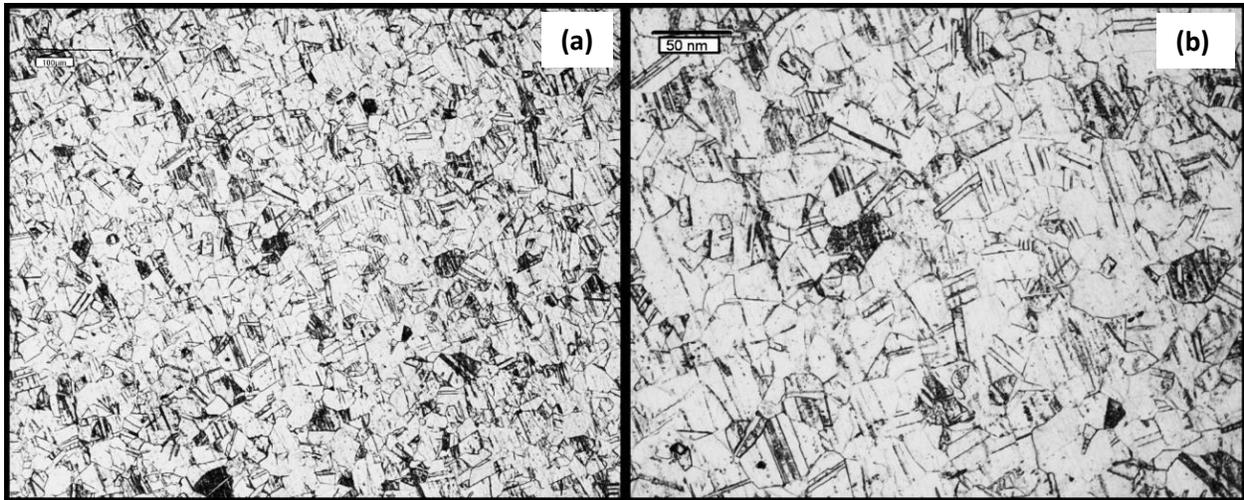


Figura 3.9. Metalografías de muestra sin implantar. (a) con escala de 100 μm . (b) con escala de 50 μm .

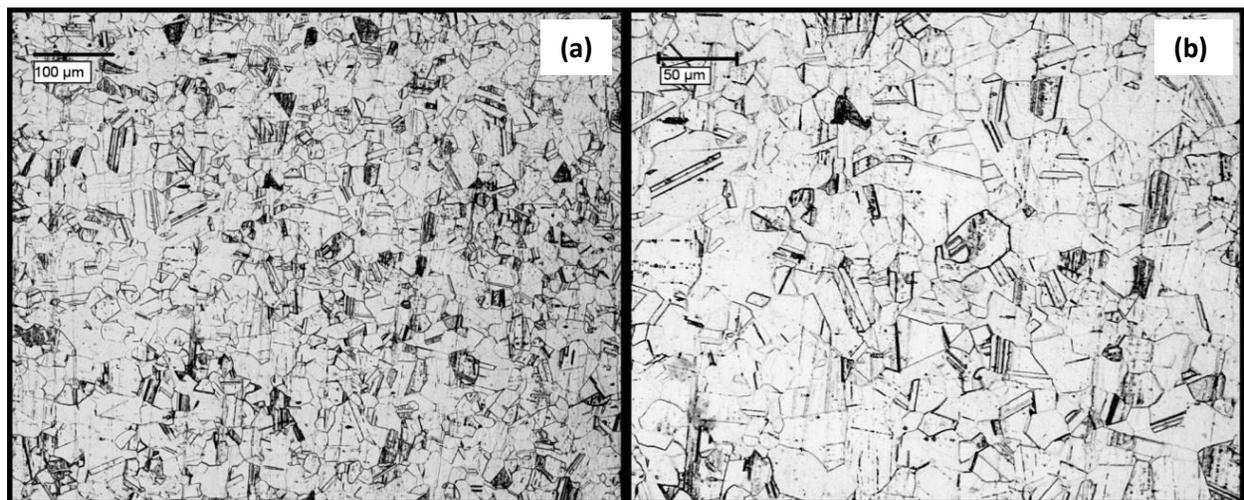


Figura 3.10. Metalografías de acero implantado a 2.03×10^{16} $\text{iN}_2 \cdot \text{cm}^{-2}$. (a) escala 100 μm . (b) escala 50 μm .

En las figuras anteriores se puede apreciar el tamaño de grano, el cual es en promedio de 25 μm con valores que van de 10 a 50 μm . Se observan claramente las maclas en las figuras 3.9 (b) y 3.10 (b); también las bandas de deslizamiento. Se puede apreciar un sutil cambio entre las imágenes de las figuras 3.9 y 3.10: en las muestras con implantación (figura 3.10) se puede observar una superficie más clara y limpia, donde las bandas de deslizamiento han disminuido considerablemente. Este fenómeno puede deberse al proceso de erosión iónica (*sputtering*) inducido por el proceso de implantación. Hay que tener en mente que los iones acelerados contra la superficie pueden colisionar con los átomos de la superficie arrancando o desprendiendo algunos de éstos durante dicha colisión, por lo que puede cambiar ligeramente el acabado superficial. En este caso se redujeron las bandas de deslizamiento originando un acabado superficial más suave (claro).

Resultado y Análisis.

3.2.3. SEM

Los efectos de la erosión iónica se hacen más evidentes con el microscopio electrónico de barrido, ya que dadas las características de este equipo y la resolución, se pueden observar otros tipos de detalles en cuanto a la morfología y topografía superficial. En las imágenes correspondientes a la muestra sin implantar, figura 3.11 (a) y (b), se puede observar que los límites de grano se encuentran perfectamente definidos, mientras que en las muestras implantadas se ve una gradual disminución en la definición de los límites de grano, ya que éstos fueron sensibles a los ataques de erosión iónica.

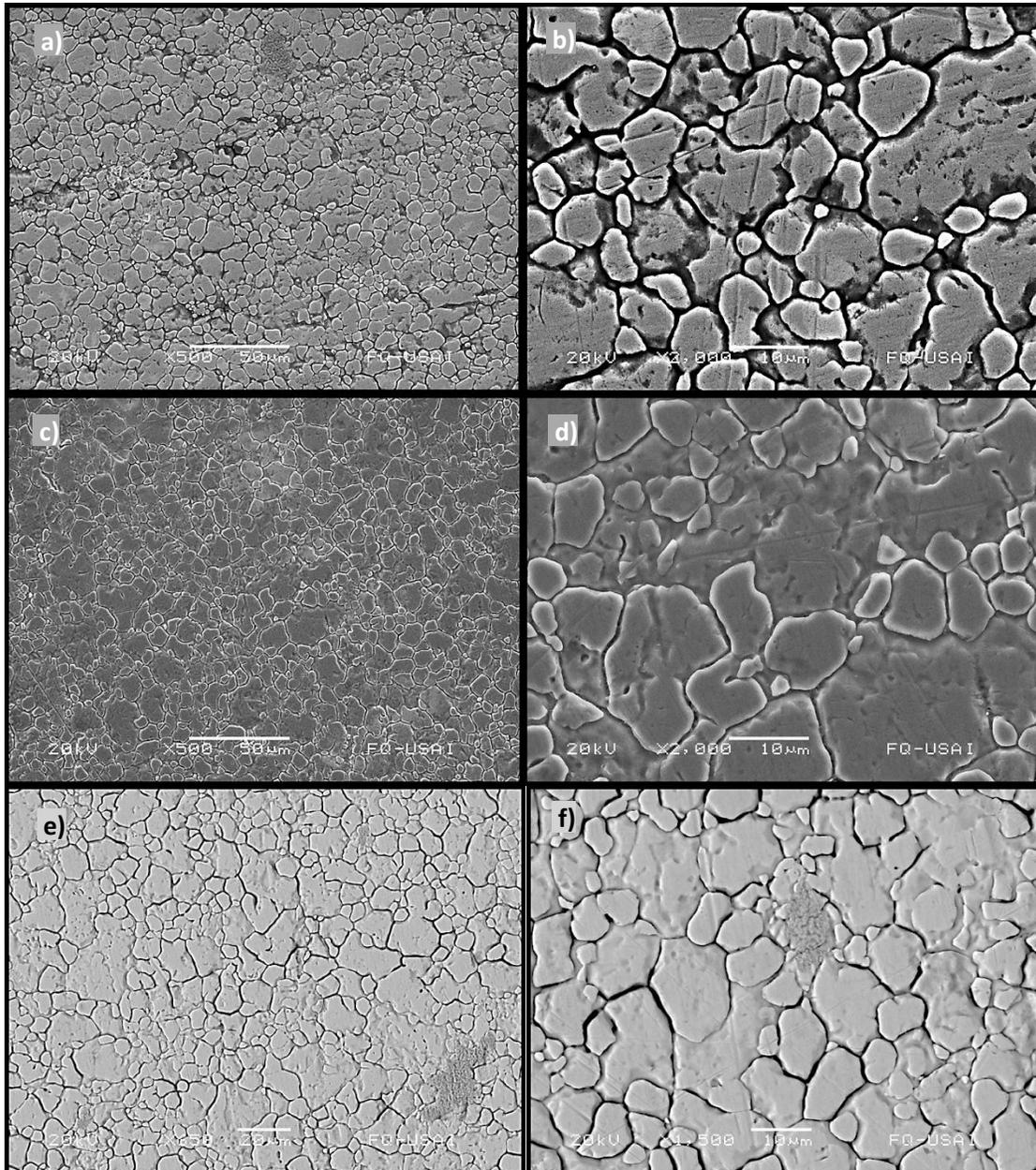


Figura 3.11. Imágenes SEM: del blanco a) 500X, b) 2000X, segunda dosis, 2.03×10^{16} [$iN_2 \cdot cm^{-2}$] a c) 500X, d) 2000X, tercera dosis 1.6×10^{17} [$iN_2 \cdot cm^{-2}$] a e) 650X y f) 1500X.

Resultado y Análisis.

Las muestras de acero inoxidable AISI 316 no llevaron un procedimiento metalográfico previo a los análisis; la morfología es visible gracias al proceso de manufactura del material, al pulido final que lleva el producto, así como a la magnificación obtenida por el SEM; al no utilizar el espectro de luz visible sino un haz de electrones, muestra detalles microscópicos que no se pueden observar con un microscopio óptico.

En las figuras 3.11 (a) y (b) se puede apreciar la morfología del material sin implantación. Se observa que los límites de grano se encuentran perfectamente definidos de forma homogénea en toda la muestra; se pueden ver también algunos rayones plenamente definidos sobre todo en la imagen (b) correspondiente a los 2000X. En las imágenes siguientes, correspondientes a la segunda y tercera dosis se observa que los límites de grano han perdido definición en la superficie de forma igualmente homogénea para la segunda (c) y tercera dosis (e) a 500X y 650X respectivamente.

Al observar las imágenes correspondientes a la segunda y tercera dosis a mayor aumento (d, f) se aprecia con mayor detalle los efectos de la erosión iónica en los límites de grano, los cuales han perdido gran parte de su definición, llegando hasta el punto en que se pierden totalmente los límites de grano en algunas zonas de la superficie. También se pueden observar que los rayones han disminuido considerablemente en la segunda dosis (d) respecto al blanco, y que la superficie correspondiente a la dosis más alta (tercera dosis) presenta la superficie más suave y sin rayones (f). El hecho que la superficie sea más limpia y los límites de grano menos definidos, tiene impacto no sólo en el acabado y a la apariencia superficial, sino que también afecta en el comportamiento electroquímico (corrosión) y mecánico del sustrato como se analizará en los apartados siguientes.

3.2.2. Rayos X

La figura 3.12 muestra el conteo obtenido por XRD de la muestra sin implante, así como de la primera y segunda dosis.

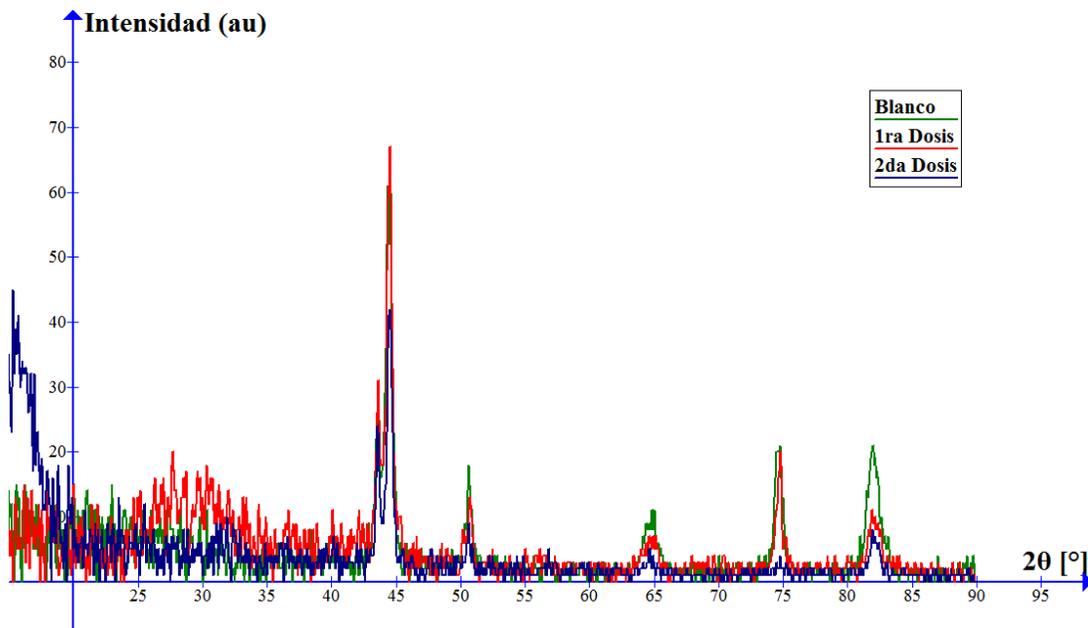


Figura 3.12. Resultados de la difracción de rayos X (XRD) del blanco, primera y segunda dosis.

Resultado y Análisis.

Al observar las gráficas se observa que los patrones son muy similares para los tres casos, esto sin tomar en cuenta la parte izquierda de las gráficas, por debajo de los 40°, ya que se trata de ruido y no tiene un significado como tal. Los picos que aparecieron en los patrones son prácticamente los mismos, lo único en que variaron fue en la amplitud de dichos picos. Por lo anterior, se puede decir que el material presenta las mismas fases cristalinas y que la implantación no generó un cambio significativo a nivel microestructural. Los patrones revelaron la presencia de dos fases cristalinas en la superficie. La primera se trata de una fase hierro-níquel y la segunda fase de nitruro de hierro con las características descritas en la tabla 3.5.

Fase	Fórmula	Celda	Parámetro [Å]	ID
Hierro-Níquel	$\alpha\text{Fe-10.8Ni}$	BCC	2.871	03-065-7753
Nitruro de hierro	$\text{FeN}_{0.324}$	FCC	3.594	01-075-2127

Tabla 3.5. Fases presentes en los análisis del blanco, primera y segunda dosis de implantación.

Al hacer XRD sobre la muestra con la tercera dosis de implantación se generó el espectro de la figura 3.13 y la tabla 3.6. Se descubrió que coexistía una tercera fase, también de hierro-níquel pero a diferencia de la anterior que era estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), la desarrollada en esta tercera dosis se ha identificado como estructura cúbica centrada en la cara (FCC). Por lo anterior, puede establecerse que esta dosis, al estar más cercana del punto de saturación, ha generado mayores efectos en la microestructura que las primeras dosis. Esta modificación afecta el aspecto microestructural de la superficie del sustrato.

Fase	Fórmula	Celda	Parámetro [Å]	ID
Hierro-Níquel	Fe-0.64Ni	BCC	2.871	03-065-7753

Tabla 3.6. Fases presentes en la muestra implantada – 3era dosis.

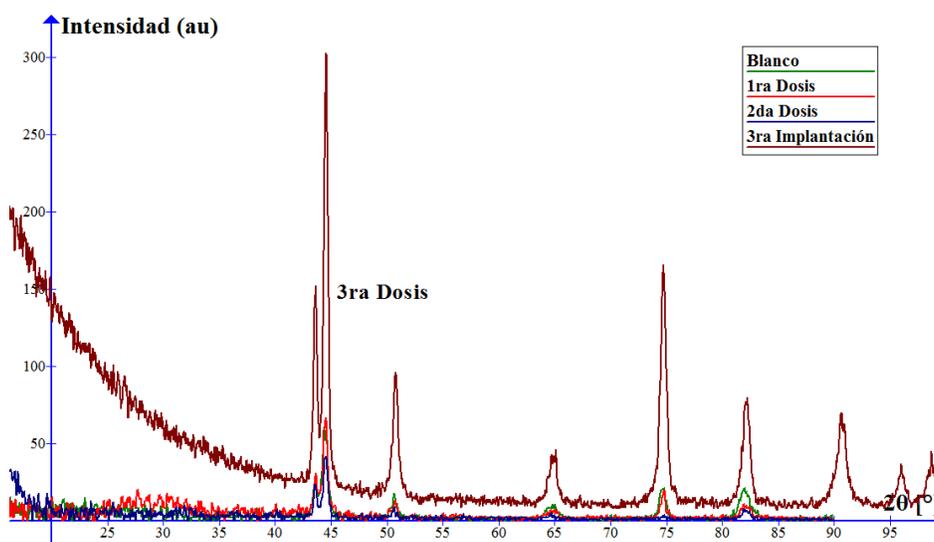


Figura 3.13. Detalles de la 3ra fase encontrada en la última implantación. Patrón de conteo XRD.

3.3 Mecánica superficial

2.3.1 Microdureza

El aumento en la dureza superficial es uno de los efectos de la implantación iónica que se pueden medir directamente, de ahí que sean de los primeros ensayos que se hacen al obtener las muestras con y sin implante. La figura 3.14 muestra los resultados obtenidos para las mediciones en unidades de dureza Vickers que se hicieron tanto para el blanco como para cada una de las dosis de implantación.

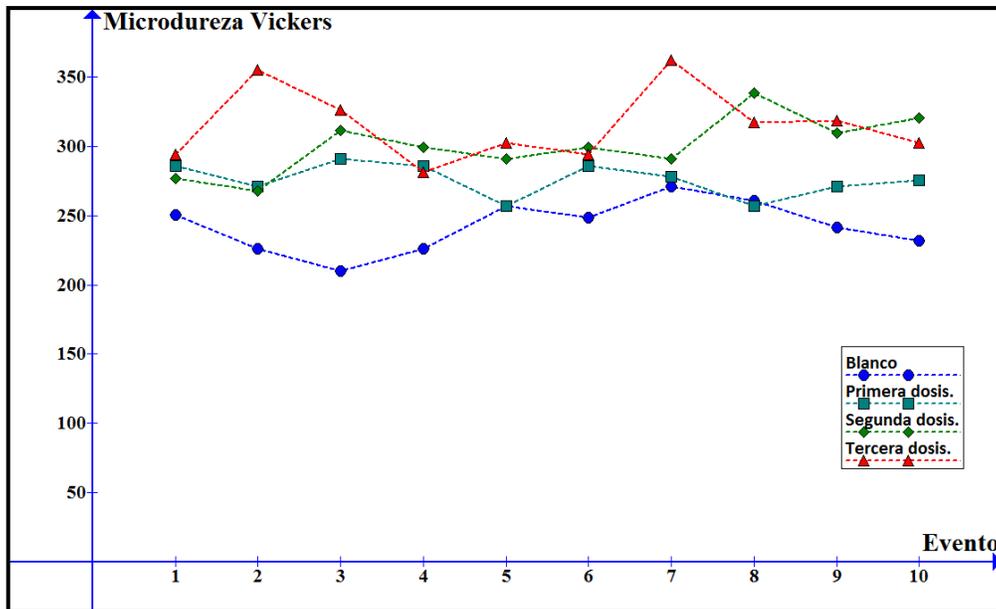


Figura 3.14. Microdureza Vickers.

Al observar la figura 3.14 hay que notar que las medidas de la microdureza, tanto para la muestra en blanco así como para todas las dosis de implantación, muestran un comportamiento hasta cierto punto irregular: la oscilación entre diferentes valores de dureza; esto se podría traducir como un aumento no homogéneo de la dureza sobre la superficie debido a que el sustrato no tiene características homogéneas, tal como se puede observar para la muestra que no tiene implantación pues ésta también registró oscilaciones en las medidas de microdureza. Esto provoca que la implantación no se deposite totalmente homogénea, sino que adoptará las condiciones del sustrato sobre el que se aplicó. Sin embargo, se observa una tendencia de aumento de la microdureza según la dosis de implantación, lo que significa que el material presentó un endurecimiento promediado de dureza superficial, tal como se indica en la tabla 3.7. Todos los porcentajes son respecto a la dureza de la muestra sin implantación.

Dosis de implantación	Aumento porcentual.
Primera implantación (6×10^{15})	16.3%
Segunda implantación (2.03×10^{16})	25.4%
Tercera implantación (1.6×10^{17})	31.2%

Tabla 3.7. Aumento porcentual de la dureza en función de las dosis de implantación.

Resultado y Análisis.

El aumento de la dosis entre la primera y la segunda es del doble, y el respectivo aumento en la dureza promedio es de 35.83%; sin embargo, el aumento en la dosis de implantación entre la segunda y tercera es casi de un orden superior (10 veces); para ser exactos, es de 7.88 veces más, mientras que el respectivo aumento en el porcentaje relativo de dureza es a penas de 18.62%, lo cual está muy lejos de ser un aumento proporcional al de la dosis; esto demuestra que en dosis cercanas a la de saturación, el aumento de dureza tiende a ser cada vez menor, alcanzando un límite.

Es de vital importancia recordar que la penetración del indentador es de un séptimo de la diagonal de la marca de indentación; dicho esto se tiene que las medidas de las diagonales va desde las 19.5 μm en promedio para la muestra sin implantación hasta las 17.3 μm en promedio para la tercera dosis, por lo que al obtener sus séptimas partes se sabrá que la profundidad de indentación de los ensayos va desde las 2.8 hasta 2.47 [μm] en promedio. Esto garantiza que el indentador atraviesa la zona de implantación que se encuentra a 1.5 μm en promedio, con lo que también se registra el comportamiento del sustrato en la medición de la microdureza. Es como si se tuviera una pequeña capa más dura que cubriese un sustrato más blando; al ser esta capa muy delgada, se quiebra y el indentador la atraviesa, registrando lo que sería el comportamiento tanto de la capa, así como es sustrato. Al no poseer un sistema de medición nanométrico no se puede evaluar puntualmente al aumento de dureza en la zona de implantación.

2.3.2 Tribología (desgaste)

Una vez caracterizada la microdureza del material se procedió a evaluar el efecto que la dosis de implantación tuvo sobre el mecanismo de desgaste mediante la técnica llamada punta-disco (*pin-on-disk*). Se presentará en primer lugar la caracterización de la muestra sin implantación (figura 3.15) para identificar qué mecanismo de desgaste se obtuvo. Después se compararán los resultados con las subsecuentes dosis de implantación.

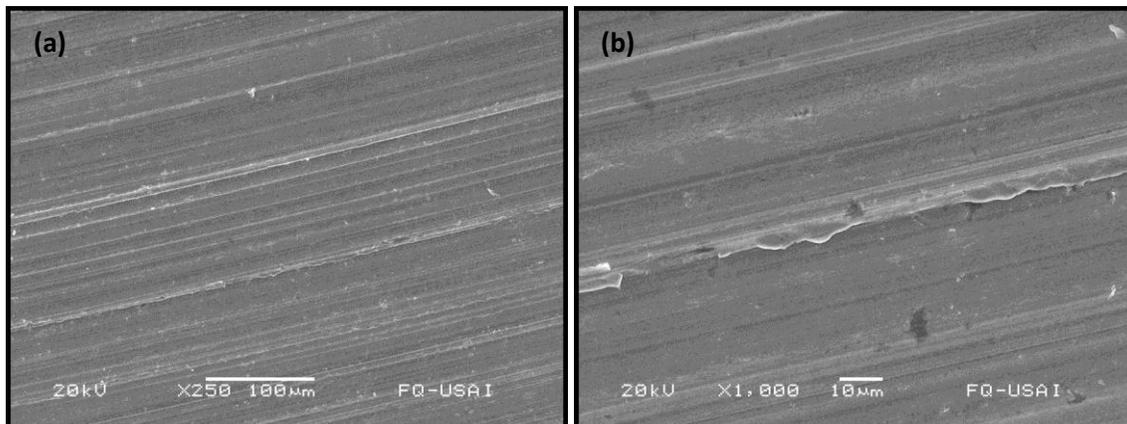


Figura 3.15. Pistas de desgaste de la muestra sin implantación: (a) 250X. (b) 1000X.

Para esta muestra se puede observar que las marcas de desgaste, las cuales se denominan 'pistas', se encuentran bien definidas con márgenes agudos y bien marcados, tal como se esperaría de una situación de desgaste en la cual no hay lubricación y el contacto entre las superficies es directo. Aquí la interacción entre los materiales tuvo un carácter abrasivo, donde el material más duro va a penetrar al más blando generando fenómenos de deformación plástica, transporte y remoción de material.

Resultado y Análisis.

Estos fenómenos se pueden apreciar con mayor detalle en la figura 3.16, donde se muestran las evidencias del desgaste sobre la misma muestra no implantada a mayores aumentos.

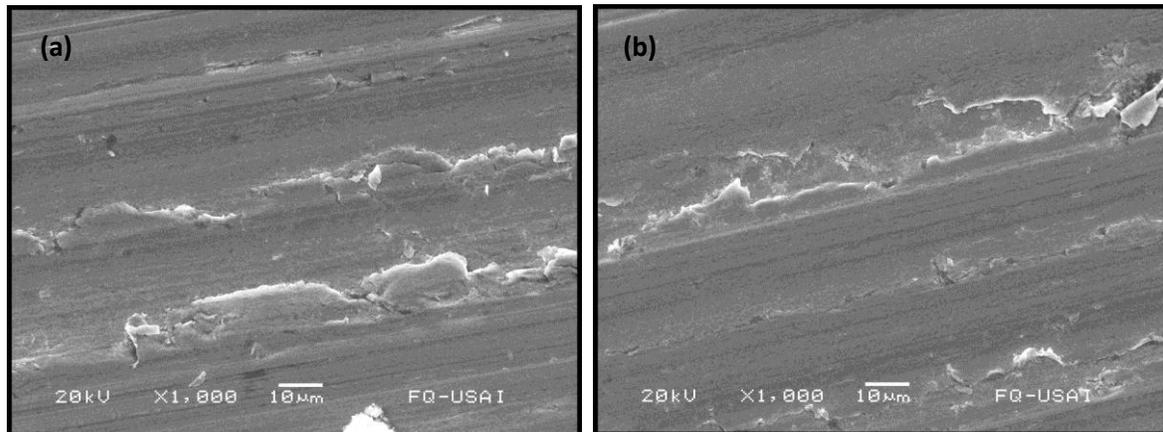


Figura 3.16. Pistas de desgaste en muestra sin implantar a 1000X: (a) deformación plástica, (b) descamación.

Se puede observar más claramente la deformación plástica que ha generado el ensayo de desgaste en la superficie del material. En la figura (b) se aprecia el desprendimiento de material que se da en algunas zonas, como consecuencia del proceso de deformación plástica. Existe remoción y arrastre de material durante el proceso de desgaste entre las dos superficies en contacto. Se encontró evidencia de estas zonas de descamación en toda la superficie de la muestra desgastada.

En la figura 3.17 (a) se observa la presencia del material que podría ser lo que se desprende durante la interacción tribológica del ensayo, aunque también podría tratarse de algún contaminante al juzgar por las manchas oscuras en esta imagen. En la figura 3.17 (b) se presenta evidencia de las escamas desprendidas durante el ensayo que son depositadas a lo largo de las pistas de desgaste. La presencia de estas escamas de material produce un efecto negativo de desgaste, ya que muy a menudo actúan como partículas abrasivas que aumentan la razón de desgaste entre las piezas.

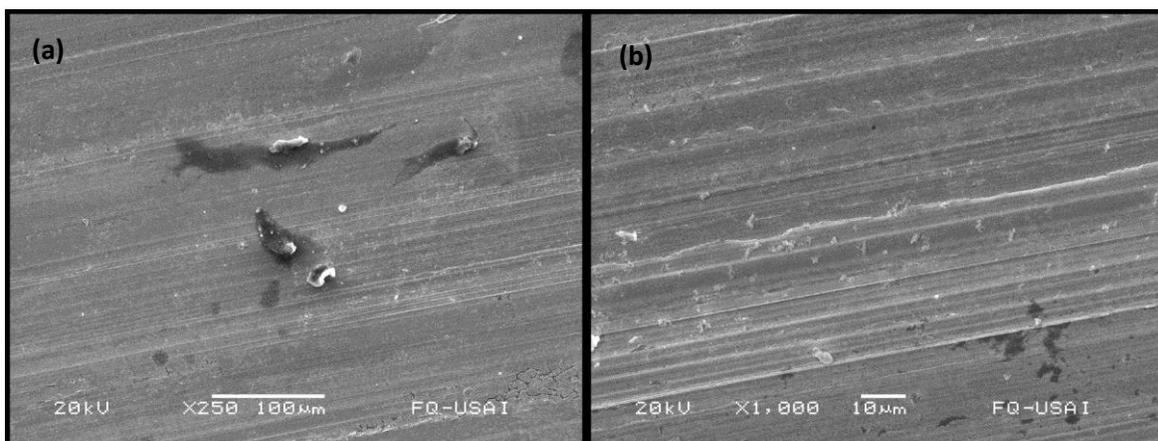


Figura 3.17. Detalles desgaste en muestra sin implantar: (a) material desprendido, 250X, (b) material arrastrado y depositado sobre las pistas, 1000X.

Resultado y Análisis.

Una vez identificados los efectos del desgaste entre las superficies del plato de la máquina y las muestras sin implantación, se puede observar ahora lo que sucede para el caso de las muestras que han sido implantadas (figura 3.18). Se observa que el mecanismo de desgaste ha cambiado notablemente, aún para la muestra de la primera implantación, la cual se puede considerar como una dosis baja, pero aun así tiene efecto notorio en las condiciones de desgaste.

Se nota en la micrografías de la figura 3.18 que las imágenes obtenidas para las muestras de la primera dosis correspondiente a 6×10^{15} [$\text{iN}_2 \cdot \text{cm}^{-2}$] presentan mecanismos de desgaste totalmente diferentes a las imágenes presentadas por la figura 3.17.

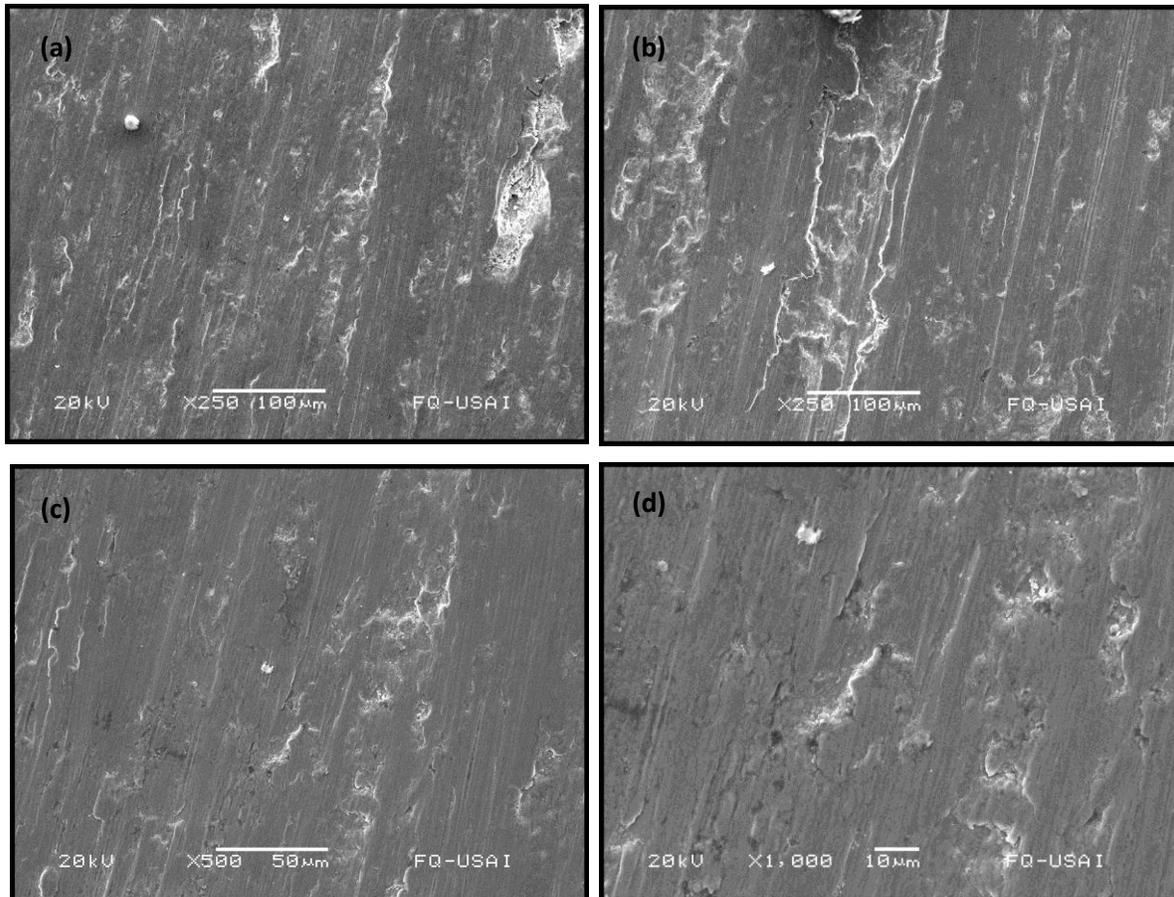


Figura 3.18. Imágenes de la muestra con la primera dosis de implantación: (a) y (b) 250X. (c) 500X y (d) detalle a 1000X.

En las imágenes 3.18 (a) y (b) a 250X se tiene una vista de la superficie en general, donde sobresale la deformación plástica del material sobre la superficie. Hay que resaltar que el material en la superficie ha fluido en mayor proporción de lo que lo hizo para el caso en que el sustrato no fue implantado. Este tipo de pistas de desgaste coinciden con las que se presentan en casos en los que el desgaste se da en presencia de un lubricante entre las superficies en contacto y en el caso de las muestras con implantación no se ha añadido un lubricante, tal como se indicó durante el desarrollo experimental. Todos los ensayos de desgaste han sido realizados en seco, por lo cual el cambio en la modalidad de desgaste de las muestras con implantación respecto al blanco se pueden deber, entre otras cosas, a la segregación de carbono debido a la colisión de los iones del nitrógeno acelerado contra los átomos de la superficie del sustrato, lo cual genera

Resultado y Análisis.

una capa superficial rica en carbono (figuras 3.4, 3.5 y 3.7). El carbono en la configuración atómica de grafito (hexagonal *alfa*, romboédrica *beta*) es conocido por ser un buen lubricante sólido debido a que la fuerza de enlace entre las diferentes capas que forman estas estructuras es más débil que la existente entre los átomos de carbono de una misma capa, por lo cual son de fácil deslizamiento [4].

Si bien es difícil conseguir una segregación uniforme del carbono en forma de grafito, éste se puede segregar en forma de carbono amorfo, el cual finalmente está constituido por microcristales de grafito [5], lo que finalmente también dotaría de características lubricantes a la capa rica en carbono segregado. En la figura 3.18 (c) y (d) se muestran las pistas de desgaste a 500X y 1000X respectivamente de forma que se observe a detalle el mecanismo de desgaste. En estas imágenes se puede observar que a pesar de la deformación plástica y arrastre de material en la superficie, no se observa evidencia de desprendimiento de material y descamación como se observó para la muestra en blanco de la figura 3.17 (a) y (b). El hecho de que no se desprenda material de la superficie, impacta de forma positiva en el proceso de desgaste, al no haber partículas que actúen de forma abrasiva durante el movimiento de las superficies en contacto.

Este efecto también se puede observar en la figura 3.19, para las muestras con mayor dosis de implantación, donde se acentúa el efecto del proceso de desgaste con la posible acción de la capa rica en carbono, producto de la segregación de este elemento durante el proceso de implantación.

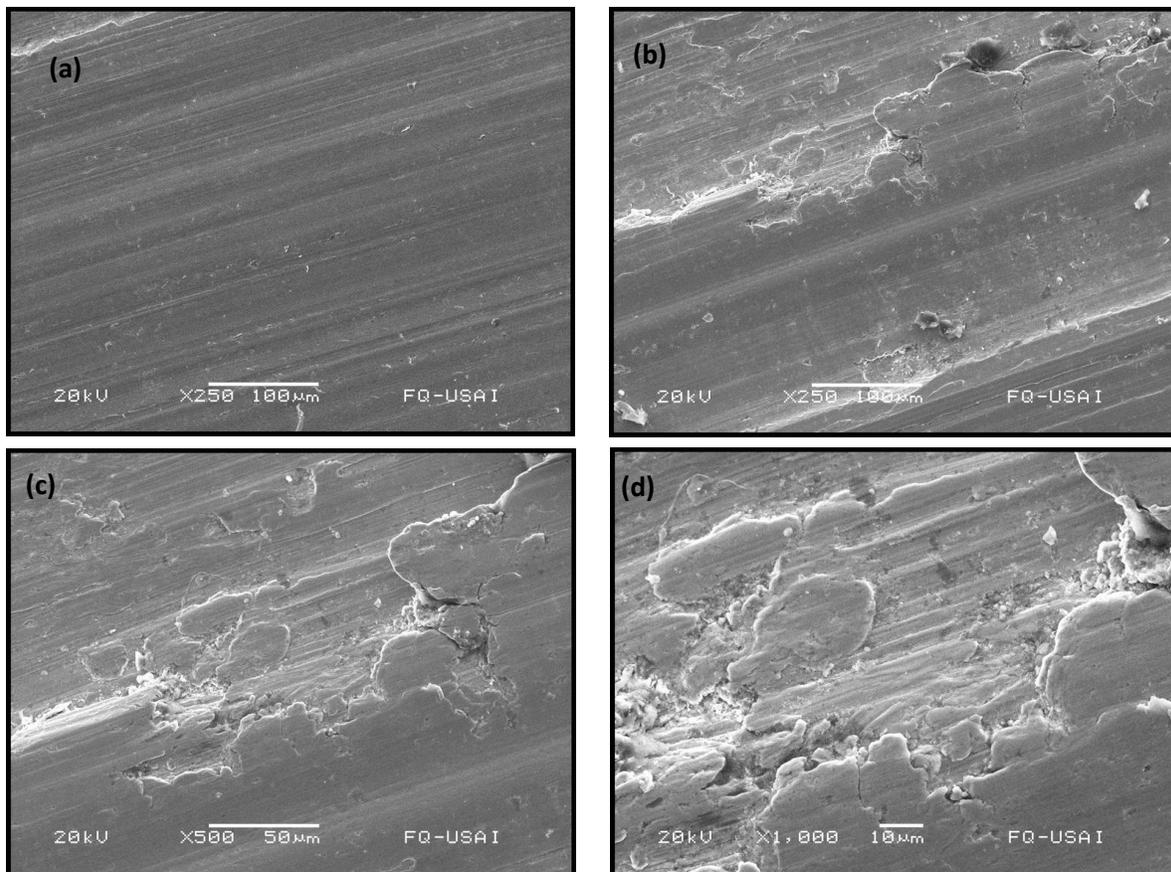


Figura 3.19. Imágenes de la muestra con la segunda dosis de implantación: (a) y (b) 250X, (c) 500x y (d) detalle a 1000x.

Resultado y Análisis.

En la figura 3.19 (a) y (b) se aprecia una vista general a 250X de las pistas de desgaste en la muestra correspondiente a la segunda dosis, 2.03×10^{16} [$i \text{ N}_2\text{-cm}^{-2}$]. Se observó que las pistas de desgaste son muy similares a las de la primera dosis (figura 3.18). Las marcas son aún más suaves y la deformación es aún menor, lo cual podría deberse a un mayor aumento de la dureza en la superficie aunado a la capa rica en carbono producto de la segregación de este elemento, debido igualmente al proceso de implantación. En las figuras 3.19 (c) y (d) se aprecia el detalle a 500X y 1000X, respectivamente, del borde de una pista de desgaste aumentado de la misma zona que se aprecia en la imagen (b) de la misma figura. Aquí se pueden notar los bordes de las deformaciones generadas por el desgaste de las superficies y también, sobre todo a una magnificación de 1000X, se puede apreciar que existe un poco de desprendimiento del material en un borde, así como el tamaño de las partículas desprendidas son muy pequeños, motivo por el cual no son apreciables a este nivel los perjuicios de estas partículas sobre las superficie desgastada.

En la imagen (d) se puede apreciar que en la zona de desprendimiento de material se presenta un posible desmoronamiento en partículas menores a $1 \mu\text{m}$ de diámetro; de ahí que el impacto como partículas abrasivas sea mucho menor al efecto de las macropartículas. El desmoronamiento posiblemente es debido al endurecimiento de las capas atómicas afectados por la implantación iónica ya que, como la predicción y la evidencia lo han confirmado, la profundidad de implantación está a $1.5 \mu\text{m}$ por debajo de la superficie, lo cual en términos prácticos, se encuentra a un nivel muy superficial, así que los cambios generados en el sustrato por la implantación serán de vital importancia en los fenómenos de carácter superficial.

Después de observar las evidencias ópticas del desgaste se procede a presentar en la tabla 3.8 los resultados obtenidos para los cálculos del coeficiente y de la razón de desgaste. Sin embargo, hay que aclarar que estos resultados son un poco dudosos debido a las complicaciones que se explicaron en el capítulo de desarrollo experimental. De cualquier forma se ha decidido incluir estos cálculos como información cualitativa más que cuantitativa. A continuación se presenta una tabla con los datos acerca de la identificación de las muestras así como los pesos y áreas registradas.

Identificación de Placa	P_i [g]	P_f [g]	$P_i - P_f$ [g]	Peso ₁ [g]	Peso ₂ [g]	Área [mm ²]
Bco - 1	8.55	8.5491	0.0009	0.1619	0.1857	7.25
Bco - 2	8.8277	8.8272	0.0005	0.1804	0.18	10.17
Bco - 3	8.7563	8.7552	0.0011	0.1685	0.1678	7.98
1i - 1	8.9555	8.9554	0.0001	0.1637	0.1565	13.72
2i - 1	8.5642	8.5636	0.0006	0.1633	0.1484	22.25
2i - 2	8.8579	8.8573	0.0006	0.1567	0.1561	9

Tabla 3.8. Tabla de identificación y pesado de las muestras para la prueba de desgaste *pin-on-disk*.

En cuanto a la identificación de la placa, la nomenclatura 'Bco' hace referencia a las muestras no implantadas o blancos, de las cuales se eligieron 3 mediciones representativas de este material sin implantación, que es la base a partir de la cual se van a comparar las condiciones de desgaste respecto a las diferentes dosis de implantación. Las muestras implantadas están designadas por un número y una 'i' después del número; el primero indica la dosis de implantación (primera, segunda o tercera) y la 'i' sólo denota implantación.

Resultado y Análisis.

P_i es el peso inicial, P_f es el peso final, se calcula la diferencia ($P_i - P_f$) y se obtiene el '**Peso 1**'. Para tener una base de comparación se tiene también el '**Peso 2**' el cual se tomó directamente sobre la placa desmontada y limpiada mediante baño ultrasónico con el fin de eliminar el pegamento que la unió a la probeta durante la prueba así como los contaminantes y material de arrastre que resultaron del ensayo de desgaste.

Finalmente, en la última columna de la figura 3.8, se tiene el área de contacto sobre la cual ocurrió el desgaste en cada una de las muestras. Esta área de contacto es el resultado entre la muestra con el plato de desgaste.

Las tablas siguientes muestran los resultados obtenidos de los cálculos referentes al coeficiente de desgaste, así como para la razón de desgaste para las condiciones de este ensayo. En la tabla 3.9 se pueden apreciar los resultados de la prueba de desgaste para las muestras que se pesaron indirectamente por diferencia de pesos inicial y final, sin desmontarse de las probetas ni ser limpiadas en absoluto. Este peso está referido en la columna de '**Peso₁**' en la tabla de la figura 3.8.

Placa	Vd [mm ³]	K [mm ² /Kg]	q [Kg/mm]	q _r [mm ³ /Nmm]	Vd(a) [mm ³]	q(a) [mm ² /Kg]	q _r (a) [mm ³ /Nmm]
Bco - 1	0.1131	0.00112471	8.9527E-06	0.0826	0.0263	2.0824E-06	1.66438577
Bco - 2	0.0628	0.00062484	4.9737E-06	0.2084	0.0205	1.6228E-06	2.13571626
Bco - 3	0.1382	0.00137465	1.0942E-05	0.0743	0.0354	2.8014E-06	1.23719722
1i - 1	0.0126	0.00013306	1.0592E-06	1.3205	0.0055	4.662E-07	7.43418013
2i - 1	0.0754	0.00079836	6.3549E-06	0.3569	0.0538	4.5363E-06	0.76402211
2i - 2	0.0251	0.00026612	2.1183E-06	0.3662	0.0061	5.1717E-07	6.70150798

Tabla 3.9. Tabla de resultados d la prueba de desgaste *pin-on-disk* para las muestras en pesado indirecto ($P_i - P_f$) sin limpieza.

Las columnas, por orden, expresan los siguientes resultados: '**Vd**' es el volumen de desgaste, '**K**' es el coeficiente de desgaste; '**q**' es la razón de desgaste con las unidades indicadas en el manual de operación del aparato y '**q_r**' es la razón de desgaste pero transformado a las unidades reportadas en la literatura y artículos tal como el de Abreu *et al* [1]. Las expresiones seguidas de '(a)' indican que se han tomado en los cálculos las consideraciones del área. Las unidades están indicadas debajo de cada una de las expresiones de cada cálculo.

Placa	Vd [mm ³]	K [mm ² /Kg]	q [Kg/mm]	q _r [mm ³ /Nmm]	Vd(a) [mm ³]	q(a) [mm ² /Kg]	q _r (a) [mm ³ /Nmm]
Bco - 1	0.0251	2.5E-04	1.989E-06	0.2946	4.635E-03	2.5E-04	9.4436
Bco - 2	0.0503	0.0164	4.999E-04	3.979E-06	0.2605	4.999E-04	2.6696
Bco - 3	0.0879	8.748E-04	6.96E-06	0.1168	0.0225	8.748E-04	1.9441
1i - 1	13.72	0.9045	0.3981	9.58E-03	7.626E-05	3.357E-05	0.1033
2i - 1	22.25	1.8719	1.3362	0.0198	1.578E-04	1.127E-04	0.0308
2i - 2	9	0.0754	0.0218	7.984E-04	6.3549E-06	1.835E-06	1.8889

Tabla 3.10. Tabla de resultados d la prueba de desgaste *pin-on-disk* para las muestras en pesado directo de las muestras desmontadas y limpiadas por ultrasonido.

Resultado y Análisis.

En la tabla 3.10, tal como se indica, se realizaron los cálculos para las mismas muestras que en la tabla 3.9 pero mediante otro procedimiento de pesado: terminado el ensayo se desmontaron de las probetas las muestras desgastadas y se sometieron a un proceso de limpieza mediante baño ultrasónico, con lo cual se retiró los restos del pegamento que sirvió para unir dichas muestras a las probetas e igualmente se limpió de materia contaminante o de materia que se haya desprendido del plato de desgaste y que se haya adherido a la superficie de las muestras ensayadas. Este procedimiento ofrece resultados más certeros.

Como se puede observar tanto en la Tabla 3.9 como en la Tabla 3.10, los resultados no son regulares ni del todo similares a los reportados en otros trabajos. Esto se debe a las condiciones, defectos e impedimentos que presentó el equipo de desgaste. Sin embargo, estos resultados pueden ser aprovechados desde un enfoque cualitativo en los que se aprecia el efecto de las implantaciones sobre el acero inoxidable.

Al analizar las tablas se observa que para los cálculos resultantes de las mediciones indirectas del peso (tabla 3.9), se demuestra que hay mayor dispersión en estos resultados y que los comportamientos no se ajustan a lo esperado. Más aún, estos resultados varían según las unidades en que se expresen, es decir, de acuerdo al manual de operación de la máquina de ensayo, el coeficiente de desgaste ' q ' de las muestras sin implantación es diferente cuando se reporta en unidades reportadas en la literatura ' q_r '. Este comportamiento se invierte y son las muestras implantadas las que muestran en algunos casos, valores más grandes en razón de desgaste lo cual no corresponde a lo obtenido.

En general se puede observar que para el coeficiente de desgaste sin considerar el área de desgaste los valores son engañosos, ya que resultó que las muestras sin implante presentaron menor desgaste, pero al considerar el área de desgaste dicho coeficiente ' $K(a)$ ' cambia y muestra que las probetas con implantación tienen un coeficiente menor que los blancos. Estos resultados hay que tomarlos con reserva ya que si no se toma en cuenta el área de contacto en cada una de las probetas, el coeficiente sin consideraciones arroja resultados similares para todas las muestras sin importar el área desgastada. Hay que mencionar que cada muestra tuvo un área diferente de desgaste y por esto, ésta se debe tomar en cuenta en los cálculos realizados. Estos valores están a la derecha de las tablas y están denotados por la denominación del cálculo seguido por una ' a ' en paréntesis; también están denotados con el sombreado gris en el encabezado.

Los resultados más representativos de la experimentación se reportan en la tabla 3.10, en la que se presentan los cálculos de las mediciones de los pesos de las muestras posteriores a una limpieza, por lo que el control en materia contaminante y residuos de la prueba fue más riguroso. El valor más significativo y menos contradictorio está dado, en este caso, por el valor de la razón de desgaste que toma en cuenta el área de contacto ' $q(a)$ ' con las unidades indicadas en el manual de operación del equipo, en el que se observa que las muestras con implantación presentan un desgaste menor, tal como lo sugieren las imágenes obtenidas mediante SEM de las superficies con y sin implantación. Este comportamiento también se ve reflejado de cierta forma por la columna que indica la razón de desgaste considerando el área y las unidades reportadas en otros trabajos ' $q_r(a)$ '; aquí también se observa que las muestras implantadas han arrojado los valores más pequeños en esta razón.

Nuevamente hay que hacer énfasis en que los resultados anteriores son una referencia cualitativa del comportamiento de las muestras con y sin implantación, ya que las condiciones no fueron las óptimas en la máquina de desgaste. Por lo anterior, se hicieron una serie de consideraciones y acciones que alejaron cierto grado estos cálculos de las condiciones ideales indicadas en las normas ASTM para este ensayo de desgaste [8].

Resultado y Análisis.

3.4 Mediciones electroquímicas

Se presentan ahora los resultados de las pruebas de la sección electroquímica, para evidenciar las propiedades protectoras de las muestras con y sin implante.

Como ya se ha mencionado, las pruebas electroquímicas ofrecen una amplia gama de posibilidades para el estudio y caracterización de materiales metálicos así como de los tratamientos superficiales, pero cada técnica a su vez tiene limitantes, por lo que la información que da un método de evaluación generalmente tiene que ir complementado por otro(s) ensayo electroquímico diferente. A continuación se presentan los resultados de los ensayos realizados durante este proyecto mediante técnicas de corriente directa y corrientes alterna.

3.4.4. Voltamperometría cíclica

La figura 3.20 muestra el voltamperograma de todas las muestras de acero AISI 316 incluyendo la no implantada. Cabe recordar que las dosis de implantación fueron 6×10^{15} , 2.03×10^{16} y 1.6×10^{17} iones de $N_2 \cdot cm^{-2}$.

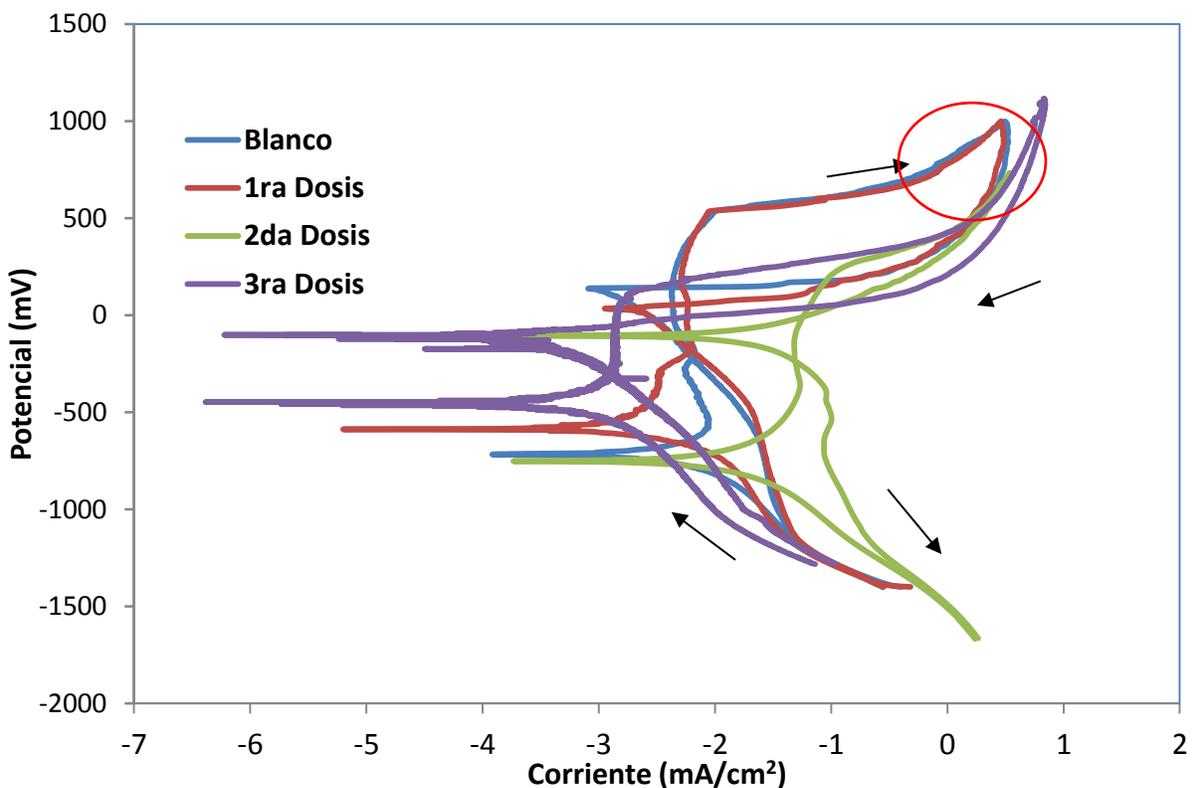


Figura 3.20. Gráfica resultante de la prueba de Voltamperometría Cíclica.

Resultado y Análisis.

Se observa en la figura que la región catódica está representada por dos procesos electroquímicos: el primero a partir del potencial de corrosión describe un proceso activacional para todas las muestras, en cambio a partir de -1000mV (ECS) en dirección catódica se logra apreciar una desviación del comportamiento lineal anterior, presentando el principio de lo que parecería ser un proceso difusional por la reacción de reducción del agua (evolución de hidrógeno). Seguramente a potenciales más catódicos que -1500 mV se observaría una densidad de corriente límite.

Por otro lado, en la región anódica se presenta un comportamiento general de tipo activacional de unos cientos de milivolts para dar paso a un comportamiento pasivo el cual, de izquierda a derecha de la gráfica con valores altos de salidas de corriente ($\approx -1.4 \text{ mA/cm}^2$), lo encabeza la segunda dosis seguida por el blanco, la 1era dosis y finalmente la 3era dosis con valores de densidad de corriente de $\approx -3 \text{ mA/cm}^2$. Posteriormente, las curvas presentan una región transpasiva la cual inicia justamente en el potencial de picadura o picado (E_{pit}) cuyo valor numérico se encuentra indicado en la tabla 3.11 para cada sistema.

En este punto se nota un aumento considerable en los valores de la corriente debido al rompimiento de la capa pasiva que protege al sustrato. Este comportamiento es más acentuado en la muestra correspondiente a la segunda implantación, la cual tiene la mayor susceptibilidad al proceso de corrosión por picadura, siendo más afectada que la muestra sin implantación y aún más que la correspondiente a la primera dosis, es decir, la segunda dosis parece haber sido contraproducente para efectos de protección electroquímica. Por otro lado este comportamiento cambia para la muestra de la tercera dosis de implantación, en la cual se observa una mayor resistencia al proceso de corrosión debido precisamente a las bajas densidades de corriente obtenidas.

Finalmente, en el barrido potenciodinámico de regreso (círculo rojo en la figura 3.20), las curvas indican el potencial de protección o repasivación para cada caso. En la misma tabla 3.11 se reportan los valores de este potencial para cada caso.

Muestra	E_{corr} (mV/ECS)	E_{pit} (mV/ECS)	E_{repass} (mV/ECS)
Blanco	-717.26	534.17	149.41
1ra Dosis	-587.76	530.19	58.20
2da Dosis	-266.81	236	-14.34
3ra Dosis	-490	70	-60

Tabla 3.11. Tabla de valores para los potenciales de oxidación.

Hay que destacar el hecho de que el blanco (curva azul) desarrolló un potencial de repasivación más anódico (más positivo) que las muestras implantadas, lo que indica que se requieren condiciones más activas para que la capa pasiva se vuelva a restablecer; en cambio, para las muestras implantadas se necesita de una condición más catódica para formar la capa de protección, lo que refleja el efecto positivo de la implantación ya que a potenciales más cercanos del de corrosión el material tiende a recuperarse tal y como lo demuestra la 3era dosis (línea morada).

Resultado y Análisis.

Al realizar las pruebas anteriores inmediatamente resaltó el hecho de que las propiedades electroquímicas se veían afectadas de forma negativa en las muestras implantadas respecto al blanco, sobre todo con la 2da dosis. Este detrimento en las propiedades electroquímicas podría explicarse por la destrucción de la capa pasiva de óxido de cromo que protege naturalmente al acero inoxidable, debido a la erosión iónica que se presenta como uno de los efectos ligados al proceso de implantación. Puntualizando se puede decir que para generar un cambio sustancial en la microestructura del material es necesario una dosis mínima ya que de lo contrario el efecto es contraproducente.

Con base en lo anterior, se explica el hecho de que las propiedades electroquímicas sean mejores en la muestra resultante de la primera dosis de implantación que de las propiedades de la segunda dosis; a menor dosis, menor es también la erosión iónica asociada, por lo que la capa protectora de óxido es menos dañada en la primera dosis de implantación.

Sin embargo, se observa que para la tercera dosis, este fenómeno se revierte. Las propiedades electroquímicas mejoran notablemente respecto a las demás. Este fenómeno podría explicarse bajo el supuesto de que si bien se presenta la destrucción de la capa original protectora de óxido, también se forma una nueva capa protectora gracias a la acción del nitrógeno implantado, así como del carbono segregado por el proceso de implantación; esta capa ofrece una protección contra la oxidación aún mayor que la capa original de óxido de cromo presente en el acero inoxidable. Dicha suposición se ve respaldada por los resultados obtenidos mediante las observaciones y pruebas realizadas con el microscopio electrónico de barrido, en las que los mapeos muestran la presencia de estos elementos en la superficie (figura 3.7), así como la concentración de nitrógeno a la profundidad obtenida mediante simulación (figura 3.5). Esta capa igualmente es responsable del comportamiento mecánico de las muestras implantadas en el ensayo de desgaste, tal como se discutió en la sección anterior de este capítulo.

En la literatura se reporta que en las muestras implantadas con nitrógeno la mejora de las propiedades anticorrosivas se atribuye principalmente a la repasivación de la capa metaestable de única fase, propiciada por el incremento local de pH debido a la liberación de iones de nitrógeno en forma de NH_4^+ [5]. Este proceso sucede únicamente cuando una capa saturada de nitrógeno [1] está presente en la superficie [6].

Los resultados de las voltamperometrías (figura 3.20) en conjunto con los de las pruebas del SEM sugieren que para los procesos de la primera y segunda dosis de implantación no se logró inducir una capa superficial rica en carbono/nitrógeno (C/N), sin embargo hay evidencias que apuntan a que esta capa C/N logra formarse y estabilizarse para la muestra de la tercera y última dosis.

2.4.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Los resultados anteriores fueron complementados y corroborados por los ensayos de EIS, los cuales se realizaron antes y después de voltamperometría cíclica. Los resultados fueron graficados en dos formas características, que son los diagramas de Nyquist (impedancia) y Bode (magnitud y ángulo de fase). La figura 3.21 representa los diagramas de Nyquist para las muestras no implantadas así como para la primera y segunda dosis; todas antes y después de cada voltamperometría cíclica.

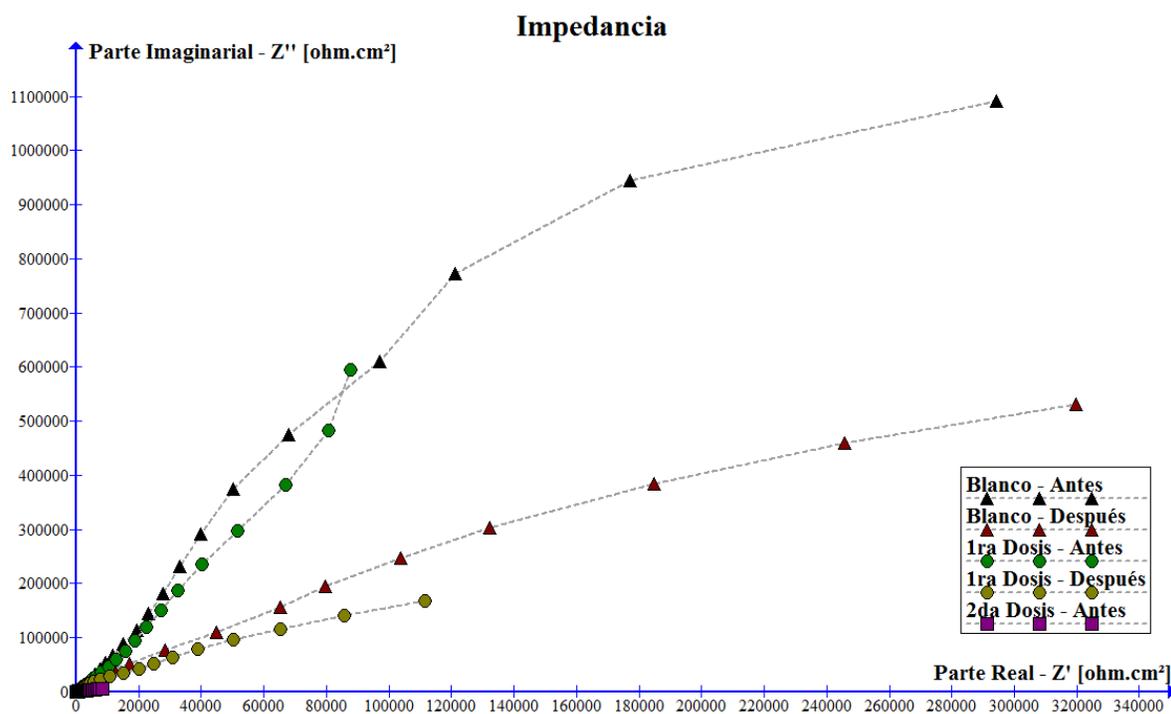


Figura 3.21. Diagrama de Nyquist para el blanco, 1ra y 2da dosis.

En estos diagramas de Nyquist lo que se puede observar inmediatamente es el comportamiento resistivo que en general presentaron todas las muestras, tanto las implantadas como las no implantadas; este comportamiento es fácilmente apreciable por la pendiente creciente y siempre positiva que presentan estas curvas. Es importante recordar que la parte real graficada en estos diagramas es el equivalente en un momento dado a la resistencia a la polarización (R_p), la cual es a su vez el inverso de la velocidad de corrosión (V_{corr}). Por lo anterior, entre mayor sea la R_p , menor será la velocidad de corrosión para la muestra. Esta resistencia a la polarización también puede interpretarse como la resistencia que ofrece un material ante el intercambio de cargas eléctricas, y entre menor sea este intercambio de cargas, menor será entonces los procesos electroquímicos en general.

Los diagramas de Nyquist de la figura 3.21 refleja el efecto negativo protector de las dos primeras implantaciones iónicas. El sistema más resistivo fue el blanco seguido por el de la primera dosis y después por la segunda dosis. Este último fue tan pequeño que su resistencia no alcanzó valores de 20, 000 ohm-cm² (figura 3.26). Después de realizar las voltamperometrías cíclicas en cada material, se volvieron a realizar las

Resultado y Análisis.

pruebas de EIS con la finalidad de evaluar el grado de protección después de una perturbación tan considerable como la realizada por la técnica de corriente directa. Como era esperado, las resistencias bajaron respecto a las pruebas antes de realizar voltamperometría siendo otra vez la más resistiva la muestra en blanco.

En la figura 3.22 se puede apreciar a mayor detalle la resistencia obtenida para la muestra de la 2da implantación, la cual fue tan baja que sólo se aprecia cuando la escala no supera los valores de 9000 ohm-cm².

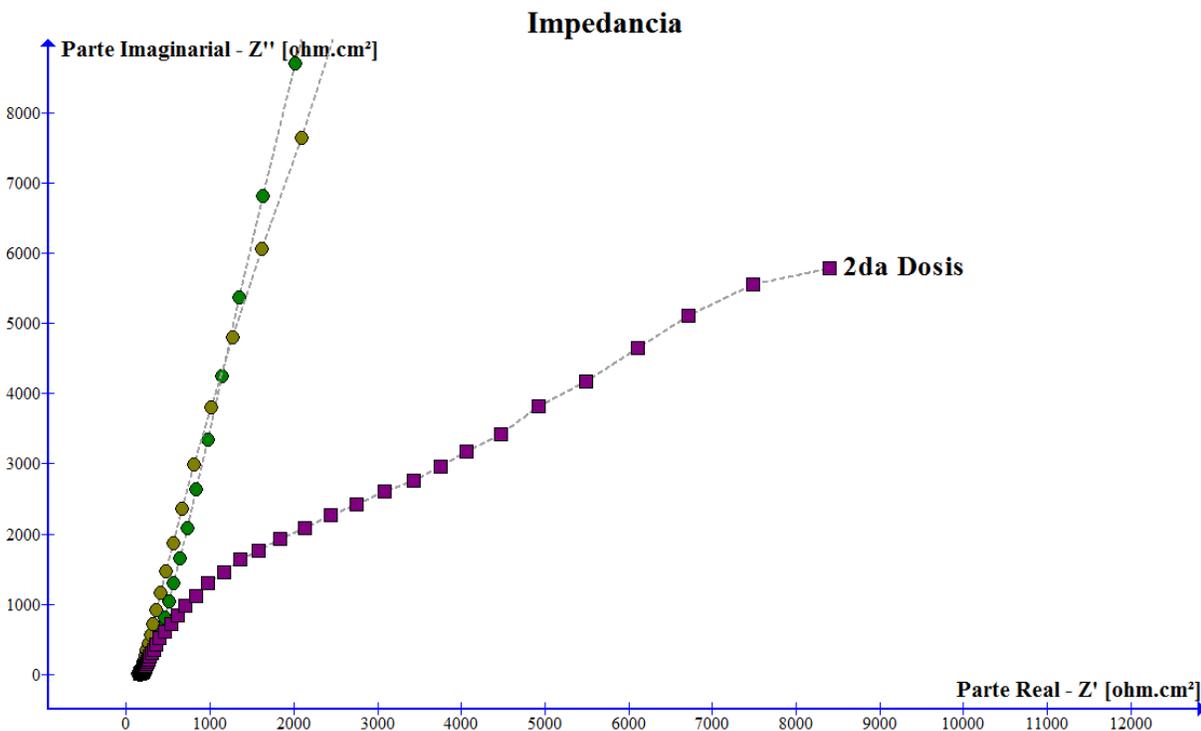


Figura 3.22. Diagrama de Nyquist (impedancia). Detalle de la 2da dosis de implantación.

La muestra con las peores propiedades contra la corrosión corresponden a la muestra resultante de la 2da implantación, la cual a pesar de tener una dosis mayor que la primera muestra de implantación, presenta una resistencia menor a la transferencia de carga, debido a la destrucción de la capa de óxido protector de los aceros inoxidables como ya se explicó con anterioridad.

El comportamiento cambió notablemente para la tercera y última dosis de implantación. En la figura 3.23 (a) y (b) se puede apreciar el aumento considerable del valor de la resistencia en la parte real del diagrama, alcanzando valores de hasta $61.7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ contra el de $1.1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ de la muestra sin implantación antes de la voltamperometría. La diferencia de resistencias entre la muestra sin implantación y la muestra de la 3ra dosis de implantación es de 56.1 veces más a favor.

En la figura 3.23 (b) se puede apreciar la gráfica que compara los resultados de la muestra de la 3ra implantación contra los resultados del blanco y las primeras muestras de implantación. La diferencia es notable.

Resultado y Análisis.

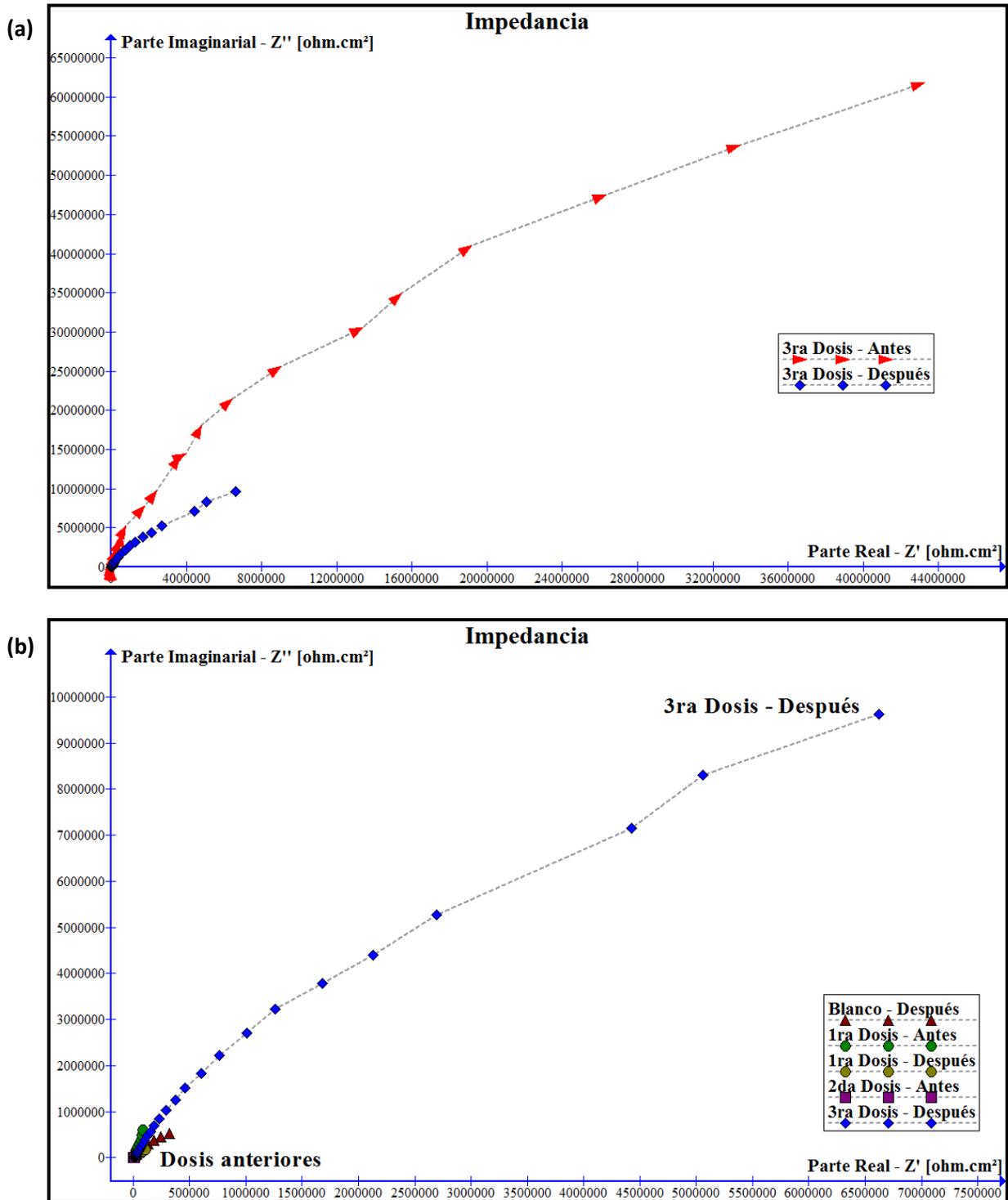


Figura 3.23. Diagrama de Nyquist (impedancia), (a) 3ra dosis de implantación antes y después de CV, (b) 3ra dosis y blancos.

Resultado y Análisis.

Los valores de la resistencia del blanco y primeras dos implantaciones apenas son visibles como un cúmulo de puntos en la parte inferior de la figura anterior, sobresaliendo entre ellas la gráfica correspondiente de la muestra con la 3ra dosis de implantación posterior a la voltamperometría, la cual tuvo una resistencia menor que esta misma muestra antes de la prueba de CV, pero mucho mayor que las otras aún antes de las voltamperometrías.

Como resultados complementarios, resultantes de la misma prueba, ahora se muestran los diagramas de Bode, donde se observa la frecuencia de barrido contra el ángulo de fase y contra el módulo de impedancia. En la figura 3.24 se puede observar que todas las muestras presentan básicamente dos constantes de tiempo.

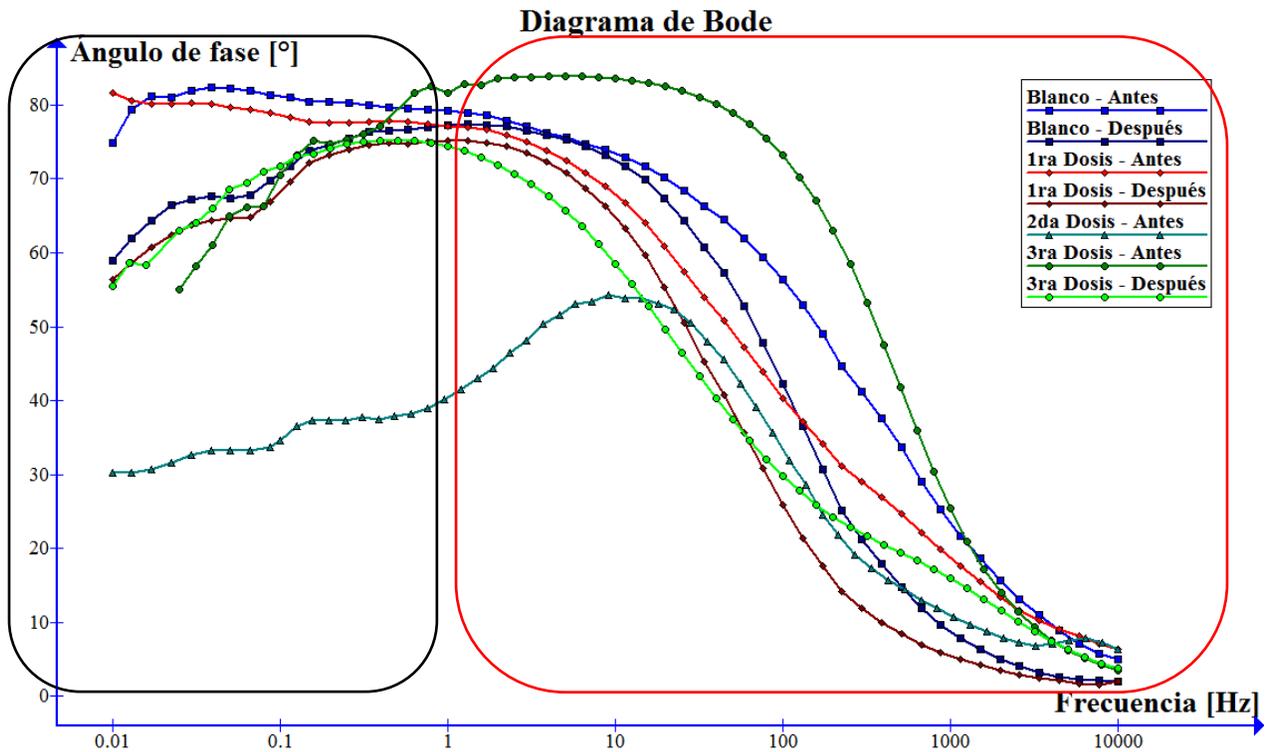


Figura 3.24. Diagramas de Bode para todas las muestras: Frecuencia vs. Ángulo de Fase.

La primera de las constantes de tiempo se observa a altas frecuencias (recuadro rojo) la cual está relacionada a la película de N^+ implantado; para la muestra sin implantación esta constante es asociada a la intercara óxido-electrolito [1]. La segunda constante de tiempo (recuadro negro) se observa a bajas frecuencias y es atribuida a procesos de mecanismos redox en la capa nativa de óxido del acero inoxidable.

Con los resultados anteriores se evidencia el grado protector de la 3era dosis de implantación sobre las otras muestras incluyendo el blanco. Si los valores no

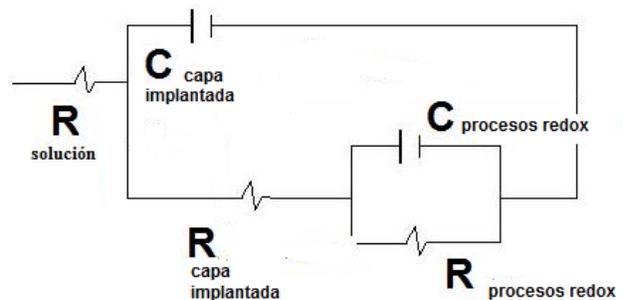


Figura 3.25. Circuito eléctrico equivalente para el acero inoxidable implantado con nitrógeno.

Resultado y Análisis.

hubieran sido tan claros, se hubiera recurrido a la modelación con los circuitos eléctricos equivalentes (CEE) para obtener los valores precisos de resistencia de la capa implantada. El circuito que modelaría la respuesta de las dos constantes de tiempo mencionadas sería el presentado por la Fig. 3.29, en donde se evalúan los siguientes parámetros *resistencia de capa implantada* (R_{CI}), *capacitancia de capa implantada* (C_{CI}), *resistencia de procesos redox* (R_{PR}) y *capacitancia del proceso redox* (C_{PR}).

Los diagramas de Bode de ángulo de fase (Fig. 3.24) están correlacionados directamente tanto con los de Nyquist (Fig. 3.21 – Fig. 3.23) así como los de Bode – Impedancia, mostrados en la figura 3.25. En este último se observa que los valores finales de la impedancia total siguen la secuencia descrita con anterioridad, es decir, el blanco presentó un valor más elevado que la primera y segunda dosis de implantación pero no más que la tercera dosis (recuadro rojo).

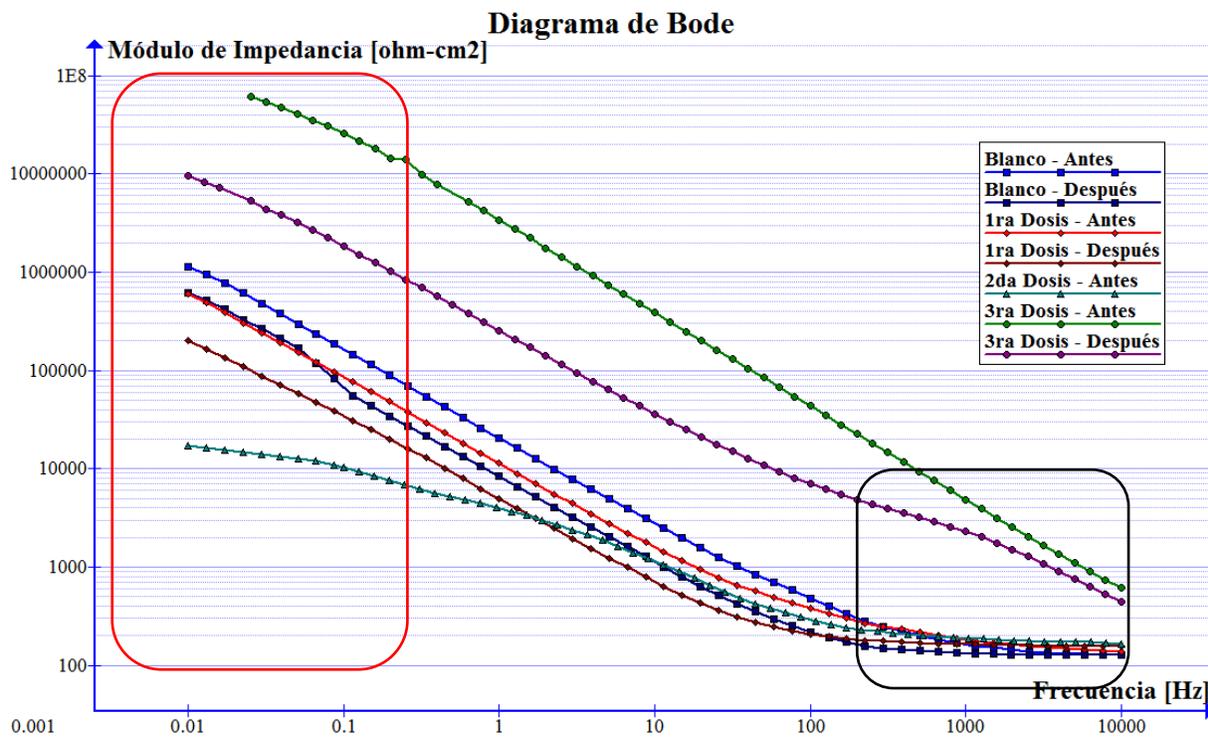


Figura 3.25. Diagramas de Bode para todas las muestras: Frecuencia vs. Módulo de Impedancia.

El análisis del diagrama de Bode indica que las muestras con la implantación de nitrógeno (1era y 2da dosis) y la muestra sin implantación presentan valores similares de resistencia en impedancia a altas frecuencias, lo que indica que la implantación iónica no modificó la superficie del acero inoxidable (recuadro negro en la figura 3.25). En cambio la 3era dosis sí muestra un aumento considerable en los valores de resistencia de la superficie implantada a altas frecuencias, lo que se evidencia un cambio muy importante con esta dosis de implantación.

Resultado y Análisis.

Resumen

El análisis en conjunto de los diagramas de Nyquist con los de Bode indica que cuando las dosis de implantación de nitrógeno son bajas de forma que no se genera un cambio estructural en la superficie del sustrato, estas muestras presentan un detrimento en sus propiedades de corrosión.

Es posible que a dosis bajas de implantación se generen defectos locales más grandes, tal como es el aumento en el tamaño de poro, que a su vez aumenta la permeabilidad, dejando entrar en contacto al sustrato con la solución.

Al observar los resultados obtenidos para la tercera dosis de implantación que presenta mejores propiedades en cuanto a corrosión se puede afirmar que para obtener resultados benéficos se necesita una dosis mínima de implantación, por debajo de la cual se induce desestabilización de la capa pasiva de protección, generando los detrimentos observados en las primeras dosis de implantación.

Bibliografía

- [1] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, P. Merino, X.R. Nóvoa, G. Pena and M.C. Pérez. *Electrochemica. Acta*, **53**, 6000 (2008). *Electrochemical behaviour of an AISI 304L stainless Steel implanted with nitrogen.*
- [2] **Ciencia e Ingeniería de la Superficie de Los Materiales Metálicos**. Alfonso José Vázquez Vaamonde, J. J. de Damborenea, Juan J. Damborenea González. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). 2001.
- [3] <http://personales.upv.es/~avicente/curso/unidad3/fundamentos3.html>
- [4] <http://www.sabelotodo.org/elementosquimicos/carbono.html>
- [5] http://es.wikipedia.org/wiki/Carbono_amorfo
- [6] A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto and T. Bacci, *Surf Coat Technol.*, **200**, 3511 (2006).
- [7] H.J. Grabke, *ISIJ Int.*, **36**, 777 (1996).
- [8] Norma ASTM G 99. *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.*

4. CONCLUSIONES

1. La implantación de nitrógeno sobre acero inoxidable AISI 316 a diferentes dosis (6×10^{15} , 2.03×10^{16} y 1.6×10^{17} iones de $N_2 \cdot cm^{-2}$) mostró un incremento gradual en la dureza superficial, que va de un 16.28% para la primera dosis, pasando a 25.38% para la segunda dosis hasta alcanzar un 31.18% para la tercera y última dosis; los porcentajes son aumentos relativos en la dureza con respecto al blanco. La dureza muestra un comportamiento heterogéneo lo que indica que el material no sufrió una modificación homogénea en toda la superficie, aún con la dosis más alta.
2. En los análisis realizados mediante SEM/EDS se observa que no hay presencia significativa de nitrógeno en la superficie de trabajo, sin embargo, es importante el hecho de que en el escaneo lineal del corte transversal de las muestras implantadas, sí se reveló la presencia de nitrógeno en la zona de implantación, lo que coincide con la profundidad esperada de acuerdo con la predicción de la simulación numérica mediante el modelo SRIM.
3. La implantación generó cambios observables mediante SEM a nivel superficial. Desde la implantación de la dosis más baja se reflejó cambio en el acabado superficial de la muestra al observarse que los granos y los límites de grano se erosionaron, con lo cual los puntos de anclaje para óxidos e impurezas se redujeron notablemente. También es notable el hecho de que las pruebas EDS revelaron la presencia de carbono en la superficie; las pruebas en XRD demostraron que dicho carbono se encuentra en su variedad amorfa, ya que no se encontró un patrón de difracción para el carbono cristalino. Este carbono es importante ya que actúa como lubricante en condiciones de desgaste, tal como se observó en los ensayos realizados en la muestra.
4. Las pruebas electroquímicas mostraron que, en primer lugar, la resistencia a la corrosión decae considerablemente en las primeras dos implantaciones respecto al material sin implantación; este fenómeno fue inesperado ya que se esperaba que desde un principio aumentarían las propiedades electroquímicas aún para bajas dosis. Con lo anterior se podría pensar que a bajas dosis se generan defectos importantes localizados en la capa de óxido del acero inoxidable. Sin embargo, para la tercera dosis, la cual está cercana a la dosis de saturación, el aumento de la resistencia a la corrosión es significativamente mayor. Por lo tanto, para conseguir un importante cambio en las propiedades electroquímicas es necesario estar cerca del límite de saturación del material, de lo contrario el efecto es contraproducente; al menos para el acero AISI 316.
5. Los patrones de difracción tanto para el blanco como para las tres dosis de implantación son básicamente los mismos, por lo que se concluye que no hay cambios estructurales significativos a nivel superficial como producto del proceso de implantación, sin embargo, para la tercera dosis se encontró una señal débil de un cambio de fase; esto significa que aun estando cerca a la dosis de saturación el proceso de implantación no genera cambios estructurales significativos en el sustrato.
6. Los ensayos de desgaste arrojaron como resultado que las propiedades tribológicas registran un aumento, según la dosis de implantación, con respecto a la muestra sin implantación. Para todas las muestras de las diferentes dosis de implantación se observó un aumento en la resistencia al desgaste en la prueba de *pin-on-disk*. Los resultados observados mediante SEM, demuestran el incremento de estas propiedades mediante el estudio del mecanismo y las pistas de desgaste.