

MEDIDA DEL NITRÓGENO EN ACEROS NITRURADOS USANDO
REACCIONES NUCLEARES

J. Rickards, E. Andrade, E.P. Zironi y R. Tréjcu-Luna
Instituto de Física, U.N.A.M.
Ap. Postal 20364, México, D.F. 01000

Se han empleado las reacciones nucleares $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$ y $^{14}\text{N}(d,p)^{15}\text{N}$ entre 1.6 y 2.6 MeV de energía de bombardeo para estudiar la penetración de nitrógeno en aceros nitrurados. Estas dos reacciones, de valor Q positivo, permiten cuantificar el nitrógeno en una muestra sólida y medir su distribución en la muestra hasta unos 10 μm de profundidad. Usando el haz de deuterio del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV, se determinaron las mejores condiciones de bombardeo para un ángulo de laboratorio de 170° . La detección de las partículas α y los protones se efectuó con un detector de estado sólido convencional de 300 μm de espesor. Con objeto de eliminar gran parte de los deuterones dispersados elásticamente, se colocó un filtro de Mylar frente al detector. Fueron estudiadas muestras del acero de herramienta H12 de llegada, templado y revenido, y nitrurado en una descarga gaseosa de nitrógeno con hidrógeno. En cada etapa se midió la presencia de nitrógeno y su distribución. Como ventaja adicional, en los mismos espectros aparecen los protones provenientes de las reacciones $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ y $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$, permitiendo el estudio de la presencia de carbono y oxígeno. Todas las reacciones nucleares empleadas tienen comportamiento resonante en las energías utilizadas. Esto puede ser valioso para aumentar la sensibilidad de la técnica, pero se debe tener precaución en la interpretación de los espectros, pues la forma de la resonancia puede confundirse con el perfil de distribución si no se selecciona la energía de bombardeo apropiada. Para cuantificar el nitrógeno superficial, la energía más indicada es 1.6 MeV; para observar el perfil es preferible 2.6 MeV.

Introducción.-

La nitruración iónica es una técnica ampliamente utilizada para endurecer la superficie de aceros [1]. Presenta ciertas ventajas sobre la nitruración térmica convencional: puede efectuarse a temperaturas más bajas, y por tiempos menores, es más ahorrativo en potencia eléctrica y consumo de gas, y es menos contaminante. Las comparaciones de los dos métodos que se han efectuado indican con claridad la superioridad del método iónico, pero los mecanismos que suceden durante el proceso y las causas del endurecimiento todavía están sujetos a discusión [2].

La nitruración iónica consiste en colocar la pieza como cátodo en una descarga gaseosa, utilizando un gas que contiene nitrógeno. Los iones positivos producidos en la descarga bombardean a la muestra con una energía cinética que depende del voltaje aplicado. El mecanismo exacto del endurecimiento se desconoce, pero se supone que los iones se encajan en la superficie del acero, al mismo tiempo que el material sufre

erosión (sputtering) debido al bombardeo iónico. Como durante el proceso el material se calienta, también sucede difusión de los iones empotrados hacia el interior del material, de tal manera que la zona afectada puede ser de unos cientos de μm . Los átomos de nitrógeno forman nitruros de hierro y de los elementos de aleación, dando lugar a precipitados que producen el endurecimiento.

La cantidad de nitrógeno empotrado y su localización son parámetros que se deben conocer si es que se quieren comprender detalladamente los mecanismos del endurecimiento. Las reacciones nucleares resultan ser una herramienta poderosa para estudiar la presencia de diferentes elementos, en este caso no sólo del nitrógeno, sino también de carbono y oxígeno [3]. El espesor del material que puede ser estudiado es del orden de unos μm , así que el método es apropiado para estudiar la nitruración de aceros. Las reacciones nucleares (d, α) y (d,p) han sido utilizadas previamente para estudiar nitrógeno en

materiales [4,5,6].

La reacción nuclear como técnica analítica.-

En una reacción nuclear típica se bombardea un blanco con iones provenientes de un acelerador. Los diferentes elementos presentes en el blanco dan lugar a reacciones nucleares cuyas características (tipo de radiación saliente, su energía, su distribución angular) son específicas de cada elemento. Por lo tanto, si se identifican estas propiedades, puede deducirse la presencia del elemento correspondiente.

Cuando los proyectiles chocan con el blanco, pueden producirse las reacciones nucleares en la superficie o a cierta profundidad. En el caso presente se utilizaron reacciones en que los proyectiles eran deuterones y las partículas salientes protones o partículas α . La figura 1 muestra la geometría aplicable en estos casos. El análisis del proceso puede hacerse [7] siguiendo los lineamientos del método de retrodispersión de Rutherford para estudiar materiales [8]. Supóngase que el proyectil llega a la superficie del blanco con energía E_0 , con un ángulo ϑ_1 respecto a la normal a la superficie. Si la reacción nuclear sucede justamente en la superficie, la partícula saliente tiene una energía κE_0 . Aquí κ es un factor cinemático que depende de las masas de los núcleos involucrados, del ángulo de laboratorio $\vartheta = \vartheta_1 + \vartheta_2$, y del valor Q de la reacción específica.

La energía de la partícula saliente será diferente para cada reacción, puesto que los valores Q varían de una a otra reacción. Cada nivel de energía del núcleo final da lugar a un pico característico en el espectro de energías, permitiendo la identificación del elemento correspondiente. Esto es evidente, por ejemplo, en el espectro de un acero nitrurado que se muestra en la figura 2d, en donde cada pico ha sido identificado con alguna de las siguientes reacciones nucleares: $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$, $^{14}\text{N}(d,p)^{15}\text{N}$, $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$, $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$. Las etiquetas abreviadas,

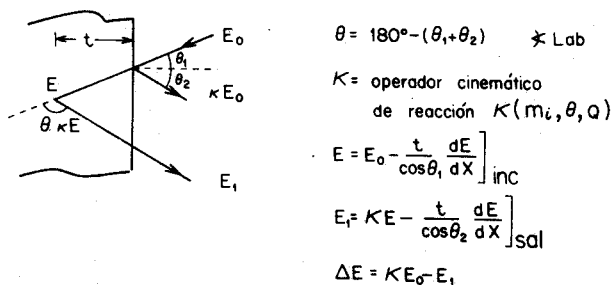


Figura 1.-Modelo utilizado en el análisis de reacciones nucleares que ocurren a una profundidad t dentro del material.

como $N\alpha$ indican respectivamente el elemento, la partícula saliente, y el estado del núcleo final. El presente experimento fue seleccionado de manera que el pico de partículas α correspondiente a la reacción con nitrógeno se separa notablemente de los otros picos. La interpretación entonces resulta sencilla.

Volviendo a la figura 1, supóngase ahora que la reacción sucede a una profundidad t . La energía del proyectil después de viajar la distancia t en el blanco será

$$E = E_0 - (t/\cos \vartheta_1) (dE/dx)_{\text{inc}},$$

en donde $(dE/dx)_{\text{inc}}$ es el poder de frenamiento del material del blanco para los deuterones incidentes. Como este valor depende de la energía del proyectil, se toma un valor promedio sobre el trayecto entrante. La energía de la partícula emergente de la reacción será ahora κE . Después del trayecto de salida, su energía será

$$E_1 = \kappa E - (t/\cos \vartheta_2) (dE/dx)_{\text{sal}},$$

en donde ahora se ha utilizado el poder de frenamiento para las partículas emergentes, tomando un promedio sobre el trayecto de salida.

La diferencia de energías entre la partícula emergente producida en la superficie y la producida a una profundidad t es entonces $\Delta E = \kappa E_0 - E_1$, cantidad que evidentemente depende del valor de t . Por lo tanto el espectro de energías de un pico dado puede relacionarse con el perfil en profundidad del elemento dentro del blanco. En nuestro caso el intervalo libre entre el pico del N a alta energía y el siguiente pico corresponde aproximadamente a $10 \mu\text{m}$, por lo que puede estudiarse el perfil del N hasta esta profundidad.

Existe una complicación que impide relacionar directamente el espectro de energías con el perfil en profundidad. Las reacciones nucleares suceden con diferente probabilidad según la energía del proyectil. Pueden presentarse incluso variaciones fuertes de la sección transversal (resonancias) al variar la energía de los deuterones entre E_0 y E_1 , distorsionando el espectro. Para garantizar la correcta obtención del perfil puede procederse de dos maneras. Una es seleccionar la energía de bombardeo tal que las variaciones de la sección sean mínimas en el intervalo estudiado. Otra es conocer de antemano la forma de la sección y luego efectuar las correcciones necesarias.

Experimento.-

Se prepararon muestras cilíndricas

de acero H12 (AISI) de 1.3 cm de diámetro y 0.5 cm de altura tomadas de una barra comercial, y se pulieron hasta aproximadamente 1 μm . Se les dio un tratamiento térmico previo a 1000°C por 15 minutos y fueron templadas en aceite; posteriormente se les hizo un revenido a 550°C por 15 minutos y enfriado lento en aire. Después del tratamiento térmico se volvieron a pulir y fueron sometidas a la nitruración iónica. Esto se llevó a cabo en una mezcla de 20% N_2 con 80% H_2 bajo las siguientes condiciones: 10 horas a 300°C con una densidad de corriente de 20 mA/cm^2 . Se reservaron muestras de cada etapa del proceso para intercomparación. Al nitrurar las muestras se cubrió una zona para impedir que el plasma estuviera directamente en contacto con la superficie, teniendo entonces una superficie de referencia que recibió el proceso completo excepto el plasma.

El análisis se llevó a cabo con el haz de deuterio proveniente del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del Instituto de Física, con energías entre 1.2 y 2.6 MeV. El haz incidió normalmente en el blanco ($\theta_1 = 0$), y el detector de barrera superficial de 300 μm de espesor se colocó a un ángulo de laboratorio $\theta = 170^\circ$. Con objeto de no sobrecargar el sistema de adquisición de datos, se eliminaron los deuterones dispersados elásticamente mediante una película delgada de Mylar de 20 μm colocada entre el blanco y el detector. Se usó un sistema convencional de análisis de altura de pulsos.

Resultados y discusión.-

La figura 2 enseña los espectros obtenidos de distintas muestras bombardeadas con deuterones de 1.6 MeV. Cada pico ha sido identificado de acuerdo con la cinemática nuclear. Nótese los picos correspondientes a la reacción $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$ al estado base ($\text{N}\alpha_0$) y primer estado excitado ($\text{N}\alpha_1$). El primero de ellos es el más útil en la extracción de información sobre el perfil. También se encuentran identificados picos de varios niveles provenientes de reacciones (d,p) en ^{14}N , ^{12}C y ^{16}O . Estos picos permiten complementar la información con la identificación de nuevos elementos. Hay que aclarar que los elementos más pesados que contiene el acero H12 (Fe, Cr, Si, Mn, W) no producen reacciones nucleares a estas energías de bombardeo debido a la barrera Coulombiana nuclear, por lo que la técnica se limita principalmente a elementos ligeros.

La secuencia de espectros de la figura 2 (nótese que la escala vertical es logarítmica) corresponde a las diferentes etapas del tratamiento. En la muestra de llegada pulida (2a) el único pico de importancia es del C. La

forma ancha del pico indica que es C distribuido uniformemente en la muestra, por lo que se atribuye al C que contiene originalmente el acero. La muestra templada y revenida (2b) pierde el pulido y adopta un color negro mate. Aquí aparecen los picos de O muy notables, y el C muestra un máximo en la superficie, indicando por un lado la gran oxidación que sufre la muestra y por el otro que hay también incorporación de C, probablemente porque los tratamientos térmicos se efectúan en

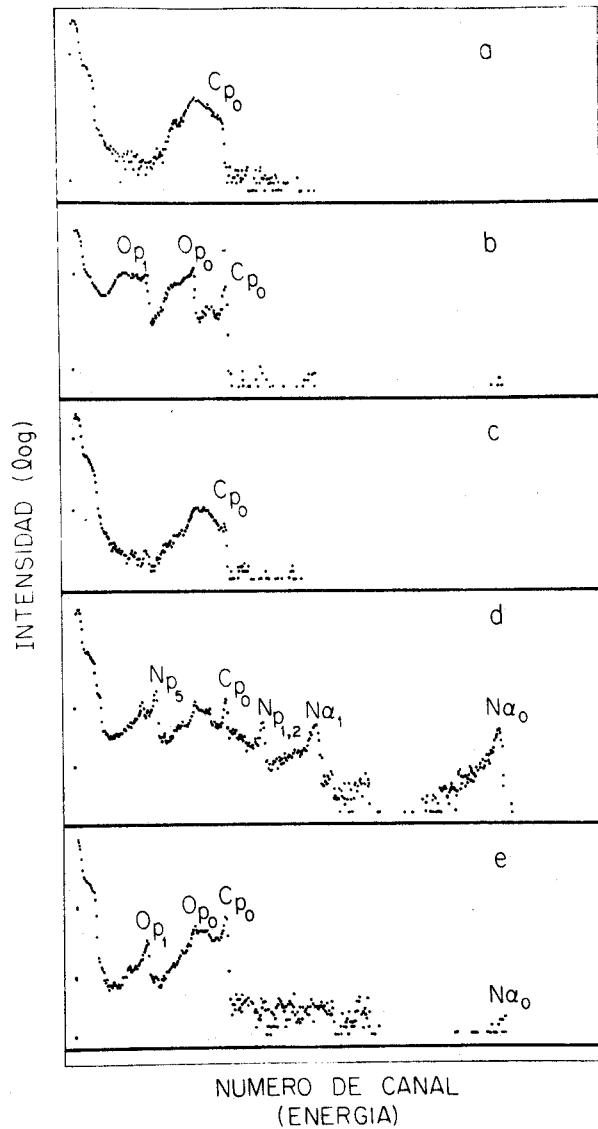


Figura 2.-Espectros de reacciones nucleares obtenidos de muestras de acero H12 en diferentes etapas del proceso de nitruración iónica: a) acero de llegada; b) muestra templada y revenida sin pulir; c) muestra templada y revenida pulida; d) muestra nitrurada en la descarga gaseosa; e) zona cubierta.

aire y en aceite. Aparece también una cantidad muy pequeña de N. Al pulir nuevamente (2c), se pierde la mayor parte del óxido, se vuelve casi a la distribución original del C, y se pierde el N.

Al nitrurar la muestra en la descarga gaseosa (2d), es evidente la incorporación superficial de N, por la aparición de los picos $N\alpha_0$, $N\alpha_1$, $N\beta_{1,2}$ y $N\psi$. También se observa un pico superficial de C, y algunos remanentes de O. A esta incorporación de N se le atribuye el endurecimiento superficial. Finalmente, se observa que la parte de la muestra que estuvo cubierta durante la nitruración (2e) recibió una cantidad mínima de N, pero aparecen C y O superficial.

Para estudiar los detalles de los diferentes elementos pueden amplificarse partes del espectro. Como ejemplo de esto, la figura 3 da el detalle del pico $N\alpha_0$ en dos zonas de la muestra nitrurada: la zona cubierta (3a) y la zona descubierta (3b). Para mejor comparación la escala vertical es lineal y la misma para ambas zonas. El tamaño del pico de N indica la concentración que se logra en cada caso, y por lo tanto la mayor eficiencia del proceso de descarga gaseosa.

Como se mencionó anteriormente, la forma de los picos depende no sólo del perfil del elemento, sino también de la variación de la sección transversal de la reacción al cambiar la energía de bombardeo. Aunque en la figura 3 la forma parecería indicar el perfil de N, no es así. Para que el perfil aparezca indicado directamente en el espectro se necesita bombardear a una energía en donde la sección es aproximadamente constante. Con este objeto se hizo una exploración a diferentes energías usando

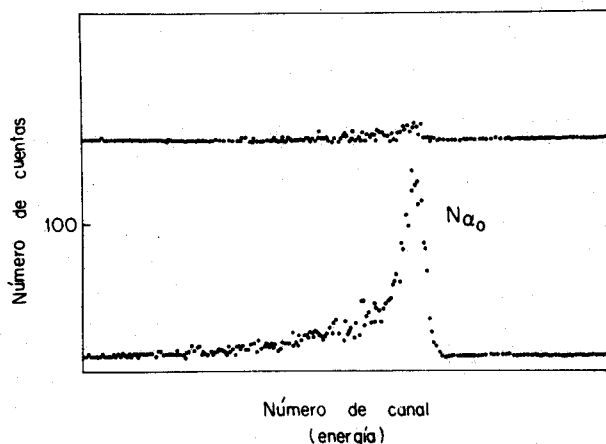


Figura 3.-Detalle del pico de nitrógeno en dos espectros obtenidos a energía de bombardeo 1.6 MeV: a) zona cubierta, y b) zona expuesta al plasma.

un blanco con N uniformemente distribuido, en este caso una pastilla de nitrato de aluminio. Aunque este material es inestable ante el bombardeo, se logró encontrar que a energía 2.6 MeV se encuentra un espectro constante en la región cercana al pico $N\alpha_0$, como lo muestra la figura 4a.

Al bombardear la muestra de acero nitrurada a esta energía de deuterones se obtuvo el espectro 4b. Se distingue con claridad que hay una acumulación de N en la superficie y luego una región con N distribuido uniformemente hasta una profundidad de unos 10 μm . La altura del pico, y por lo tanto la sensibilidad, es menor que a 1.6 MeV. También sucede que en el resto del espectro se pierden los detalles de otros picos.

Conclusión.-

Puede concluirse que las reacciones nucleares inducidas por deuterones son extremadamente útiles en el estudio de la nitruración de aceros si se escoge la energía de bombardeo adecuada. A 1.6 MeV se puede cuantificar el N debido a la alta sensibilidad, y también se puede estudiar la evolución de otros elementos como C y O. En cambio para observar los perfiles de N es preferible bombardear a 2.6 MeV.

Agradecimientos.-

Se agradece la colaboración de J. C. Pineda en el manejo del acelerador y en la obtención de los espectros, y de E. Pérez Zavala en el mantenimiento del acelerador.

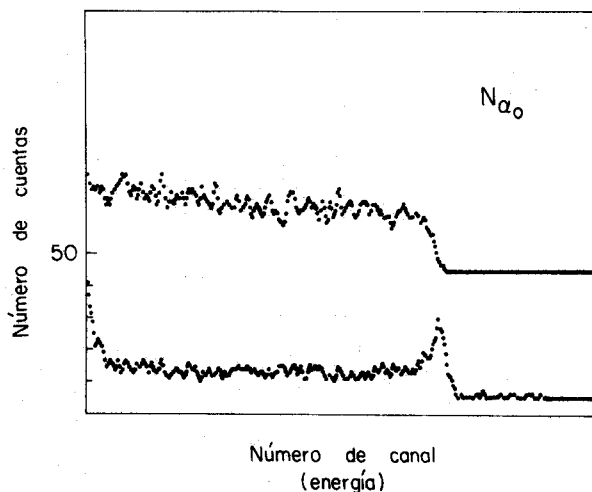


Figura 4.-Detalle de la señal de nitrógeno obtenida a energía de bombardeo 2.6 MeV: a) en una muestra de nitrato de aluminio, en donde el N está distribuido uniformemente, y b) en una muestra de acero nitrurado.

Referencias.-

- [1] Ion Nitriding, ed. T. Spalvins, ASM International, 1987.
- [2] R. Trejo-Luna, E.P. Zironi, J. Rickards y G. Romero, Scripta Metall. **23** (1989) 1493.
- [3] G. Ansel, J.P. Nadai, E. D'Artemare, D. David, E. Girard y J. Moulin, Nucl Instr. and Methods **92** (1971) 481.
- [4] C. Olivier, J.W. McMillan y T.B. Pierce, Nucl. Instr. and Methods **124** (1975) 289.
- [5] J.C.B. Simpson, L.G. Earwaker y M.N. Khan, Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. **B24/25** (1987) 701.
- [6] H.D. Castanjen, W. Decker, J. Diehl, Th. Enders, R.M. Emrick, A. Föhl, E. Friedland, D. Plachke y H. Stoll, Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. **B51** (1990) 152.
- [7] H.Xuanwen, X. Yongchang, Z. Shishen, L. Fengying, Z. Chongde, T. Chao y C. Jiacen, Vacuum **39** (1989) 107.
- [8] W.K. Chu, J.W. Mayer y M.A. Nicolet, Backscattering Spectroscopy, Academic Press, 1978.