

**INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY**  
**CAMPUS ESTADO DE MÉXICO**



**ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE NITRUROS  
EN ESTADOS INICIALES Y EN CAPA COMPACTA DURANTE  
EL PROCESO DE NITRURACIÓN POSTDESCARGA  
MICROONDAS**

**TESIS QUE PRESENTA**

**JOSÉ LUIS BERNAL PONCE**

**DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**  
**DIM 95**

**SEPTIEMBRE, 2005**

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY  
CAMPUS ESTADO DE MÉXICO



**ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE NITRUROS  
EN ESTADOS INICIALES Y EN CAPA COMPACTA DURANTE  
EL PROCESO DE NITRURACIÓN POSTDESCARGA  
MICROONDAS**

TESIS QUE PARA OPTAR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES  
PRESENTA

**JOSÉ LUIS BERNAL PONCE**

Asesor: Dr. Joaquín E. Oseguera Peña  
Dr. Francisco Castillo Aranguren

Comité de tesis: Dr. Andrés Fraguera Collar  
Dra. Olimpia Salas Martínez  
Dr. Juan Alfredo Gómez Fernández  
Dr. Ivan Enrique Campos Silva

Jurado:	Dr. Andrés Fraguera Collar	Presidente
	Dra. Olimpia Salas Martínez	Secretario
	Dr. Juan Alfredo Gómez Fernández	Vocal
	Dr. Joaquín Oseguera Peña	Vocal
	Dr. Francisco Castillo Aranguren	Vocal
	Dr. Ivan Enrique Campos Silva	Vocal

Atizapán de Zaragoza, Edo. Méx., Septiembre de 2005.

## DEDICATORIA

Hijo, sabes lo que representas par mi y para tu madre?  
Alejandro, sabes cuan grande es tu nombre?

Elizabeth ahora mi compañera, gracias por tu paciencia  
y apoyo en los momentos difíciles, este también es tu logro.  
Te amo.

José Luis y María Isela mis padres, ustedes forjaron en mi los  
los valores y la perseverancia, ahora es mi turno.  
Los amo.

Carlos Palacios Ponce, has llevado  
una carga pesada desde muy temprano,  
la hubiésemos querido todos compartir,  
te queremos.

Arturo, Oscar e Isela mis hermanos, los llevo siempre en mi mente.

Mis alumnos, el futuro....

*El tesoro más grande del hombre  
es el conocimiento.  
J.L.B.P.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi mas sincero agradecimiento al Dr. E. Liebermann, por su apoyo como director del programa de Maestría y Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales en el ITESM-CEM.

Mi aprecio mas sincero y reconocimiento como profesional al Dr. Luciano Chirinos Gamboa.

Al Dr. Andrés Fraguela de la B.U.A.P, por su entusiasmo y dedicación apoyando la presente investigación.

Al Dr. Juan Alfredo Gómez Fernández de la Universidad de la Frontera en Chile, por su importante contribución en la presente investigación.

Al Sr. José Antonio García responsable técnico del Laboratorio de Materiales del CRIM, por sus observaciones durante la fase experimental.

A la Doctora Olimpia Salas, por su amistad y profesionalismo, contribuyendo en forma importante en mi formación.

Al Dr. Ulises Figueroa, mi gran amigo y consejero espiritual. Gracias por tu apoyo incondicional.

Al Dr. Pedro Tamayo, por sus observaciones al presente trabajo.

Al Dr. Juan de Dios Calderón, por su confianza y amistad.

Al Dr. Joaquín Oseguera Peña, mi asesor, gracias por su confianza y por la oportunidad de contribuir en su grupo de investigación, sin esto no hubiese sido posible concluir una importante meta trazada.

Al Dr. Francisco Castillo Aranguren, mi asesor, gracias por contribuir a la culminación de un importante peldaño de mi formación profesional, mi familia y yo le estaremos por siempre agradecidos.

## RESUMEN

El presente trabajo de investigación se dividió en tres partes. En la primera, (Capítulo II) se presenta un estudio de los estados iniciales durante el proceso de nitruración postdescarga microondas. Basados en la cinética de crecimiento de nitruros en estados iniciales y en su dependencia con la densidad de las especies absorbidas en la superficie, se propone un mecanismo para la nucleación de nitruros de tipo  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>, el cual se basa en un modelo matemático de difusión para calcular la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie.

Dado que el tiempo de residencia de las especies reactivas tiene influencia en el gradiente de concentración generado a lo largo del reactor de nitruración postdescarga, se consideró necesario estudiar su influencia mediante la evolución de la concentración de nitrógeno a lo largo de la superficie. Para esto, se incorporaron probetas largas para formar una estructura incipiente a lo largo de la muestra, lo cual conlleva a determinar la cinética de la reacción para la nucleación de nitruros. Los datos experimentales obtenidos de los perfiles de concentración iniciales formados a lo largo de la muestra, tales como tiempos de nucleación y zona alcanzada de la fase que precipita, son relevantes para su incorporación en un modelo propuesto de distribución espacial de las especies para seguir la evolución de la concentración en la superficie, que es la segunda parte del proyecto.

En la tercera parte, se estudia la cinética de crecimiento de capas compactas durante el proceso de nitruración postdescarga. Los datos experimentales obtenidos del crecimiento de las capas compactas  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>,  $\gamma$ -Fe y  $\alpha$ -Fe en un sustrato de hierro se utilizan para estimar los coeficientes de difusión de nitrógeno en estas fases. La formulación matemática de las ecuaciones de Fick en cada capa compacta y zona de difusión considera el equilibrio termodinámico en cada interfase, las condiciones iniciales y de frontera en el sólido, así como una representación polinomial de la concentración de nitrógeno basada en el método de Goodman. El trabajo presenta un modelo matemático para calcular los coeficientes de difusión durante la nitruración postdescarga, a través de la identificación de estos coeficientes mediante el problema inverso, el cual considera varias capas y condiciones de tipo Stefan. Mediante este método se obtiene una solución analítica aproximada considerando que las capas y las interfaces llegan a un estado de cuasi-estabilización después de un periodo largo. Usando la información cualitativa y cuantitativa de los resultados experimentales, y la solución analítica aproximada, es posible estimar los coeficientes de difusión en cada una de las capas, a través de un algoritmo de optimización.

Para la obtención de los resultados numéricos de los coeficientes de difusión se utiliza un algoritmo de mínimos cuadrados, estas soluciones se comparan con los de diversas referencias, mostrando la viabilidad y ventajas de cada uno de los métodos. Mediante el cálculo de los coeficientes de difusión, se puede entonces modelar la cinética de crecimiento de las capas, si consideramos esta formulación en particular como un problema “directo”.

Las estimaciones de los coeficientes de difusión nos conducen finalmente a confirmar que el modelo matemático desarrollado puede ser alternamente aplicado a problemas de transferencia de masa en donde existe la formación de capas compactas o fronteras libres con movimiento. Las restricciones impuestas en cada problema dependerán de la situación particular que se analice.

## ABSTRACT

This research is divided into three parts. In the first one (Chapter II) a study of the initial states during the nitriding post-discharge process by microwave is set. Based on the nitride growth kinetics during the initial stages and their dependence on the densities of the absorbed species on the surface, a mechanism for nucleating the nitrides of  $\gamma'-Fe_4N_{1-x}$  type is proposed. This mechanism is also related to a mathematical diffusion model which is established to determine the nitrogen evolution on the surface.

Since the residence time of the reactive species influences the concentration gradient throughout the reactor, it is necessary to study its action through the nitrogen concentration evolution on the surface, using long test tubes in the experiment in order to form an incipient structure in the whole sample. The situation just described allows the determination of the reaction kinetics for nitriding nucleation. Experimental data obtained from the initial concentration profiles formed in the whole sample, such as nucleation time and the zone reached by the phase which precipitates, are relevant for their significance in a proposed model for the spatial distributions of the species. Using above facts we can follow the concentration evolution on the surface, which is the second part of the project.

In the third part, the growth kinetics of compact layers during the nitriding post-discharge process is studied. Experimental data obtained from the growth of the compact layers  $\gamma'-Fe_4N_{1-x}$ ,  $\gamma-Fe$  and  $\alpha-Fe$  in a ferrite substrate are used to estimate nitrogen diffusion coefficients in these phases. The mathematical formulation of Fick's laws in each compact layer and diffusion zone considers the thermo-dynamical equilibrium at each interface, plus the initial and boundary conditions. For this moving boundary problem, a polynomial representation of the nitrogen concentration based on Goodman's method is provided. This material presents a mathematical model for computing the diffusion coefficients during a microwave post-discharge nitriding process through an inverse problem of coefficient identification in a diffusion model which considers several layers and Stefan-type conditions. From the model and experimental essays it follows that layer formation arrives to a quasi-steady state for large values of time. An approximate analytical solution for the quasi-steady state is obtained using qualitative and quantitative information from experimental results. Then, the estimation of the diffusion coefficients is accomplished through an optimization algorithm.

The numerical results obtained for the diffusion coefficients using an optimization algorithm of least squares are compared to those of diverse references, showing the feasibility and advantage of this method. Thanks to the estimation of the diffusion coefficients, the layer growth kinetics can be modeled, using the solution proposed for the direct problem at this time.

Finally, it should be noted that the approach presented for the estimation of the diffusion coefficients can be applied alternatively to mass transference problems, where the formation of

compact layers and moving interfaces take place. Restrictions in each problem will depend on the particular situation to be analyzed.



# CONTENIDO

Lista de figuras.....	11
Lista de tablas.....	13
Abreviaturas y símbolos utilizados.....	14
<b>CAPITULO 1 GENERALIDADES DEL PROCESO DE NITRURACIÓN EN FLUJO POSTDESCARGA.....</b>	<b>16</b>
1.1 Antecedentes.....	16
1.2 Aspectos relevantes del diagrama Fe-N.....	19
1.3 Descripción del reactor de nitruración postdescarga en el laboratorio.....	22
1.4 Condiciones para la difusión desde la interfase plasma-sólido.....	23
1.5 Fenómenos en la interfase plasma-sólido.....	24
1.6 Variables que intervienen en el proceso de nitruración postdescarga.....	26
1.7 Objetivos.....	28
1.8 Justificación.....	28
1.9 Metodología.....	29
<b>CAPITULO 2 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE NITRUROS DURANTE EL PROCESO DE NITRURACIÓN POSTDESCARGA MICROONDAS.....</b>	<b>30</b>
2.1 Introducción.....	30
2.2 Estados iniciales durante el proceso de nitruración postdescarga.....	31
2.2.1 Objetivos.....	31
2.2.2 Estudio experimental de la nitruración postdescarga.....	31
2.2.3 Equipo utilizado para la caracterización microestructural.....	32
2.2.4 Caracterización de los productos.....	33
2.2.5 Modelado matemático.....	39
2.2.5.1 Consideraciones del modelo.....	39
2.2.5.2 Presentación del modelo.....	39
2.2.6 Simulación y análisis de los perfiles de concentración.....	42
2.2.7 Nucleación y crecimiento de la fase $\gamma'-Fe4N1-x.....$	46
2.3 Estados iniciales durante el proceso de nitruración iónica.....	49
2.3.1 Estudio experimental.....	49
2.3.2 Resultados y análisis del proceso de nitruración iónica.....	49
2.4 Conclusiones.....	51
<b>CAPÍTULO 3 ESTADOS INICIALES Y CORRELACIÓN CON LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LAS ESPECIES ACTIVAS EN EL PROCESO DE NITRURACIÓN POSTDESCARGA MICROONDAS.....</b>	<b>52</b>
3.1 Introducción.....	52
3.2 Objetivos.....	52
3.3 Estudio experimental.....	53
3.4 Caracterización de los productos.....	55
3.5 Presentación del modelo.....	59

	10
3.6 Distribución espacial de la concentración de nitrógeno.....	61
3.7 Conclusiones.....	65
<b>CAPÍTULO 4 SIMULACIÓN MATEMÁTICA DEL CRECIMIENTO DE CAPAS E IDENTIFICACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DURANTE EL PROCESO DE NITRURACIÓN POSTDESCARGA.....</b>	<b>66</b>
4.1 Introducción.....	66
4.2 Antecedentes.....	67
4.3 Difusión y flujo en un medio isotrópico.....	68
4.3.1 Correlación de Arrhenius.....	69
4.4 Deducción de las ecuaciones de Fick para la difusión intersticial.....	70
4.5 Problemas de fronteras móviles.....	73
4.5.1 Problemas matemáticos relacionados con los procesos de difusión.....	73
4.5.2 Problemas directos de fronteras móviles.....	73
4.5.3 Problemas inversos.....	75
4.6 Objetivos, alcances y consideraciones del modelado matemático.....	77
4.6.1 Objetivos.....	77
4.6.2 Alcances y consideraciones.....	77
4.7 Procedimiento experimental.....	78
4.8 Formulación del modelo.....	80
4.9 Simulación del perfil de concentración en el estado de cuasi-estabilización.....	85
4.10 El problema inverso y los resultados numéricos.....	86
4.11 Algunas interpretaciones estadísticas de los experimentos numéricos.....	89
4.12 Conclusiones y análisis final de los resultados del capítulo 4.....	96
REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA.....	97
<b>ANEXO A</b> Estados excitados del nitrógeno.....	<b>101</b>
<b>ANEXO B</b> Equipos de caracterización microestructural.....	<b>102</b>
<b>ANEXO C</b> Esquema del reactor de nitruración iónica.....	<b>104</b>

## Lista de figuras

Fig. 1.1 Diagrama de equilibrio binario Fe-N.....	20
Fig. 1.2 Representación esquemática de los límites de solubilidad de las interfaces $\gamma'/\gamma/\alpha$ .....	21
Fig. 1.3 Esquema del reactor de nitruración postdescarga microondas.....	22
Fig. 1.4 El reactor de nitruración postdescarga microondas.....	22
Fig. 1.5 Representación esquemática de las etapas de transferencia de masa al sólido.....	26
Fig. 2.1(a-c). Micrografías de la superficie de las muestras tratadas durante 5s (a), 25s (b) y 180s (c).....	33
Fig. 2.2 Patrón de Difracción de Rayos X (DRX) de la muestra nitrurada durante 180s.....	34
Fig. 2.3(a-b.). Micrografía óptica de la muestra nitrurada durante un tiempo de 60s.....	35
Fig. 2.4(a-d). Micrografías ópticas que muestran la evolución de la fase $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N <sub>1-x</sub> en la superficie. (a) 30, (b) 60, (c) 180; (d) 600 s.....	36
Fig. 2.5 Micrografía obtenida por MEB que muestra el entrecruzamiento de los nitruros $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N <sub>1-x</sub> .....	36
Fig. 2.6(a-d). Micrografías de corte transversal correspondientes a las superficies nitruradas en períodos de: (a) 30; (b) 60, (c) 180; y (d) 600 s.....	37
Fig. 2.7 Gráfica tridimensional de la función $F(t, h) = C_s / C_{eq}$ calculada a 773K.....	42
Fig. 2.8 Evolución de la concentración de N en la superficie en función del parámetro $h$ .....	43
Fig. 2.9. Evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie en función del tiempo.....	44

Fig. 2.10 Evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie en función del tiempo. (1) proceso de nitruración postdescarga microondas; (2) proceso de nitruración por gas amonio.....	45
Fig. 2.11(a-d). Secuencia de la formación inicial de nitruros $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N <sub>1-x</sub> .....	47
Fig. 2.12 (a-d). Evolución de la microestructura obtenida por MEB de las muestras tratadas por nitruración iónica.....	50
Fig. 3.1 Esquema de reactor y detalle de la probeta.....	54
Fig. 3.2 (1-3). Evolución de la microestructura de $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N <sub>1-x</sub> a lo largo de la muestra.....	57
Fig. 3.3 Patrones de Difracción de Rayos X obtenidos para las posiciones en la muestra ilustradas en la Fig. 3.1.....	58
Fig. 3.4 Gráfico $C_s / C_{eq}$ vs parámetro de reacción cinética $h$ .....	62
Fig. 3.5 Las curvas 1, 2 y 3 corresponden a la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie para las posiciones X <sub>1</sub> , X <sub>2</sub> y X <sub>3</sub> respectivamente.....	63
Fig. 3.6. Gráfico de la estimación cuantitativa de la tendencia de cambio de $h$ en función de la distancia recorrida y de la concentración.....	64
Fig. 4.1 Vista del corte transversal de la muestra nitrurada en postdescarga.....	79
Fig. 4.2 (a-d). Representación esquemática de la concentración de nitrógeno como una función de la profundidad.....	82
La Fig.4.3a Gráfica de ANOVA que compara las medias de las diferencias residuales.....	89
Fig. 4.3b Gráfica de ANOVA de las estimaciones de los coeficientes de difusión.....	90
Fig. 4.3c Gráfica de ANOVA que muestra el intervalo de comparación.....	91
Fig. 4.3d Gráfica de los errores relativos para la estimación del cociente D <sub>3</sub> /D <sub>2</sub> .....	92
Fig. 4.3e Gráfico de comparación (ANOVA) para la estimación de D <sub>3</sub> /D <sub>2</sub> .....	93
Fig. 4.3f Gráfica del error para la estimación del cociente D <sub>1</sub> /D <sub>2</sub> en 240 corridas.....	94
Fig. 4.3g. Intervalo de comparación (ANOVA) de los errores en la estimación del cociente D <sub>1</sub> /D <sub>2</sub> .....	95

## Lista de tablas

Tabla 2.1. Condiciones operacionales del tratamiento por nitruración postdescarga Microondas.....	31
Tabla 2.2. Condiciones operacionales del tratamiento por nitruración iónica.....	49
Tabla 3.1. Condiciones operacionales del proceso de nitruración en postdescarga, utilizadas para el tratamiento de las probetas rectangulares.....	53
Tabla 4.1. Condiciones operacionales del tratamiento en nitruración postdescarga.....	79
Tabla 4.2 Coeficientes de difusión calculados del balance de masa vs. coeficientes de difusión obtenidos de las referencias.....	96

## Abreviaturas y símbolos utilizados

### ALFABETO LATINO:

#### MAYÚSCULAS

Ar	: Argón
$C^N$	: Concentración de nitrógeno
$C_S^N, C_S$	: Concentración de nitrógeno en la superficie
$C_S^{cr}$	: Concentración umbral en la superficie para precipitar $\gamma'-Fe_4N_{1-x}$
$C_0$	: Concentración inicial
$C_{eq}$	: Concentración de equilibrio
$C_N^{(\varphi)}$	: Concentración de N en la fase $\varphi$
$C_{min}^i$	: Concentración mínima en la fase $i$ , $i = 1, 2$
$C_{max}^i$	: Concentración máxima en la fase $i$ , $i = 1, 2$
$D_i$	: Coeficiente de difusión de N dentro de la matriz $i$ , $i = 1$ , fase $\gamma'$ ; $i = 2$ , fase $\gamma$ , $i = 3$ fase $\alpha$ .
$D_\alpha$	: Coeficiente de difusión en la matriz de Fe- $\alpha$
$D_0$	: Factor de frecuencia ( $cm^2/s$ )
$\tilde{D}_N^{(\varphi)}$	: Coeficiente de difusión intrínseco
$\tilde{D}_N^{(\varphi)}$	: Coeficiente de auto-difusión
CN	: Capa de niquelado
DRX	: Difracción de rayos X
Fe-N	: Sistema binario Fe-N
FG	: Frontera de grano
H <sub>2</sub>	: Hidrógeno molecular
<b>J</b>	: Vector de flujo másico
J <sub>x</sub> , J <sub>y</sub> , J <sub>z</sub>	: Flujo en las direcciones x, y, z
$\mathcal{J}_N^{(\varphi)}$	: Flujo de nitrógeno en la fase $\varphi$
K	: Constante de integración
$L_N^{(\varphi)}$	: Coeficientes de Onsager en la fase $\varphi$
$M_{Nva}$	: Parámetro de movilidad del intercambio de N
[M <sub>2</sub> ]	: Concentración de un segundo gas

MO	: Microscopía óptica
MEB	: Microscopía electrónica de barrido
N <sub>2</sub>	: Nitrógeno molecular
[N]	: Concentración de nitrógeno atómico
[N] <sub>0</sub>	: Concentración de nitrógeno atómico en la zona de descarga
[N] <sub>X</sub>	: Concentración de nitrógeno atómico en la “zona local” X
NH <sub>3</sub>	: Gas Amonio
Q	: Energía de activación molar para la difusión (cal/mol)
T	: Temperatura de tratamiento (K)
R	: Constante universal de los gases
V	: Velocidad de flujo de partículas
X <sub>i</sub>	: Posición en la que se alcanza la nucleación
X(t)	: Posición de la interfase en el tiempo t
X <sub>γ'</sub>	: Profundidad de cuasi-estabilización de la capa γ'
X <sub>γ</sub>	: Profundidad de cuasi-estabilización de la capa γ
X <sub>α</sub>	: Profundidad de cuasi-estabilización de la zona de difusión α

### MINÚSCULAS

$a_i, b_i, c_i$	: Constantes de integración
$h$	: Constante de reacción cinética
$m_i$	: Constante exponencial
t	: Tiempo (s)
x	: Variable espacial
$y_{va}$	: Fracción de sitios vacantes en una sub-celda donde N se disuelve

### ALFABETO GRIEGO

$\alpha$	: Fase alfa (ferrita), de acuerdo al diagrama Fe-N
$\alpha'-Fe_{16}N_4$	: Fase alfa (bi-prima), de acuerdo al diagrama Fe-N
$\gamma$	: Fase gamma, de acuerdo al diagrama Fe-N
$\gamma'-Fe_4N_{1-x}$	: Fase gamma prima, de acuerdo al diagrama Fe-N
$\varepsilon - Fe_{2-5}N$	: Fase épsilon, de acuerdo al diagrama Fe-N
$\phi_N^{(\phi)}$	: Factor térmico de N en la fase φ
$\gamma_N^{(\phi)}$	: Coeficiente de actividad de nitrógeno en la fase φ
$\mu_N^{(\phi)}$	: Potencial químico de N en la fase φ
$\mu_{va}^{(\phi)}$	: Potencial químico de los sitios vacantes en la fase φ
$\lambda$	: Parámetro de reacción cinética
$\xi_i(t)$	: Profundidad alcanzada por la capa correspondiente

# CAPÍTULO 1 GENERALIDADES DEL PROCESO DE NITRURACIÓN EN FLUJO POSTDESCARGA

## 1.1 Antecedentes

El acero es una aleación ampliamente utilizada en una gran variedad de aplicaciones. Algunos ejemplos son diversos componentes mecánicos, tales como: transmisores de movimiento y de potencia; motores de combustión, molinos de minería y reactores nucleares. En condiciones de servicio, dichos elementos están sujetos a solicitaciones que demandan una combinación de propiedades específicas: buena resistencia mecánica y tenacidad volumétrica, combinados con una excelente resistencia al desgaste y a la abrasión. Desde hace ya unas décadas, los procesos termoquímicos han sido empleados en el tratamiento de superficies de componentes como los descritos previamente, permitiendo así mejorar propiedades como la resistencia al desgaste, a la corrosión y fatiga. Esto mejora la vida útil del componente y por ende, la utilización de tales procesos implica un impacto económico favorable.

Entre los tratamientos termoquímicos de nitruración más importantes que se han desarrollado se encuentran: la nitruración gaseosa convencional (por descomposición del gas  $\text{NH}_3$ ) y la nitruración asistida por plasma (o nitruración iónica). Esta última está basada en el principio de descarga luminiscente de una mezcla de gases rica en nitrógeno que reacciona con la superficie de la muestra [1,2]. En ambas técnicas los procesos de fisisorción, quimisorbción y pulverización (éste último se presenta únicamente en el segundo proceso), permiten desarrollar capas de nitruro del orden de decenas de micras en una matriz de acero y precipitar los nitruros de  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  en la región de difusión aledaña a la superficie.

En ambos procesos, nitruración gaseosa convencional y nitruración iónica, la transferencia de masa en la interfaz gas-sólido juega un papel preponderante en la formación de las fases en el sustrato. Las reacciones, los procesos y los modelos matemáticos que predicen la velocidad de



transferencia de masa en la interfaz gas-sólido y entre las interfases, han sido hasta ahora bien establecidos para dichas técnicas [2,6-9]. En este sentido, el uso de la modelación matemática permite derivar nuevas posibilidades para el control del gas durante el proceso; y a partir de la simulación de la cinética de crecimiento de capas nitruradas concomitantes [10,11], se pueden estimar los perfiles de concentración obtenidos. Esto impacta fuertemente el aspecto de la automatización de los procesos industriales que consideran la utilización de estas técnicas.

La búsqueda de un proceso de nitruración más eficiente así como su automatización ha dado lugar al desarrollo de una técnica relativamente nueva conocida como “nitruración postdescarga microondas”. En este proceso, la nitruración se lleva a cabo principalmente por las especies neutras y excitadas que se generan durante el flujo de la postdescarga. Algunos estudios muestran que la concentración de nitrógeno en la superficie del material alcanza rápidamente su equilibrio con la atmósfera circundante [3,4]. Por otro lado Falk et al. [5] han demostrado la existencia de una fuerte correlación entre la profundidad de la capa nitrurada  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  y la densidad de especies neutras activas en el flujo de gas. De este modo, el estudio de la evolución de la concentración inicial de nitrógeno en la superficie y la cinética de crecimiento de capas de nitruros (hasta ahora realizado en diversas aleaciones comerciales), resulta de interés científico y tecnológico.

Los reactores de nitruración asistidos con plasma que trabajan en regímenes de postdescarga presentan ventaja sobre los reactores de plasma convencionales, ya que en estos se separa la contribución iónica de especies como  $\text{N}_2^+$  de las especies neutras activas. En concordancia a lo anterior, la controversia planteada por Hudis et al. [12] acerca de las especies dominantes en el caso de la nitruración por  $\text{N}_2^+$  y  $\text{NH}_2^+$ , fue resuelta por Tibets [13], quien logró repeler los iones positivos utilizando muestras polarizadas negativamente y nitrurar sólo con especies neutras excitadas. Esto es consistente con los resultados obtenidos por Helix et al. [14], quienes consiguieron realizar la nitruración basados en la técnica de postdescarga. Michel et al. [15-17] también lograron la nitruración en diferentes aceros mediante el flujo de la postdescarga. El análisis termodinámico muestra que la nitruración del hierro y el acero es posible solamente cuando existe una concentración elevada de especies excitadas [18]. De esta forma, se confirma que el nitrógeno atómico junto con el nitrógeno vibracionalmente excitado son las especies responsables del proceso de nitruración.

En el Laboratorio de Materiales del Centro Regional de Investigación en Materiales, localizado en el ITESM-CEM, se han realizado estudios enfocados principalmente a la caracterización de las especies reactivas y de los productos formados en sistemas de aleación específicos. Igualmente, se ha desarrollado también un reactor de nitruración dual que combina las ventajas de las técnicas de nitruración iónica y en postdescarga para el tratamiento del acero H13 [19]. A la par de estos desarrollos, se ha establecido una línea de investigación enfocada a la descripción de la cinética de crecimiento de capas, mediante el uso y desarrollo de modelos matemáticos que consideran soluciones analíticas basadas en el principio de conservación de la masa en la interfase y en condiciones de equilibrio termoquímico [20].

Dado que el equilibrio termoquímico entre la atmósfera y el medio se alcanza rápidamente como consecuencia del elevado potencial de nitruración al que contribuyen las especies neutras excitadas en el flujo postdescarga, el proceso a modelar se hace más confiable y se justificará posteriormente durante el desarrollo del presente trabajo. Los estudios realizados muestran la influencia de los estados iniciales de la nitruración en los mecanismos de nucleación y crecimiento de nitruros en las etapas previas a la formación de capa compacta [4].

Un problema importante al modelar procesos de nitruración es la determinación de los coeficientes de difusión efectivos en las capas desarrolladas. Esto se realiza mediante el uso de soluciones analíticas y numéricas, obtenidas del balance de masa en la interfase y utilizando datos experimentales en condiciones de equilibrio termodinámico [21,22].

El presente trabajo se desarrolla en tres partes: en la primera de ellas, se realizan estudios experimentales con el objetivo de determinar un límite inferior para la concentración de nitrógeno, a partir de la nucleación de nitruros  $\gamma'-Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> en la superficie. La información obtenida de los experimentos se utiliza en la formulación de un modelo que prediga la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie. En concordancia a lo anterior, se propone un mecanismo para la formación de la fase  $\gamma'-Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>, el cuál se basa en las observaciones de la caracterización microestructural en la superficie del sustrato. Finalmente, y a manera de estudio comparativo, en la sección 2 se realiza la simulación de los perfiles de evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie para los procesos de nitruración postdescarga microondas y nitruración convencional por gas amonio, mostrando las diferencias significativas en cada proceso en términos de la cinética de la reacción.$$

Una segunda parte consiste en presentar un estudio de la distribución espacial de la concentración de nitrógeno en la superficie, a partir de la información obtenida de los tiempos de nucleación en probetas largas, las cuales desarrollan una precipitación de nitruros  $\gamma'-Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> en estado inicial. Dicho estudio está basado en la formulación presentada por Falk et al. [5], quienes establecen que la densidad de especies neutras activas disminuye a lo largo del reactor. En relación con lo anterior, el objetivo de esta sección consiste en estudiar la influencia que tiene la densidad de la distribución de las especies neutras activas en la evolución de la concentración a lo largo del reactor y en los estados iniciales de la nitruración en la postdescarga.$

La tercera y última parte del presente estudio se encuentra centrada en la determinación de los coeficientes de difusión efectivos. Esto es, a partir de la obtención de datos experimentales de los espesores de capa y de concentración, establecidos por los límites de solubilidad en cada una de ellas. El estudio matemático de la ecuación de Fick en cada capa compacta se obtiene considerando equilibrio termodinámico en las interfases y, mediante una representación polinomial del perfil de concentración de nitrógeno, se obtiene una solución analítica aproximada para la recuperación de los coeficientes de difusión. Cabe señalar que el modelo propuesto representa una alternativa de solución a los problemas de contorno con frontera móvil. En este contexto, es posible estudiar el problema inverso de recuperación de los coeficientes de difusión empleando la información proporcionada por una solución del problema directo e información adicional sobre la concentración de nitrógeno a diferentes profundidades. Mediante este modelo se obtiene una solución analítica aproximada que se utiliza en la estimación de los

coeficientes de difusión y, la información obtenida para dichos coeficientes, puede ser entonces utilizada en la predicción de la cinética de crecimiento de capas y la determinación de los perfiles de concentración (“problema directo”). La formulación del modelo considera que las capas se cuasi-estabilizan después de un periodo largo y, para llegar a la solución, se utiliza la información cualitativa y cuantitativa de los resultados experimentales.

Para estudiar el problema inverso, se asume que se cuenta con información referente a la concentración de nitrógeno en diversas profundidades en el sólido en el mismo tiempo, durante el proceso de nitruración postdescarga. Esto se debe a que la consideración, desde el punto de vista práctico y experimental, de la obtención de un valor de concentración en un punto a una cierta profundidad, puede resultar imprecisa para diferentes tiempos.

Para desarrollar un algoritmo numérico estable con el cual sea posible identificar los coeficientes de difusión, se construye un funcional en el modelo que nos compete. Este funcional mide la desviación entre los datos teóricos obtenidos de la solución aproximada del modelo y los datos experimentales.

Finalmente, el trabajo de investigación cierra con algunas conclusiones y perspectivas de aplicabilidad del modelo presentado.

## 1.2 Aspectos relevantes del diagrama Fe-N

Los procesos de nitruración iónica asistidos por plasma y nitruración en postdescarga microondas han sido estudiados hace varios años en el Laboratorio de Materiales del Centro Regional de Investigación en Materiales, en el ITESM-CEM. La solución analítica tradicional para el modelo de balance de masas y la solución analítica aproximada del modelo propuesto en el presente trabajo, basan su estudio en las leyes de Fick, que resultan de los equilibrios del proceso de nitruración. Para el caso del tratamiento de nitruración del hierro puro, se considera que las capas formadas y sus interfases se encuentran en equilibrio termodinámico (a temperaturas inferiores y superiores a la eutectoide).

Debido a la simplificación en el desarrollo del modelo que involucra el fenómeno difusivo en una matriz ferrítica, como la que predomina en aceros al bajo carbono, en el presente estudio es de interés realizar el proceso de nitruración postdescarga microondas en hierro puro. De acuerdo al diagrama de equilibrio termodinámico del Fe-N (Fig. 1-1) [23], se observa que es posible obtener una solución sólida de nitrógeno de Fe- $\alpha$  en 0.4 % at. de N a 590 °C y una solución sólida por difusión de nitrógeno en Fe- $\gamma$  y dos tipos de nitruros:

- El nitruro  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>, (en 20 % at. de N, a temperatura inferior a 700 °C)
- El nitruro  $\epsilon$ -Fe<sub>2.5</sub>N, (de 20.8 a 35 % at. de N, de acuerdo a la Fig. 1.1)

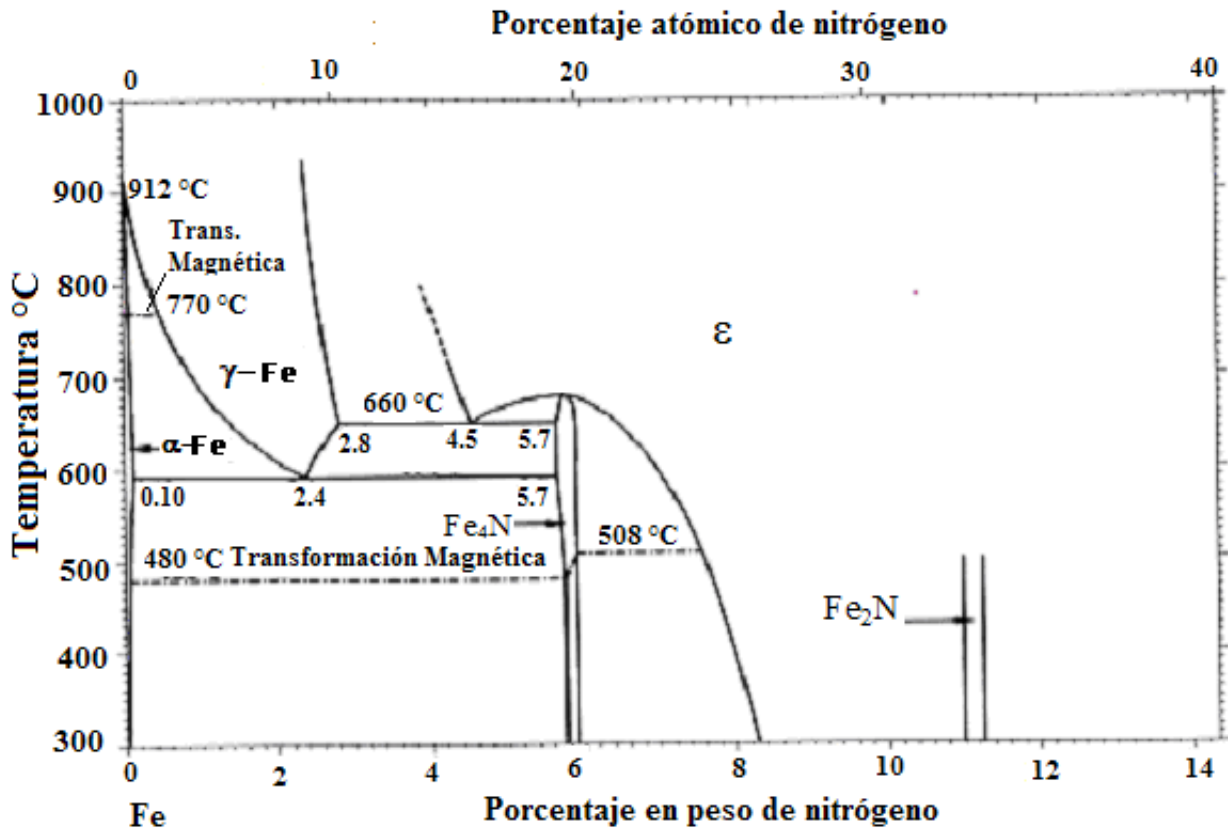


Fig. 1.1. Diagrama de equilibrio binario Fe-N [23]

El proceso de nitruración postdescarga microondas que será descrito en la sección 1.3, ofrece la posibilidad de trabajar con un amplio espectro de parámetros y diferentes configuraciones. Si la temperatura, y el potencial de nitruración del proceso es considerablemente elevado, se obtendrán los nitruros  $\gamma'$ - $Fe_4N_{1-x}$  y la zona de difusión [5, 24], tal como se puede observar en el diagrama de equilibrio de fases de la Fig. 1.1. De este modo, la nitruración depende en gran medida de la concentración de nitrógeno en la atmósfera circundante a la muestra y por ende, en la superficie de la misma una vez que se alcanza el equilibrio termodinámico.

La Fig. 1.2 representa un caso específico y el caso que nos concierne, el cuál se estudiará en la sección 4. Esta figura muestra la relación entre el diagrama de equilibrio Fe-N y las curvas de los perfiles de concentración en la sucesión de capas  $\gamma'/\gamma/\alpha$  formadas a diferentes profundidades para la difusión de nitrógeno en hierro a una temperatura de 893 K [20]. La precipitación de estas fases termodinámicamente estables puede realizarse si se alcanzan los límites de solubilidad correspondientes a las mismas. Se observa que el crecimiento de estas fases obedece a un perfil de concentraciones parabólico dependiente del tiempo [3]. Este caso, representa un problema típico de movimiento múltiple de interfases, en el cual el flujo difusional a través de la interfaz controla el crecimiento de las capas. Las condiciones de frontera, así como la solución que lleva a obtener el perfil de concentraciones en diferentes sistemas multi-fase  $\epsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$ ,  $\epsilon/\gamma'/\alpha$ ,  $\epsilon/\gamma/\alpha$ ,  $\gamma'/\alpha$ , ha sido reportada por diversos autores [20].

Cabe señalar, que aunque este problema en particular concierne a la solución analítica propuesta por Figueroa et al. [20], no conforma de manera directa el fundamento del presente trabajo. Antes bien, se hace referencia a éste como parte del proceso de revisión bibliográfica realizado y que ha dado lugar a la propuesta que nos ocupa en el presente proyecto de investigación.

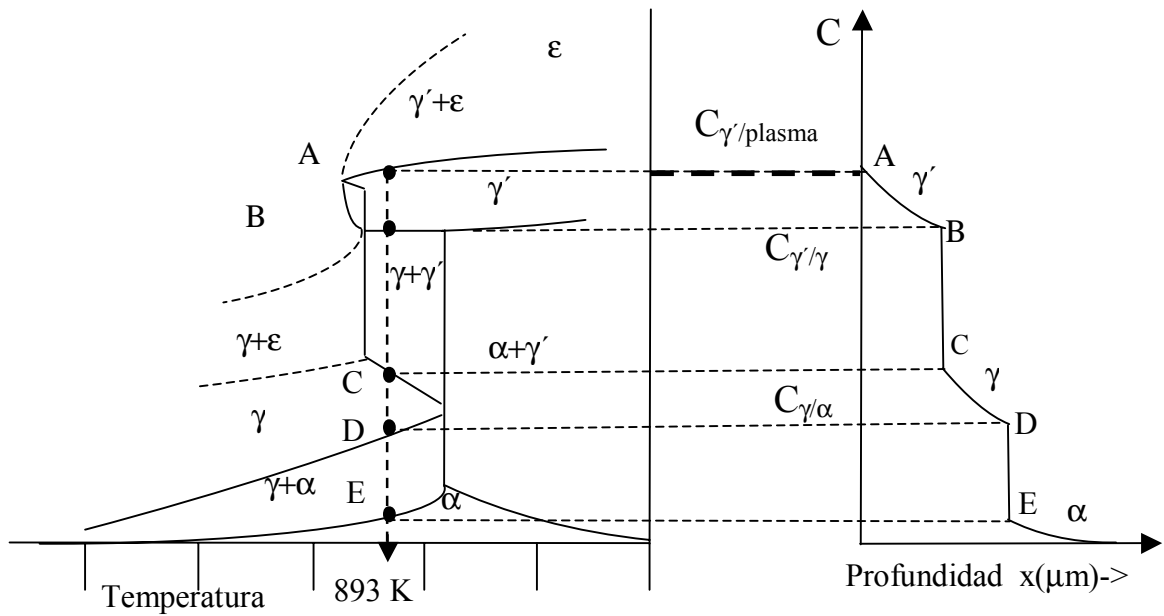


Fig. 1.2. Representación esquemática de los límites de solubilidad de las interfases  $\gamma'/\gamma/\alpha$  que delimitan la formación de espesores de capas en el diagrama Fe-N.

### 1.3 Descripción del reactor de nitruración postdescarga en el laboratorio

Con el propósito de separar la contribución iónica de las especies ionizadas de las especies neutras activas, se desarrolló el reactor de nitruración postdescarga. Un prototipo de dicho reactor ha sido implementado desde hace algunos años en el Laboratorio del Centro de Investigación. La figura 1.3 muestra, a manera de esquema, el reactor utilizado durante la fase experimental, así como los componentes del mismo. Igualmente, en la Fig. 1.4 se muestra una fotografía de la unidad de potencia y la región de postdescarga.

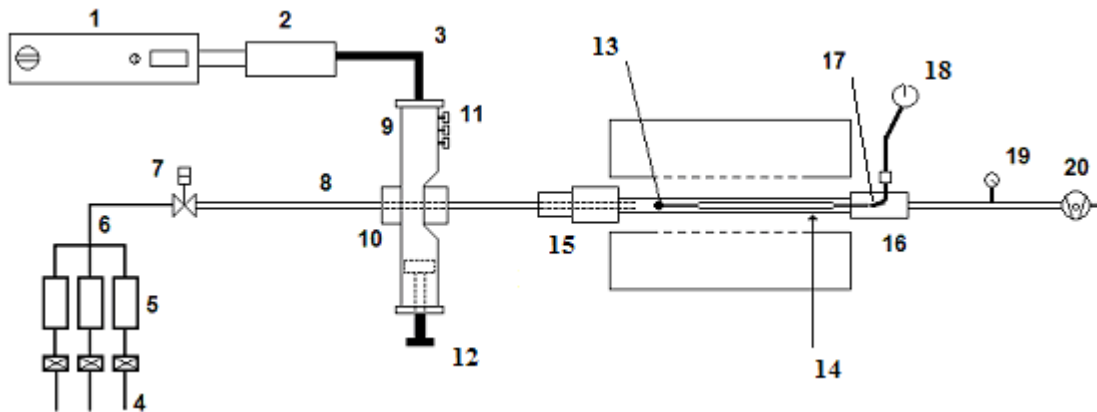


Fig. 1.3. Esquema del reactor de nitruración postdescarga microondas: 1) magnetrón, 2) atenuador de microondas reflejados, 3) cable coaxial, 4) gases Ar - N<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>, 5) controladores y medidores de flujo másico, 6) mezcla de gases, 7) válvula para ingreso de gases, 8) tubo de cuarzo, 9) guía de microondas o cámara de resonancia (región de descarga), 10) chaqueta de latón, 11) dispositivo de adaptación de impedancia, 12) pistón de corto circuito, 13) espécimen a nitrurar, 14) tubo de cuarzo de postdescarga (reactor), 15) cople anterior, 16) cople posterior, 17) termopar, 18) medidor de temperatura, 19) medidor de presión (manómetro tipo Pirani), 20) bomba mecánica de vacío.



(a)



(b)

Fig. 1.4. El reactor de nitruración postdescarga microondas. (a) Unidad de potencia y (b) detalle de la región de postdescarga

En este reactor, el flujo de gases se conduce a través de un tubo de cuarzo (8) de 5 mm de diámetro interno. La excitación de la mezcla se realiza con un generador de microondas (1) que trabaja a una frecuencia de 2450 MHz, cuyo componente principal es un magnetrón. La potencia entregada puede cambiarse continuamente en un rango de 0 a 1500 W. Previo a la descarga, la energía electromagnética es amortiguada por un atenuador de microondas reflejadas (2). Posteriormente, ésta se transporta a través de una guía de onda (3) y ésta a su vez se transfiere al gas mediante una cámara de resonancia (9).

Con el objeto de maximizar la energía electromagnética transferida al gas y, dependiendo de las condiciones de trabajo, es posible fijar la impedancia mediante un dispositivo de ajuste de impedancia (11) mediante el pistón de corto circuito (12). La potencia aplicada al sistema y la potencia reflejada se miden por medio de un termopar coaxial acoplado a un medidor de alta frecuencia. El tubo de cuarzo (8) de 5 mm de diámetro, proveniente de la cámara de resonancia, traslada las especies reactivas a la región donde se encuentra la muestra, ubicada a una distancia alrededor de 75 cm, dentro de un tubo de cuarzo de mayor diámetro. Mediante un sistema regulador de flujo (5), la mezcla de gases Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> puede ser controlada con el objeto de proveer una atmósfera altamente reactiva para el tratamiento de la superficie y al mismo tiempo evitar la oxidación. La bomba rotatoria de vacío (20) provee al sistema de una adecuada presión y a su vez elimina la cantidad de hidrógeno y oxígeno que pudieran estar presentes en la cámara, los cuales proveerían una atmósfera corrosiva a la región cercana a la muestra. La presión se mide mediante un manómetro (19) ubicado en el extremo del tubo (18).

La cámara principal del reactor es el tubo de 40 mm de diámetro (14) que contiene en su interior la muestra (13). La unidad de resistencia tubular independiente calienta la muestra hasta su temperatura de tratamiento (entre 813 y 893 K) y de este modo lograr la modificación termoquímica de las muestras conforme al diagrama de equilibrio de fases Fe-N. El monitoreo de la temperatura se realiza mediante un termopar posicionado en contacto con la muestra (17).

## 1.4 Condiciones para la difusión desde la interfase plasma-sólido

Para poder determinar el perfil de difusión de las especies dentro de la matriz, al igual que la posibilidad de la formación de nitruros por precipitación, es indispensable conocer las condiciones en la superficie del sólido. La concentración en la superficie es la fuerza motriz que genera el proceso de difusión de nitrógeno atómico dentro de la muestra. En términos de balance energético, es necesario conocer las condiciones en la frontera a resolver mediante las leyes de Fick. Si se considera que el equilibrio termoquímico se alcanza rápidamente en la superficie, es posible resolver la ecuación de Fick asumiendo que la región circundante a la muestra mantiene una concentración constante.

Rozendal et al. [9], proponen un modelo de difusión en nitruración gaseosa con mezcla de  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  basado en el cálculo de una constante de reacción cinética de disociación de amonio en la superficie. El problema planteado está basado en una consideración de frontera simétrica, donde el flujo en el centro de un espesor delgado es cero. El balance másico presupone que el flujo de nitrógeno en la superficie del sólido es igual al gradiente de concentración existente entre la superficie y la concentración en la atmósfera, y en equilibrio con la fase gaseosa después de un cierto período. Finalmente, se estima un período para la incubación y la correspondiente precipitación de nitruros  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ , el cual precede a la formación de una capa compacta.

Por otro lado, O. Salas et al. [3] proponen para el caso de la nitruración postdescarga microondas, un mecanismo para la formación de nitruros basado en la dependencia existente entre la cinética de crecimiento de nitruros y la densidad de las especies excitadas absorbidas en la superficie. Durante el proceso de nitruración se asume una condición de equilibrio termodinámico y dicha consideración nos conduce a establecer una relación de la variación temporal de la concentración de nitrógeno en la superficie de la descarga. Dado que la formación de nitruros depende de las condiciones de la reacción cinética en el proceso, es necesario realizar un análisis de los fenómenos que intervienen en el gradiente de la concentración en la superficie del sólido.

## 1.5 Fenómenos en la interfase plasma-sólido

Como se hizo mención en la sección 1.1, la precipitación de nitruros está determinada por la densidad de las especies activas en la superficie, por lo que a continuación se establecen las expresiones que determinan la evolución de la concentración de especies en solución en la superficie del sólido. Se considera que la mayoría de las especies en el flujo de postdescarga se encuentran en el estado electrónico fundamental, así que la mayor parte de la concentración de nitrógeno en el flujo se distribuye a lo largo de los 45 niveles de excitación correspondientes al estado electrónico fundamental de la molécula de nitrógeno [25]. La disociación de la molécula corresponde al último nivel vibracional en este estado (ver notación en el anexo A). Esta distribución está representada por:

$$N_2(X, \nu = 45) = N(^4S) + N(^4S)$$

Los fenómenos que determinan la concentración de nitrógeno en la superficie son:

- La distribución de especies atómicas, las cuales conducen a un proceso de fisisorción seguido de la quimisorción en la superficie y a la formación de una solución sólida dentro de la matriz. Las especies que dan lugar a estas reacciones son, como ya se hizo mención, las especies  $N_2(X, \nu)$  y el nitrógeno atómico  $N(^4S)$ .
- La difusión de nitrógeno atómico hacia el interior de la muestra. Este proceso ocurre por medio de migración de átomos debido a la existencia de un potencial químico en la



superficie y a la fuerza motriz que se genera por el gradiente de concentración de nitrógeno entre la superficie y el interior de la muestra.

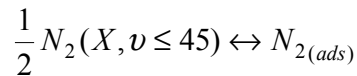
La proporción temporal de la transferencia de masa en el sólido para la zona de difusión  $i$  está expresada de acuerdo a la 2ª ley de Fick en la forma siguiente:

$$\frac{\partial C^N}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C^N}{\partial x^2}$$

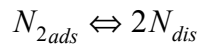
$D_i$  es el coeficiente de difusión de nitrógeno dentro de la matriz  $i$ , el cuál es considerado constante.  $C^N$  representa el valor de la concentración de nitrógeno. Esta relación describe el caso general donde la difusión tiene lugar en la matriz  $i$ . En este trabajo consideramos  $i = 1$  para el nitruro  $\gamma'$ ;  $i = 2$  para el nitruro  $\gamma$ ;  $i = 3$  para la matriz  $\alpha$ .

De este modo, una vez generado el flujo postdescarga, el proceso de difusión consiste en la adsorción de las especies de nitrógeno en la superficie y su consecuente migración dentro del sustrato. Este fenómeno puede ser representado de acuerdo a las siguientes etapas:

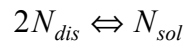
- 1) El proceso de adsorción de especies excitadas vibracionalmente en el estado electrónico fundamental (ver anexo A). En esta etapa se considera la fisisorción y la quimisorción:



- 2) El proceso de disociación sobre la superficie del hierro, representado por:



- 3) El nitrógeno atómico en la superficie pasa en solución al sólido, esta etapa se representa por:



Nótese que la transferencia de masa al sólido puede limitarse por la etapa 2. El nitrógeno atómico no pasa por la etapa de disociación, por lo que la formación de N atómico en la atmósfera puede reducir el periodo de transferencia de masa.

La concentración de nitrógeno en la superficie en equilibrio con el sólido depende de las etapas señaladas.

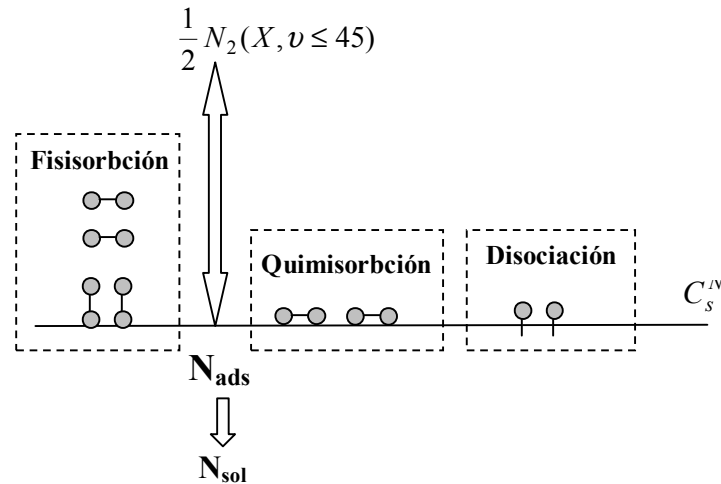


Fig. 1.5 Representación esquemática de las etapas de transferencia de masa al sólido.

## 1.6 Variables que intervienen en el proceso de nitruración postdescarga

En el proceso de nitruración postdescarga microondas se consideran diferentes variables que intervienen en las condiciones de la reactividad de la atmósfera y otras que intervienen también en los productos generados. Entre las más importantes se encuentran las siguientes:

- La presión parcial de los gases que componen la mezcla de  $N_2$ ,  $H_2$ , Ar. En particular, la presión parcial del gas reactivo en relación con la presión total del proceso define el equilibrio alcanzado en la interfaz atmósfera reactiva/superficie sólida.
- La presión total de la mezcla en la postdescarga, la cual tiene dependencia con los caudales individuales y totales ingresados al reactor y el caudal de salida hasta la bomba.
- El periodo de residencia de  $N_2$  en el reactor, el cuál está determinado por la distancia desde la región de descarga luminiscente hasta la posición donde se encuentra la pieza.
- La temperatura de tratamiento.
- El período de tratamiento.

f) La potencia aplicada, que determina el grado de excitación de las especies en la región de la descarga luminiscente. En particular, se considera por la naturaleza del sistema, que la potencia reflejada es una medida de la impedancia del sistema global.

g) La composición química y distribución de fases presentes en el sustrato.

Para el tratamiento de los especímenes a nitrurar se busca obtener una atmósfera altamente reactiva y, dependiendo de los productos que se busque generar, es posible controlar el proceso a través de estas variables. La composición de gases  $N_2$  -  $H_2$  - Ar proporciona la mezcla adecuada para el tratamiento. La circulación de la mezcla de gases, que contiene las especies reactivas, pasa a través de la guía de microondas hasta la región de descarga, donde la propagación de microondas permite generar las especies neutras activas en el tratamiento. La bomba rotatoria, provee la presión adecuada en la región de tratamiento, la cuál es de entre 800 y 1200 Pa [4, 20]. En relación con lo anterior, Falk et al. [5] reportan que en la región de descarga la concentración de nitrógeno atómico se incrementa linealmente con el incremento en presión. Igualmente, consideran que el proceso más importante es la pérdida de nitrógeno atómico por recombinación entre la descarga y el punto donde se mide localmente la concentración, cuando el gasto y la presión son elevados. El flujo de la mezcla de gases se mantiene constante durante la descarga y, considerando que la interacción entre la pared del tubo que las conduce es despreciable [26], puede establecerse que la densidad de las especies reactivas en el proceso es constante.

La temperatura de la muestra sólo depende del control a través de un horno de resistencia tubular independiente, y el monitoreo se realizó mediante un termopar tipo K colocado en la superficie de la muestra.

La concentración de nitrógeno atómico, variable de la cuál dependen las fases generadas y los espesores de capa durante la nitruración, depende del tiempo de residencia de las especies entre la zona de descarga y del punto local donde se encuentra ubicada la pieza [3], así como de la presión parcial del gas reactivo.

La cantidad de especies excitadas es controlada por la potencia aplicada y la potencia reflejada con la finalidad de maximizar la cantidad de energía transferida. El control se realiza utilizando los dispositivos de regulación de impedancia, a través del pistón de corto circuito. Mediante estos dispositivos de control de microondas, se pretende ingresar la cantidad máxima de especies en la zona de postdescarga utilizando el mínimo en energía aplicada posible de la fuente generadora de potencia.

## 1.7 Objetivos

a) Estudiar los estados iniciales de la nitruración en flujo postdescarga a través del planteamiento y análisis de experimentos diseñados para conocer y definir el proceso de formación de nitruros  $\gamma$  Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>, que precede al desarrollo de capas compactas.

a.1 Correlacionar la teoría de difusión con los estados iniciales de la nitruración para predecir la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie.

b) Correlacionar la teoría de difusión con la evolución espacial de la concentración de nitrógeno en la superficie.

c) Modelar matemáticamente la cinética de crecimiento de capas y caracterizar el estado cuasi-estacionario de ésta.

c.1 Determinar los coeficientes de difusión a partir de la formulación del problema inverso.

## 1.8 Justificación

La fabricación de productos mediante el tratamiento termoquímico de superficies tiene un interés tecnológico y científico por el juego de propiedades mecánicas y tribológicas que le confieren, tales como una alta resistencia al desgaste y a la fatiga. Esto se traduce en un impacto económico en su aplicación. El estudio de los procesos de tratamientos termoquímicos y los productos generados de los mismos permite lograr una mejor comprensión para optimizar sus aplicaciones tecnológicas.

La técnica de nitruración en flujo postdescarga permite desarrollar capas compactas en sustratos de hierro y sistemas de aleación específicos. La caracterización de estos sustratos es una tarea que tiene un interés científico, donde el juego de propiedades que se le confieren al producto dependen en gran medida de las características de las capas. Es importante conocer las fases presentes, su morfología y los espesores de capa desarrollados en el sustrato, los cuales son controlados por las variables que intervienen en el proceso (descritos en la sección 1.6).

Es necesario destacar que la formación de las capas compactas depende de las reacciones que tienen lugar entre la atmósfera y el sustrato, en particular de la producción de especies y características de la reacción. La densidad de especies absorbidas determina la concentración de nitrógeno en la superficie y la formación de fases iniciales que precede al desarrollo de capas compactas en sustratos de hierro. Por consiguiente, es una tarea de interés para nosotros entender el proceso de formación de estas fases, a través del análisis de los productos obtenidos en los experimentos, la propuesta de un mecanismo de formación de fases y su correlación con un modelo que describa la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie.

Por otro lado el modelado matemático del proceso de nitruración postdescarga permite prever el comportamiento cuantitativo de la formación de capas y además estimar los coeficientes de

difusión. La estimación de los coeficientes de difusión permite una caracterización más precisa del proceso de nitruración postdescarga, permite su uso en la comparación con los coeficientes de difusión reportados en la literatura y la validación por una nueva vía de aquellos resultados nos da la posibilidad de mejorar las aproximaciones obtenidas de estos coeficientes de difusión.

## 1.9 Metodología

La metodología de cada una de las tres partes de la tesis se presenta a continuación:

En la primera de ellas se diseñaron experimentos para estudiar el proceso de nucleación y crecimiento de nitruros  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>, para lo cual se nitruraron probetas redondas en períodos de tratamiento cortos, con el objetivo de formar una estructura provista de nitruros en la superficie de la muestra. Una vez realizados los experimentos, con base en la información experimental se planteó un modelo para predecir la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie. Por otro lado, la caracterización microestructural mediante microscopía óptica y difracción de rayos X nos permitió analizar los productos obtenidos durante el tratamiento en postdescarga. Basados en las observaciones experimentales se propone un mecanismo para la formación de la fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>.

En la segunda parte, se diseñaron experimentos para estudiar la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie y su evolución a lo largo de la muestra. Para lo cual se prepararon probetas rectangulares y se nitruraron utilizando una mezcla incipiente de nitrógeno durante períodos cortos de tratamiento con el objetivo de observar el desarrollo y la evolución en la precipitación de nitruros en la superficie a lo largo de la muestra. El análisis y la información que resulta de los experimentos fueron utilizados en el modelo formulado y asociados a la concentración espacial de nitrógeno en la superficie. Este planteamiento permite entender el efecto de la distribución de la densidad de nitrógeno atómico a lo largo del reactor y su efecto en la concentración en la superficie.

En la tercera parte del proyecto se diseñaron experimentos para estudiar el proceso de formación de capas compactas y su evolución en un sustrato de hierro. Los resultados obtenidos de los experimentos se utilizan dentro un modelo matemático para predecir la formación de capas y la estimación de los coeficientes de difusión. La solución analítica aproximada obtenida para la determinación de los coeficientes de difusión es una variante del planteamiento original hecho por Yan Mu Fu [29]. Además es importante subrayar que el modelo considera el periodo inicial durante la nucleación y crecimiento que precede al desarrollo de capas compactas, no considerado en la modelación matemática de los procesos de nitruración.

Una ventaja del método de solución propuesto aquí, es el planteamiento del problema inverso para recuperar los coeficientes de difusión efectivos, conociendo sólo algunos datos de las concentraciones establecidos por los límites de solubilidad y datos experimentales de las profundidades de las capas cuando se cuasi-estabilizan. La validación de los resultados, a partir de la información generada en los experimentos, permite verificar las ventajas y los alcances del modelo, así como sus mejoras potenciales. Finalmente, podemos destacar que la metodología de solución alterna, nos permitirá en relación con las implementadas por otros autores [20, 21, 29], describir el crecimiento de capas compactas.

## **CAPÍTULO 2 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE NITRUROS DURANTE EL PROCESO DE NITRURACIÓN POSTDESCARGA MICROONDAS**

### **2.1 Introducción**

En el proceso de nitruración postdescarga microondas, a diferencia del proceso de nitruración por gas amonio, donde el proceso de disociación de la molécula de  $\text{NH}_3$  involucra una reacción catalítica en la superficie de la pieza de hierro, la excitación de la molécula nitrógeno se realiza por colisión entre un electrón y la molécula de  $\text{N}_2$  generando las especies reactivas excitadas con niveles vibracionales menores a 45 (ver el anexo A), descritos por la siguiente expresión:

$$N_2(X, v \leq 45)$$

Las especies neutras activas generadas en la descarga y transportadas hasta la pieza por nitrurar permiten desarrollar un gradiente de concentración desde la superficie. Los procesos de adsorción generados por la fisisorción y quimisorción en el sustrato forman un perfil inicial de concentración, y para tiempos de tratamiento largos, produce el desarrollo de capas compactas.

En particular, en el proceso de nitruración postdescarga, la producción de especies neutras activas y el transporte de masa hacia el sólido se encuentran relacionados a una cinética de reacción que conlleva a la precipitación muy rápida de nitruros en la superficie.

La formación de los productos iniciales generados durante el tratamiento es de gran utilidad para comprender el proceso de transporte de masa que permite la formación de una microestructura temprana en la superficie. Además, el mecanismo de formación de fases en estados iniciales tiene gran relevancia en los procesos difusivos, ya que a través de éste se establecen los lineamientos para el desarrollo de capas compactas multi-fase en una etapa posterior.

## 2.2 Estados iniciales durante el proceso de nitruración postdescarga

### 2.2.1 Objetivos

Estudiar los estados iniciales en la nitruración postdescarga: la nucleación y el crecimiento de nitruros. Para ello proponer un mecanismo de formación de fases y formular un modelo para describir la evolución de la concentración en la superficie.

### 2.2.2 Estudio experimental de la nitruración postdescarga

De acuerdo a la metodología, se propone a continuación el diseño experimental para estudiar el problema de los estados iniciales durante la nitruración postdescarga.

Se desea desarrollar una estructura con una formación temprana de nitruros en la superficie, para lo cual se propone nitrurar muestras obtenidas de hierro puro ARMCO (25.4 mm de diámetro; Mn, 880 ppm; C y P, 220 ppm; S, 150 ppm) durante períodos de tratamiento cortos. Los períodos utilizados para el tratamiento de las muestras fueron de 5, 25, 30, 60, 180 s.

La proporción de la mezcla de gases, la presión y la temperatura, son variables que intervienen en el proceso y que deben ser consideradas para el diseño experimental. La tabla 2.1 muestra el resumen de las condiciones experimentales encontradas para el tratamiento de las muestras. Las condiciones establecidas son las apropiadas para alcanzar el potencial de nitruración en que se precipita la fase  $\gamma'-Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>.$

Tabla 2.1. Condiciones operacionales del tratamiento por nitruración postdescarga microondas.

<b>Variables que intervienen en el tratamiento por nitruración postdescarga microondas</b>	<b>Descripción</b>
Material	Hierro puro
Temperatura	773 K $T < T_{\text{eutectoide}}$
Duración de los ensayos	5, 25, 30, 60, 180, 600 s.
Mezcla de calentamiento	80% vol. H <sub>2</sub> +20% vol. Ar
Mezcla de tratamiento	4% vol. N <sub>2</sub> +76% vol. H <sub>2</sub> +20% vol. Ar
Potencia aplicada, y reflejada	125, 5 W
Presión total	800 Pa

El procedimiento experimental para la nitruración de las muestras fue el siguiente:

Se aplicó una potencia de 125 W y la potencia reflejada obtenida registró 5 W, lo cual denota la eficiencia del proceso en la generación de especies.

La muestra se posicionó a 72 mm de la zona de descarga. La temperatura del horno se fijó a 773 K, por debajo del punto eutéctico. La mezcla de calentamiento compuesta por una mezcla de H<sub>2</sub> y Ar se ingresa con la finalidad de inhibir la cantidad de oxígeno en el medio.

La presión se establece mediante una bomba mecánica rotatoria. El control de la presión se regula a través de una válvula de globo localizada en la zona de evacuación, la presión fue de 800 Pa.

Una vez estabilizada la temperatura de tratamiento, se ingresa la mezcla nitrurante (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y Ar) manteniéndola durante el período de tratamiento de la muestra. El caudal y la mezcla de gases se establecen desde el inicio y se mantienen constantes durante todo el tratamiento, de manera que la cantidad de especies excitadas sea la misma en todo instante de tiempo.

Concluido el período de tratamiento, la mezcla se cambia por la proporción de gases inicial (de calentamiento) para evitar la oxidación en la muestra y, finalmente, ésta última se retira de la cámara para dejarla enfriar hasta temperatura ambiente. Diversos experimentos permiten encontrar una proporción adecuada de la mezcla para obtener un potencial de nitruración lo suficientemente elevado para alcanzar el límite de solubilidad que precipita la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>.

### **2.2.3 Equipo utilizado para la caracterización microestructural**

El análisis para determinar la morfología de los nitruros se realizó por microscopía óptica (MO) y por microscopía electrónica de barrido (MEB). La identificación de las fases se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). Las características de los equipos utilizados se muestran en el anexo B.



## 2.2.4 Caracterización de los productos

Una vista general de la morfología de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> por microscopía óptica (MO) se muestra en las figuras 2.1 (a-c). La micrografía (a) corresponde a la muestra tratada durante 5, (b) 25 y (c) 180 s. Podemos observar que el incremento en el período de tratamiento tiene influencia en la precipitación de nitruros, en la cantidad y engrosamiento de éstos. La precipitación de nitruros sigue un patrón de orientación preferencial. Sin embargo, podemos apreciar también, que no existe una diferencia notable en el largo de los nitruros para los diferentes períodos de tratamiento. La Fig. 2.1(c) muestra el entrecruzamiento de nitruros por engrosamiento y coalescencia.

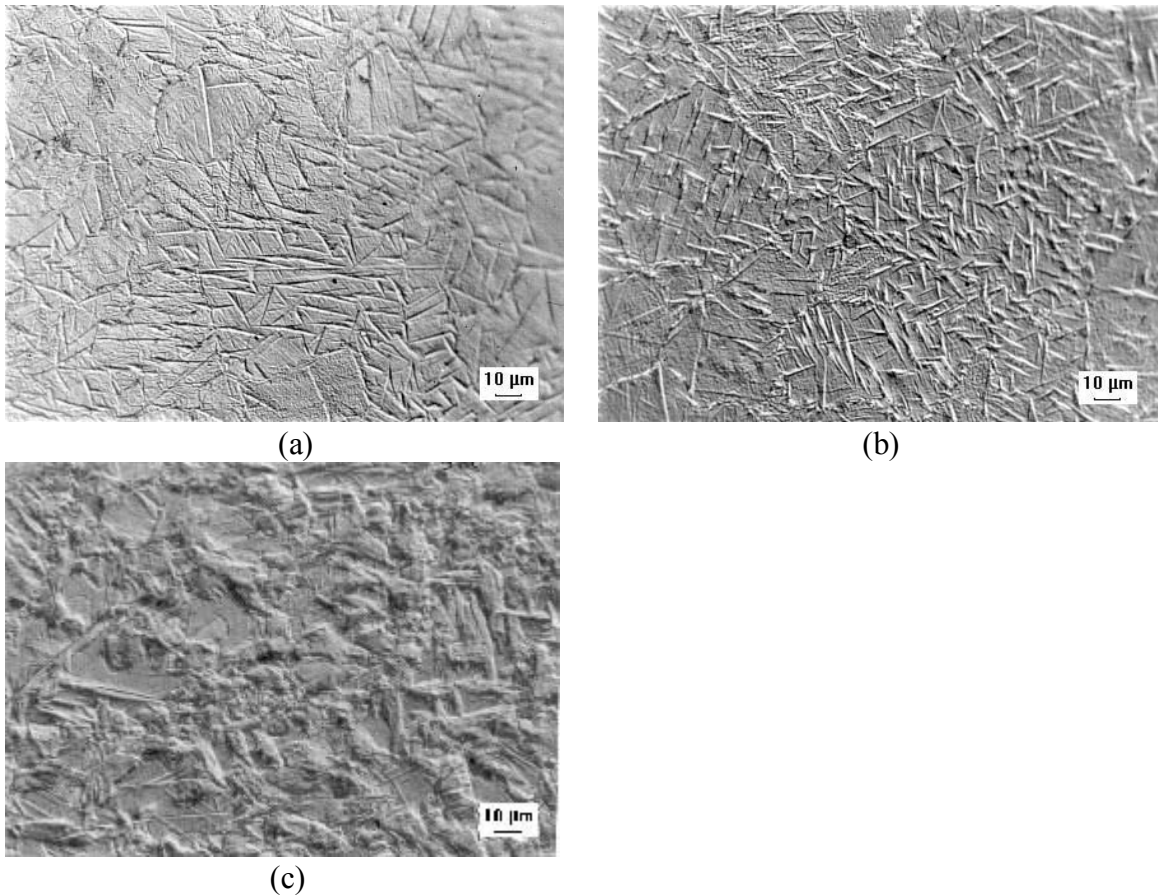


Fig.2.1(a-c). Micrografías de la superficie de las muestras tratadas durante 5 (a), 25 (b) y 180 s (c).

La Fig. 2.2 muestra los patrones de difracción de rayos X obtenidos del análisis de la muestra nitrurada por un período de 180 s. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos del análisis de la muestra tratada por 180 s, por representar la de mayor contenido en masa de nitrógeno en la superficie. La elección de esta muestra se debe a que la técnica de difracción de rayos X sólo detecta las señales cuyo contenido es al menos 2% en masa durante el barrido. Las señales emitidas identifican claramente la presencia de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> en la superficie. También se aprecia la presencia de la fase meta-estable  $\alpha''$ , la cuál precipita durante el enfriamiento. Es evidente la presencia de picos correspondientes a la matriz de hierro o ferrita  $\alpha$ , en mayor proporción.

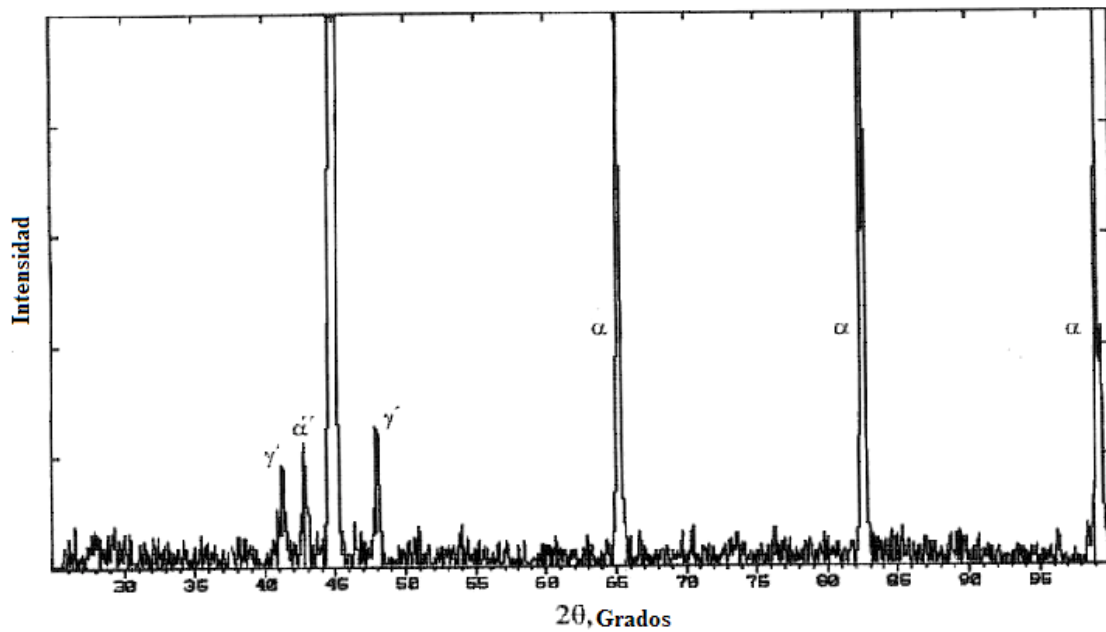


Fig. 2.2. Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra nitrurada durante 180 s.

La Fig. 2.3a muestra una vista general de la morfología de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> obtenida por MO de la muestra tratada durante 60 s. Una vista obtenida con mayor detalle en MEB muestra la orientación preferencial de las acículas en la figura 2.3b. La técnica de caracterización por MEB permite observar algunas características distintivas de las fases presentes y su morfología, tal como el relieve topográfico de las acículas y el origen de algunos precipitados de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> provenientes de las fronteras de grano FG.

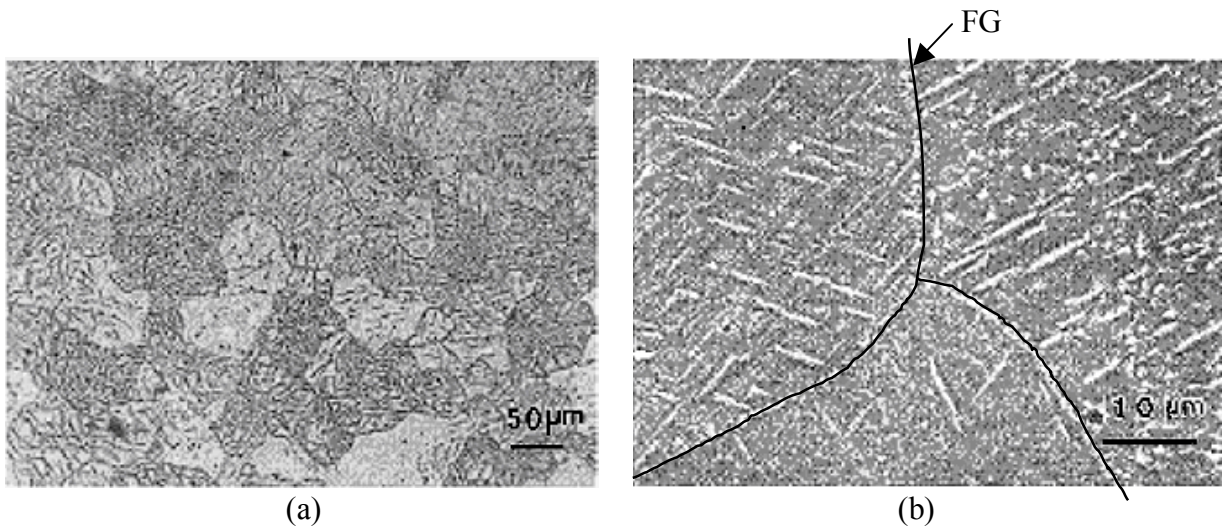


Fig. 2.3 (a-b.). Micrografía óptica de la muestra nitrurada durante un tiempo de 60 s. (b) Detalle de la microestructura obtenida por MEB mostrando la orientación preferencial.

La serie de micrografías mostradas en la figura 2.4 (a-d) pertenecen a las muestras tratadas durante: 30, 60, 180 y 600 s respectivamente. Éstas permiten observar con mayor detalle la evolución de la microestructura en la superficie de la muestra en función del tiempo y bajo condiciones de tratamiento constante. La figura 2.4-a revela una estructura incipiente, provista de algunas agujas pequeñas en etapa temprana formadas principalmente en los límites de grano después de un período de 30 s.

En la figura 2.4-b se muestra la micrografía de la muestra tratada durante 60 s, se observan algunas zonas cubiertas por nitruros provenientes de los límites de grano y otras más en el interior de los mismos, sin embargo, existen todavía algunas regiones en el interior de los granos que se encuentran ausentes de precipitados  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ . Los nitruros alcanzan ya en promedio una longitud entre 15 a 20  $\mu\text{m}$ , y se observa un engrosamiento de las acículas con respecto a las muestras tratadas por 5 y 30 s.

Después de 180 s de tratamiento, los nitruros han cubierto casi en su totalidad la superficie, a pesar de que no se observa una diferencia notable en su longitud con respecto a los tratados durante 60 s. Por otra parte, se identifica aún el crecimiento continuo del espesor de las agujas.

En la micrografía óptica de la muestra tratada durante 600 s exhibida en la figura 2.4-d, se presenta la estructura con una superficie densamente poblada de nitruros, incluso es difícil denotar en ella los límites de grano cubiertos por las acículas de  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ . La coalescencia entre nitruros observada en el análisis por MO de las muestras tratadas durante períodos largos, denota una microestructura densamente desarrollada.

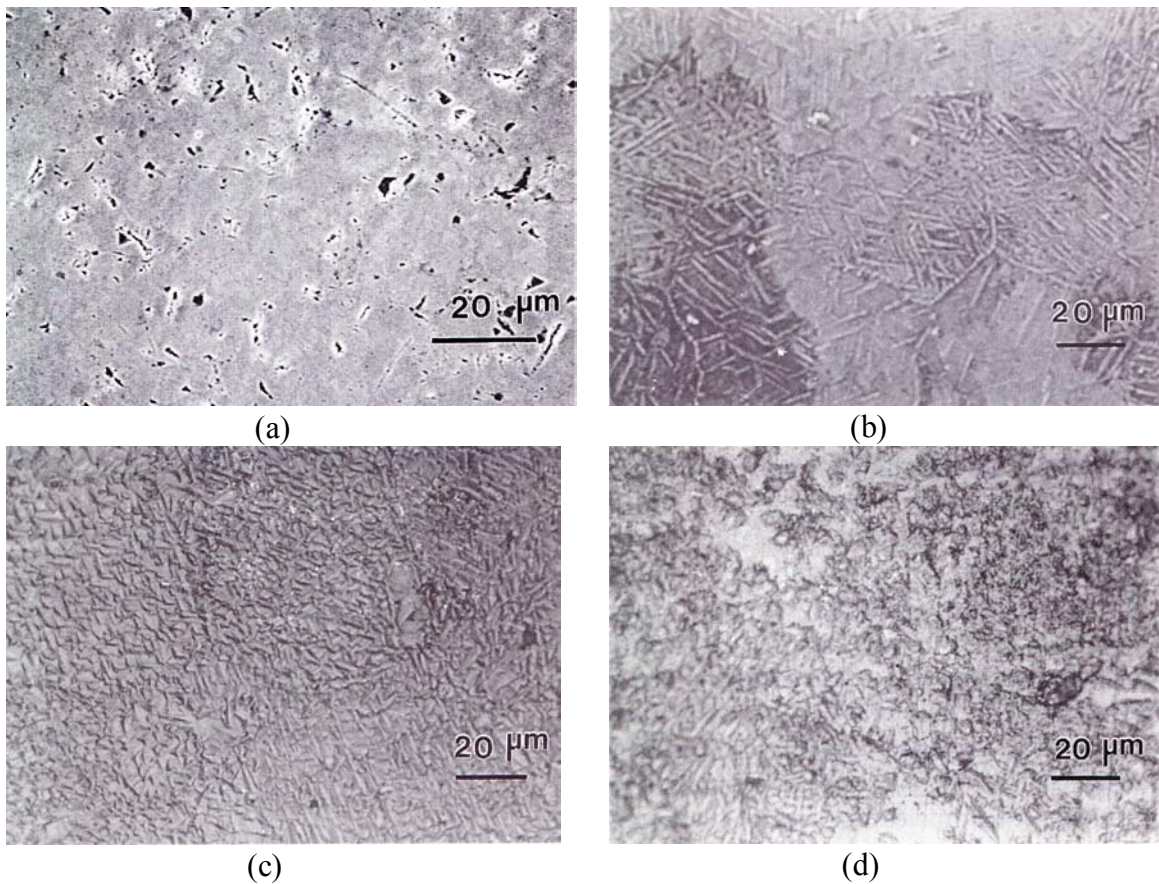


Fig. 2.4 (a-d). Micrografías ópticas que muestran la evolución de la fase  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$  en la superficie. (a) 30, (b) 60, (c) 180; (d) 600 s.

La micrografía de la figura 2.5, obtenida por MEB exhibe el detalle de la coalescencia de los precipitados. De las observaciones microestructurales podemos inferir que el período de tratamiento tiene influencia en el engrosamiento de los precipitados y que el entrecruzamiento de los precipitados en forma prismática es propiciado por su crecimiento en diferentes orientaciones preferenciales.

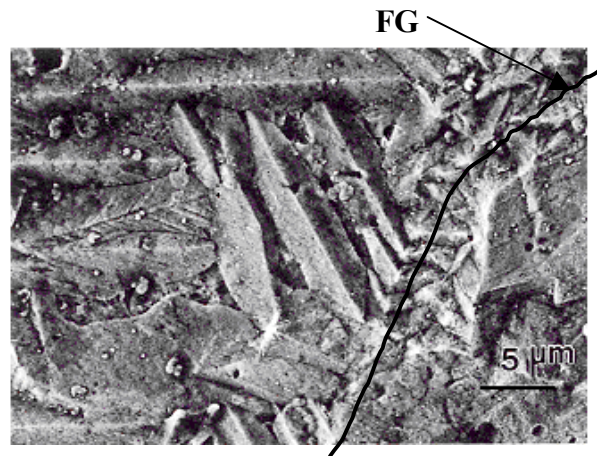


Fig. 2.5. Micrografía obtenida por MEB que muestra el entrecruzamiento de los nitruros  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ .



En la micrografía de la Fig. 2.5 se observa probablemente una frontera de grano, por el marcado patrón preferencial de crecimiento de las acículas debido a las diferentes orientaciones de los cristales delimitados por esta zona.

Con el objetivo de correlacionar la estructura formada en la superficie con su evolución en el interior de la matriz de hierro, las muestras fueron preparadas y cortadas transversalmente. La preparación de la muestra consistió en recubrir inicialmente su superficie con una capa de niquelado (CN) para evitar el desprendimiento por abrasión de la capa nitrurada durante el procedimiento de corte.

El corte transversal permite observar en detalle la morfología y el crecimiento de las fases formadas en el interior del sustrato y realizar un análisis comparativo con las observaciones realizadas en la superficie para los diferentes períodos de tratamiento.

La secuencia de micrografías mostradas en la Figura 2.4 (a-d) puede ser correlacionada a la serie de corte transversal mostrada en la Fig. 2.6 (a-d) obtenida por MEB, con el fin de determinar la morfología de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> en la región cercana a la superficie.

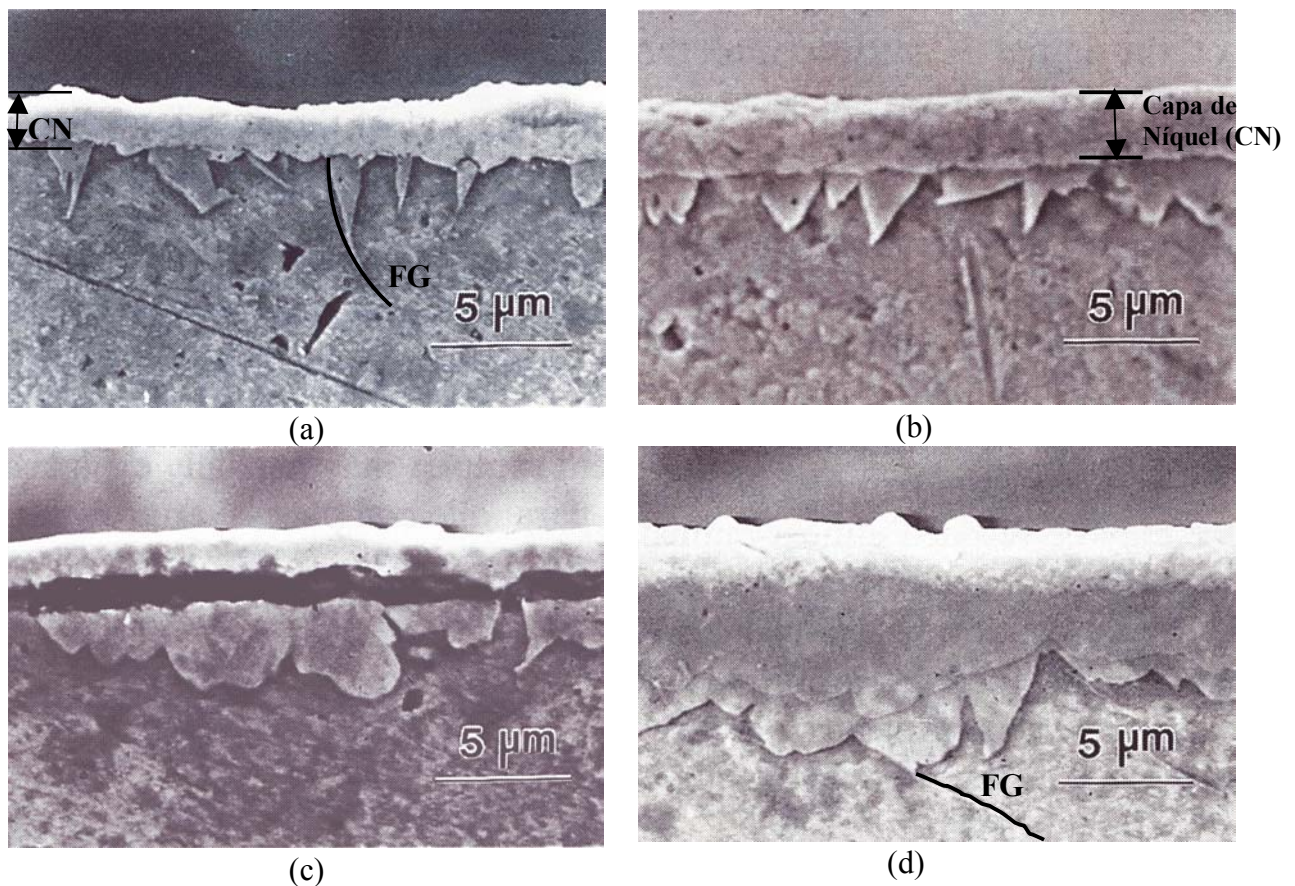


Fig. 2.6 (a-d). Micrografías de corte transversal correspondientes a las superficies nitruradas en períodos de: (a) 30; (b) 60, (c) 180; y (d) 600 s. Se denota la capa superior de níquel CN.

La micrografía de corte transversal mostrada en la figura 2.6-a exhibe el crecimiento de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>, cuya morfología se asemeja a la de un colmillo o cono agudo. El espesor en la raíz de los conos corresponde aproximadamente al espesor de la aguja en la superficie; las longitudes alcanzan de 2 a 4  $\mu\text{m}$  y su tamaño depende del valor local de la energía de Gibbs en la zona de crecimiento. La energía libre de Gibbs es la función que representa la estabilidad energética de la fase, esta a su vez se puede representar a través del potencial químico. La migración de nitrógeno en solución sólida y el gradiente de concentración en el sustrato dependen de esta energía. El entrecruzamiento de los precipitados en algunas zonas proviene de los límites de grano, regiones de mayor energía para la nucleación y crecimiento de los precipitados.

La micrografía de la figura 2.6-b muestra el engrosamiento de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> en forma de cono, sin embargo, no es posible apreciar aún algún cambio notable en su longitud. La coalescencia inicial entre los precipitados ya comienza a gestarse desde la superficie, como una consecuencia del incremento en el período de tratamiento. El perfil agudo del crecimiento de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>, con respecto a su profundidad, también es un indicador del gradiente de concentración inicial elevado que se forma entre la superficie y el sólido

En la micrografía mostrada en la figura 2.6-c se puede observar ya un cambio notorio en cuanto a la morfología inicial en forma de conos de los nitruros. El perfil agudo de los conos prácticamente ha desaparecido, su engrosamiento ha dado lugar a una estructura en forma globular presente a lo largo del corte y que propicia la coalescencia entre los nitruros, formando el inicio de un frente irregular. En esta zona, el flujo de N gobernado por el equilibrio químico entre fases conduce a la evolución de un frente plano de crecimiento.

La Fig. 2.6-d muestra una micrografía de corte transversal de la superficie nitrurada durante 600 s. Se observa la formación inicial de un frente irregular de precipitados globulares que tiende a formar una capa compacta a partir de la coalescencia de estos. El espesor promedio de este frente de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> es aproximadamente de 4 $\mu\text{m}$ .

Los experimentos realizados, además de proveer información relevante para el estudio microestructural, nos permitieron realizar un análisis y recavar algunos datos que serán utilizados en la teoría de difusión que será presentada a continuación.

## 2.2.5 Modelado matemático

Una tarea importante para completar el estudio experimental de los estados iniciales de la nitruración en postdescarga, es establecer su correlación con la teoría de difusión para entender y conocer el proceso de formación y desarrollo de las fases iniciales proponiendo posteriormente un mecanismo de nucleación y crecimiento de nitruros  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>.

Es conocido que el valor de la concentración de nitrógeno en la superficie depende de la densidad de especies absorbidas, a continuación mediante el modelado matemático y a partir de la información experimental obtenida trataremos de explicar al proceso de formación inicial de fases en la superficie.

Se establecen las siguientes consideraciones en el modelo de difusión:

### 2.2.5.1 Consideraciones del modelo

1. Difusión en un sólido semi-infinito.
2. Sustrato homogéneo.
3. El transporte de masa queda gobernado por las leyes de difusión de Fick.
4. La concentración de nitrógeno en la superficie  $C_s^N$  corresponde a un balance de masa entre el nitrógeno adsorbido y el nitrógeno que pasa en solución al sólido.
5. La concentración de nitrógeno en la superficie alcanza el valor de equilibrio  $C_{eq}$  después de un tiempo  $t_0$
6. El coeficiente de difusión en la matriz de hierro se considera independiente de la concentración de nitrógeno.

### 2.2.5.2 Presentación del modelo

Es de interés establecer como se evoluciona la concentración de nitrógeno en la superficie en la etapa inicial durante el proceso de nitruración postdescarga.

Considerando que la mayor parte las especies en el flujo postdescarga se encuentran en el estado electrónico fundamental y están distribuidas en los 45 niveles vibracionales [25], la disociación de la molécula de nitrógeno por colisión de electrón corresponde al último nivel vibracional [31] (ver anexo A).

Como se ha visto en la Fig. 1.5 (sección 1.5) el proceso mediante el cual las especies se transportan dentro de la matriz formando una solución sólida puede ser descrito mediante las siguientes expresiones:

1. Transporte de especies neutras activas  $N_2(X, \nu \leq 45)$  de la atmósfera hacia la superficie.
2. El proceso de adsorción que ocurre en la superficie es:  $N_2(X, \nu \leq 45) \Leftrightarrow N_{2ads}$ .
3. El proceso de disociación en la superficie es:  $N_{2ads} \Leftrightarrow 2N_{dis}$ .
4. El nitrógeno adsorbido se convierte en solución sólida dentro de la matriz:  $2N_{dis} \Leftrightarrow N_{sol}$ .

La asunción del proceso de transferencia de masa en un medio semi-infinito resulta apropiada para la formulación del modelo. Como condición inicial para una matriz de hierro, consideraremos que el sólido mantiene una concentración uniforme  $C_0$  para  $t=0$ , y que para fines prácticos podemos considerar igual a cero; y que el coeficiente de difusión de nitrógeno  $D_\alpha$  que caracteriza la difusividad o flujo de nitrógeno en la matriz del metal es independiente de la concentración de nitrógeno.

La difusión de nitrógeno en solución sólida dentro de la matriz se encuentra gobernada por la 1ª ley de Fick (que se deduce en la sección 4.4), la condición de flujo en la frontera se representa en la siguiente forma:

$$J = -D_\alpha \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (2.1)$$

donde  $D_\alpha$  es el coeficiente de difusión del nitrógeno en Fe- $\alpha$ ,  $C$  es la concentración de nitrógeno en el sólido y  $x$  es la variable espacial.

Considérese que  $\lambda$  es el parámetro de reacción cinética de la disociación de  $N_2$ , representado globalmente por las etapas 2 y 3. El transporte de masa entre la atmósfera y la superficie se establece mediante la condición de frontera a satisfacer [9]:

$$J = \lambda(C_{eq} - C_s) \quad (2.2)$$

$C_{eq}$  es la concentración de equilibrio con la atmósfera aledaña a la muestra y  $C_s = C|_{x=0}$  es la concentración de nitrógeno en la superficie [9].

La solución de este problema se plantea utilizando la segunda ley de Fick. La forma general de esta ecuación es la siguiente:



$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.3)$$

Considerando que el coeficiente de difusión es constante en cada capa nitrurada, la ecuación se escribe en la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad 0 < x < +\infty \quad (2.4)$$

La solución de esta ecuación satisface las siguientes condiciones iniciales y de frontera:

1) La condición inicial (2.5) expresa que el sólido semi-infinito posee una concentración inicial  $C_0$  en el tiempo  $t=0$

$$C(x,0) = C_0, \quad 0 < x < +\infty \quad (2.5)$$

2) La condición de frontera en infinito para cualquier instante de tiempo se representa a continuación:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C(x,t) = C_0, \quad t > 0 \quad (2.6)$$

Considerando la cinética de reacción en la superficie, la ecuación (2.2) y la condición inicial (2.5) y de frontera (2.6), en Crank [28] se obtiene la solución a la ecuación (2.4), la cual satisface:

$$\frac{C_s}{C_{eq}} = 1 - e^{h^2 Dt} \operatorname{erfc}(h\sqrt{Dt}) = F(t, h) \quad (2.7)$$

En este caso se ha considerado  $h = \lambda / D$ , cuyas unidades son  $m^{-1}$ . Este parámetro representa la fracción de N disociado ( $\alpha$ ) en la superficie en relación con el N difundido en el sólido (D). Con base a la ecuación (2.7), construimos la función  $F(t, h)$ . El valor del parámetro  $h$  representa una característica del equilibrio de la atmósfera con el sólido.

Mediante la ecuación (2.7) se predice la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie  $C_s$  hasta alcanzar un valor de concentración igual al límite de solubilidad de la fase que precipita, y posteriormente, llegar al umbral de equilibrio con la atmósfera  $C_{eq}$  después de un cierto tiempo. Si se considera un límite de solubilidad que se establece conforme al diagrama Fe-N (Fig. 1.1) y se conocen por ejemplo, los valores de concentración y el tiempo para nucleación en la superficie de la fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>, es posible obtener analíticamente el parámetro de la reacción  $h$  que interviene en la ecuación (2.7) bajo las condiciones planteadas en los experimentos.

Para el caso de la nitruración con amoníaco, Rozendal et al. [9] determinaron los parámetros  $\lambda$  (parámetro de reacción) y  $D_\alpha$  que intervienen en la reacción durante la nitruración por gas amonio  $\text{NH}_3$ . Las relaciones que definen son las siguientes:

$$\lambda = 9 \cdot 10^{-4} \cdot p_{H_2} \cdot \exp(-64220/RT) \quad (2.8)$$

$$D_\alpha = 6.6 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-77900/RT) \quad (2.9)$$

En el caso de la nitruración por gas amonio, la constante de reacción depende de la presión parcial del hidrógeno  $p_{H_2}$ , de la temperatura de tratamiento  $T$  y de la constante  $R$  del gas. La relación empírica para  $D_\alpha$  depende solamente de la temperatura  $T$  y de la constante  $R$  del gas.

### 2.2.6 Simulación y análisis de los perfiles de concentración

Utilizando los valores de  $\lambda$  y  $D_\alpha$  dados en (2.8) y (2.9) y con base en la definición de  $h$ , la solución de la ecuación de Fick (2.7) permite representar la evolución de  $C_s$ .

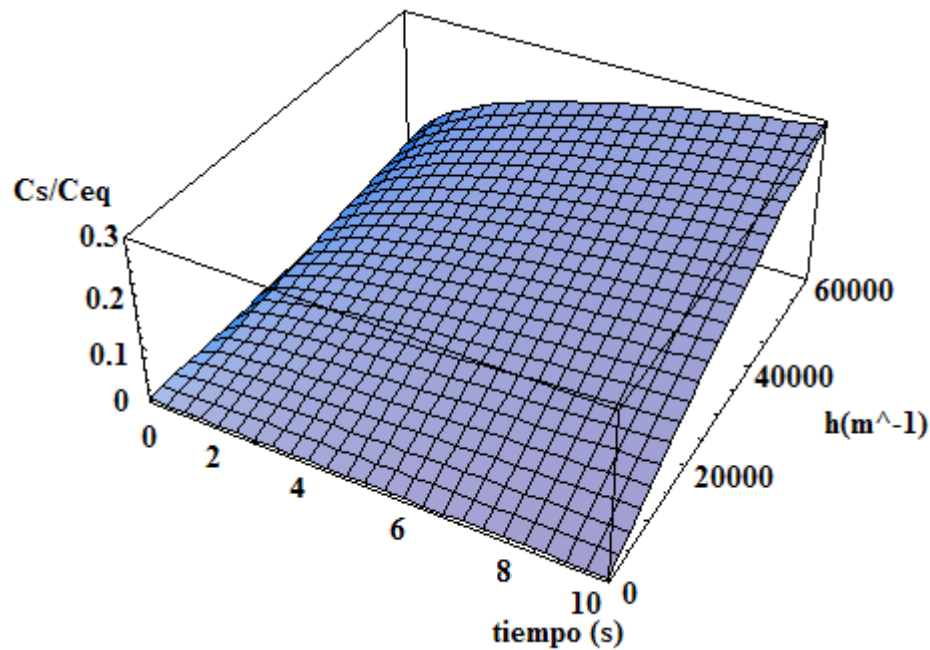


Fig. 2.7 Gráfica tridimensional de la función  $F(t, h) = C_s / C_{eq}$  calculada a 773K.

La Fig. 2.7 muestra la gráfica tridimensional de la función  $F(t, h)$ , como una función del tiempo de tratamiento y la constante de reacción cinética  $h$ , calculada a una temperatura de 773 K. la concentración de nitrógeno en la superficie evoluciona más rápidamente si la constante de reacción  $h$  se incrementa.

Cabe señalar que, este procedimiento para la determinación de la constante de reacción es una medida de acceso experimental para caracterizar el proceso de evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie, la metodología es original y verifica que los resultados obtenidos se encuentran en acuerdo con los de otros autores [9].

La gráfica de la figura 2.8 representa los valores de  $F(t_0, h)$  en términos del parámetro  $h$  para una constante de tratamiento  $t_0 = 5 \text{ s}$ . En esta gráfica se muestra la intersección de la curva de evolución de la concentración de N en la superficie (línea continua) con el umbral de concentración para precipitar  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  (línea punteada).

Utilizando la Fig. 2.8 y la información presentada por Rozendal et al. [9], para la nucleación de la fase  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  se requiere de un valor de  $F(t_0, h)$  cercano a 0.28. De acuerdo a esta gráfica este valor se alcanza en 5 s y corresponde a un valor de  $h = 58000 \text{ (m}^{-1}\text{)}$ .

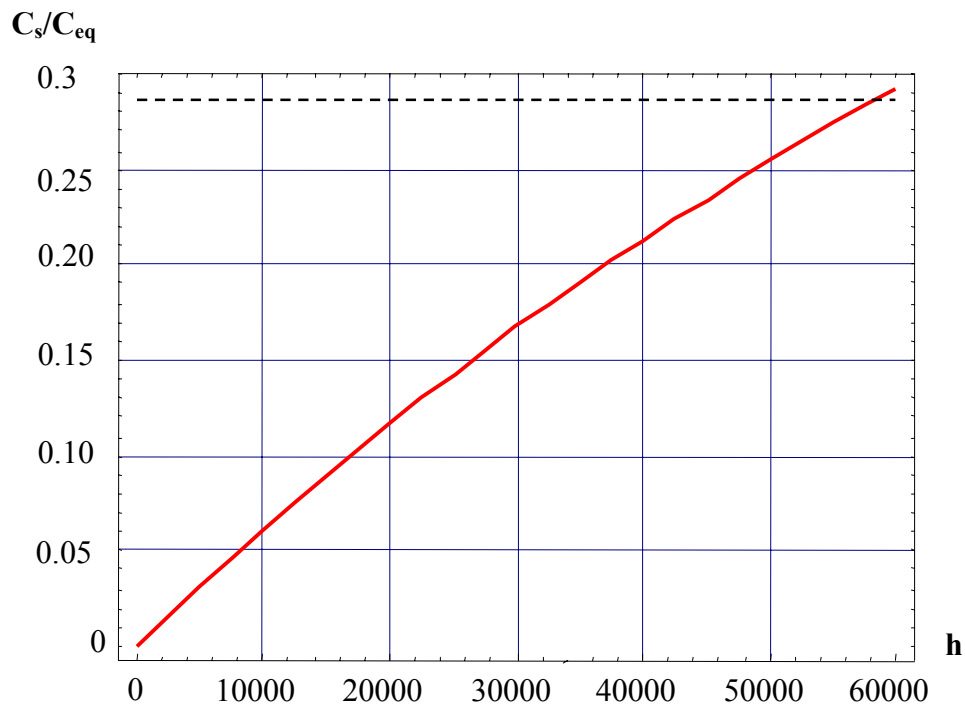


Fig. 2.8. Evolución de la concentración de N en la superficie en función del parámetro  $h$ . Las líneas punteadas indican el valor crítico en concentración para precipitar  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ .

En la Fig. 2.9 se muestra el gráfico de evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie en función del tiempo, para períodos de tratamiento cortos durante el flujo postdescarga.

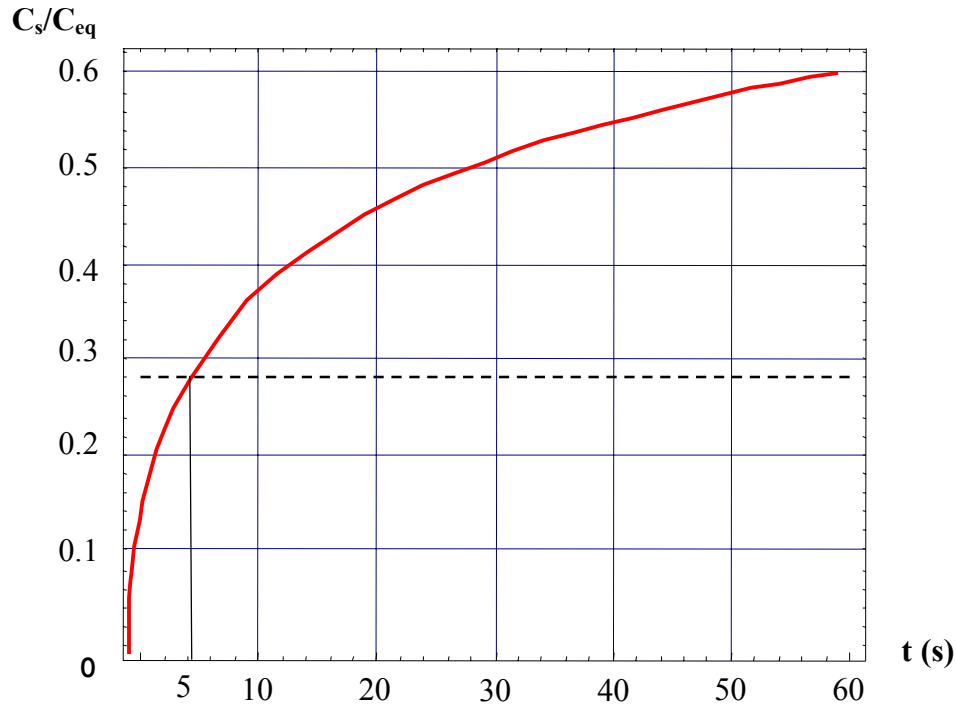


Fig. 2.9. Evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie en función del tiempo. La línea punteada indica el valor crítico en concentración para precipitar  $\gamma'-Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>.$

La Fig. 2.9 muestra la simulación del perfil de concentración inicial del proceso en postdescarga. La rápida evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie en este proceso es inherente a la adsorción de las especies nitrurantes que pasan en solución sólida al interior del sustrato. El nitrógeno atómico se difunde al interior del sólido rápidamente y lo sobresatura generando un gradiente de concentración elevado en la superficie. Este proceso de difusión explica la nucleación y el rápido crecimiento de los precipitados de  $\gamma'-Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> durante los períodos cortos de nitruración.$

Para el caso de la nitruración por gas amonio la constante de reacción calculada a partir de las expresiones (2.8) y (2.9) es  $h = 3437 \text{ m}^{-1}$ . La evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie (curva 1) se muestra en el gráfico de la Fig. 2.10. Comparativamente también se muestra en esta figura el gráfico de evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie, en el proceso de nitruración postdescarga (curva 2).

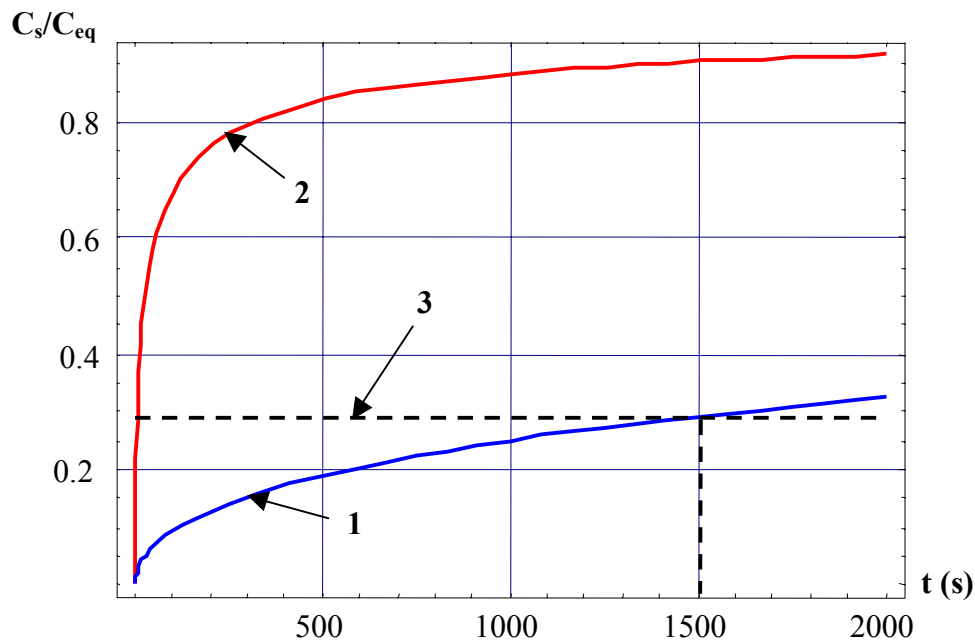


Fig. 2.10. Evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie en función del tiempo. (1) Proceso de nitruración por gas amonio; (2) proceso de nitruración en postdescarga. La línea punteada indica el valor crítico en concentración para precipitar  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ .

La curva (1) en la Fig. 2.10 muestra la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie  $F(t, h_0)$  para el caso de nitruración por gas amonio. Se observa que la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie evoluciona en forma mucho más lenta con respecto a la evolución de la concentración de N en la superficie del proceso postdescarga. El tiempo aproximado de nucleación de la fase  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$  es de aproximadamente 1500 segundos, lo cual es atribuible al proceso de reacción catalítica de la disociación del amonio en la superficie de hierro, que es relativamente lento, comparado con la nitruración postdescarga. Este resultado es similar al reportado previamente por Rozendal [9].

### 2.2.7 Nucleación y crecimiento de la fase $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>

Inokuti et al.[32] demuestran, para el caso de una mezcla de gas N<sub>2</sub>+NH<sub>3</sub>, que la precipitación de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> depende de la temperatura, de la mezcla del gas y de la orientación de la superficie. Cabe señalar que dichas variables del proceso condicionan el potencial de nitruración, propiciando la precipitación de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>. Por otro lado, estos autores reportan que la formación de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> se presenta en el conjunto de planos con orientación {210} y en la dirección cristalográfica <100> en una matriz ferrítica. Las condiciones experimentales en términos de la mezcla de gases, composición, temperatura y tiempo de tratamiento, así como presiones parciales (en el caso de la nitruración por gas amonio) determinan las condiciones necesarias para la formación y nucleación de una fase específica.

Somers y Mitmeijer [21] reportan, que al utilizar una mezcla de gases de tratamiento nitrurante con una composición de 30% vol. NH<sub>3</sub>+70% vol. H<sub>2</sub> a una temperatura de 843 K, se precipita la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> con una orientación preferencial. Esto confirma que la nucleación en la superficie es inherente a la orientación cristalográfica del material. Se reporta también que la formación de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> precede a la formación de la fase  $\epsilon$ , lo cual indica que la concentración en la superficie aún no ha alcanzado la concentración de equilibrio con la atmósfera para precipitar esta última fase. Si el potencial de nitruración es suficientemente elevado la fase  $\epsilon$  puede precipitarse bajo las condiciones experimentales.

Basados en las observaciones y el análisis microestructural de las muestras tratadas en períodos cortos se propone a continuación el proceso de formación inicial de nitruros. Esto nos conduce a entender mejor el proceso de la nucleación y crecimiento de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> en el sustrato, y a establecer su correlación con la concentración de nitrógeno en la superficie mediante la teoría de difusión. La figura 2.11 (a-c) muestra en forma esquemática una secuencia del proceso de formación y crecimiento de los precipitados de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> durante la nitruración postdescarga.

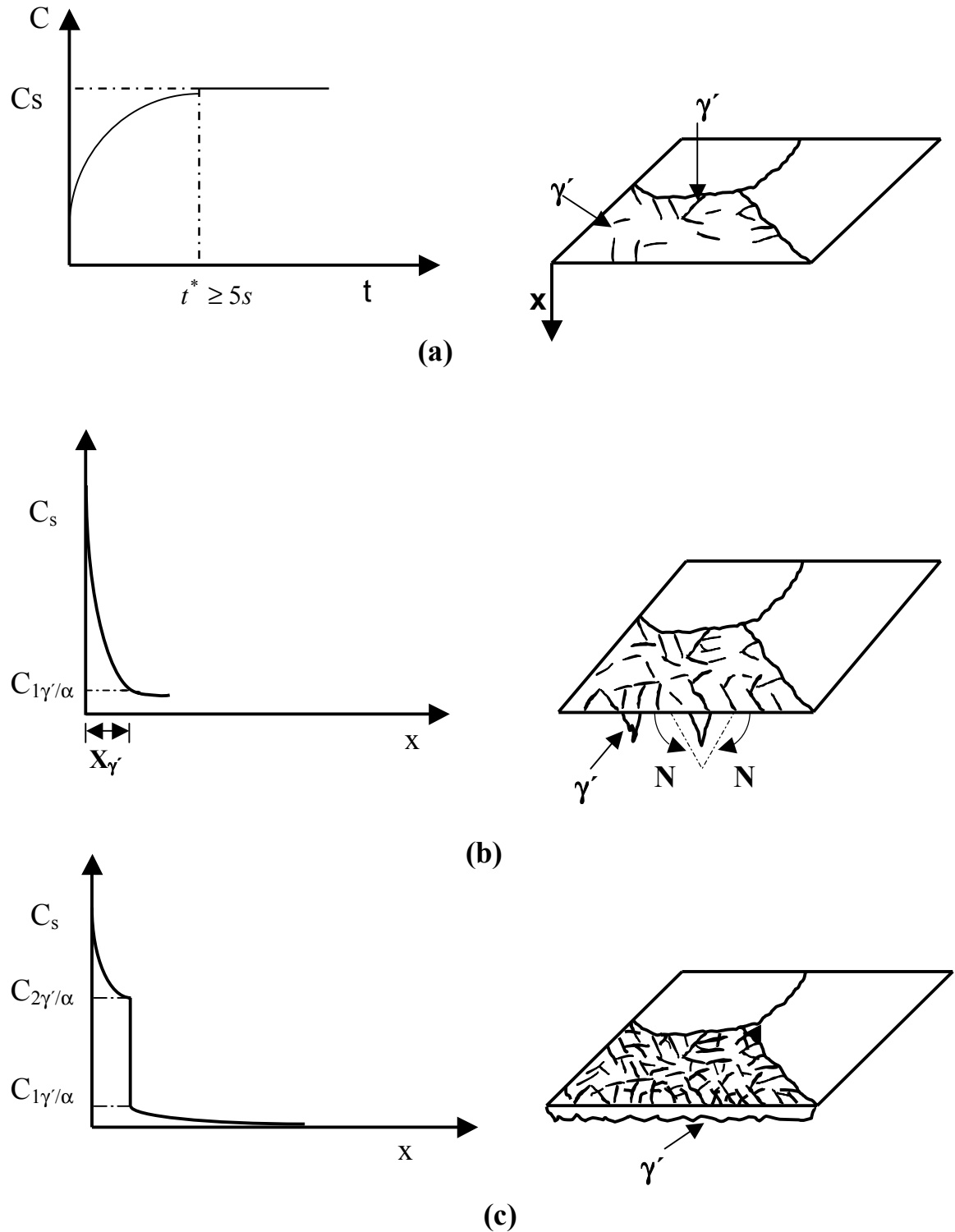


Fig. 2.11 (a-c) Secuencia de la formación inicial de nitruros  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ . (a) Evolución de la concentración de N en la superficie. (b) Perfil de concentración de N y estructura formada en la superficie, una vez alcanzado el equilibrio termodinámico. (c) Perfil de concentración de nitrógeno y etapa inicial de formación del frente plano por coalescencia de nitruros [3, 34].

Basados en el estudio experimental y empleando la representación esquemática anterior se realiza a continuación el siguiente análisis:

a) El período de nucleación para la precipitación de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> es de al menos 5 s, lo que conlleva a inferir que durante la nitruración postdescarga la concentración de nitrógeno en la superficie alcanza rápidamente el valor de equilibrio con la atmósfera  $C_{eq}$ . La evolución de esta concentración se determina por la constante de reacción  $h$ .

La curva (2) representada en la figura 2.10 muestra que la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie durante la postdescarga es comparativamente más rápida que en la nitruración por gas amonio (curva 1).

La evolución de la concentración y la formación de nitruros  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> en la superficie se representan esquemáticamente en la Fig. 2.11-a.

b) La concentración de nitrógeno en la superficie evoluciona hasta alcanzar el límite de solubilidad de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>. Durante esta etapa los nitruros nuclean y crecen en ciertas orientaciones preferenciales alcanzando una forma particular de agujas y cubriendo en forma parcial la superficie de la muestra.

Dependiendo de las condiciones experimentales utilizadas, se alcanza el potencial de nitruración adecuado para precipitar la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> en un período  $t_0=5$  s, el cuál llamaremos período de nucleación (ver Fig. 2.9).

c) Con base en la 1ª ley de Fick, el flujo de nitrógeno en el sólido depende del gradiente de concentración de nitrógeno en el sólido desde la superficie. Debido a que la concentración de nitrógeno en la superficie se alcanza rápidamente, hay un flujo de nitrógeno en el sólido que se aparta de las condiciones de equilibrio, representado esquemáticamente en la figura 2.11-b.

Posiblemente esta etapa produce un transporte de N no representado por los perfiles parabólicos clásicos. Durante esta etapa el crecimiento de los precipitados de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> es influenciado por la orientación del grano y de las fronteras de grano, como se observa en las figuras 2.6 (a-d). Este crecimiento se representa de manera esquemática en la figura 2.11b.

d) La coalescencia producida por el crecimiento de los precipitados de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> desarrollará una capa compacta de nitruros, representada en forma de esquema en la Fig. 2.11-c. Asociado con el crecimiento de la capa compacta de nitruros, en la misma figura se representa el perfil de concentración, el cual, de acuerdo con la regla de fases de Gibbs muestra una discontinuidad correspondiente al espesor de las capas compactas. Durante esta etapa, considerando periodos largos, el crecimiento de capas compactas está gobernado por un perfil parabólico [20, 27]



## 2.3 Estados iniciales durante el proceso de nitruración iónica

### 2.3.1 Estudio experimental

La técnica de nitruración asistida por plasma para el tratamiento de aceros de bajo carbono, aceros aleados y en una matriz ferrítica Fe- $\alpha$  ha sido implementada en el ITESM-CEM. Esta sección presenta el resultado de algunos experimentos realizados mediante la técnica de nitruración iónica por descarga luminiscente en periodos de tratamiento cortos [34]. El reactor utilizado para dichos experimentos se muestra en el apéndice C. Los resultados presentados en nitruración iónica son referenciados a los obtenidos en postdescarga microondas. La caracterización de los productos obtenidos nos permite comparar ambas técnicas, basados en su morfología y la identificación de las fases. La tabla 2.2 muestra el resumen de las condiciones operacionales utilizadas para la nitruración iónica [3,34]:

Tabla 2.2. Condiciones operacionales del tratamiento por nitruración iónica

<b>Variables que intervienen en el tratamiento de nitruración iónica</b>	<b>Descripción</b>
Material	Hierro Puro
Temperatura	773 K $T < T_{\text{eutectoide}}$
Duración de ensayos	40, 60, 80s
Mezcla de calentamiento	75% vol. N <sub>2</sub> + 25% vol. H <sub>2</sub>
Mezcla de tratamiento	75% vol. N <sub>2</sub> + 25% vol. H <sub>2</sub>
Volaje inicial aplicado	325 V
Voltaje de tratamiento	500 V
Presión total	300 Pa

### 2.3.2 Resultados y análisis del proceso de nitruración iónica [3,34]

El análisis microestructural de las muestras en corte transversal nitruradas en periodos cortos de 40, 60 y 80 s, se hizo utilizando microscopía electrónica de barrido y el resultado del análisis se muestra en la figura 2.12 (a-d). Las acículas de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> formadas inicialmente, precipitan en la superficie formando una estructura cónica que asemeja a un colmillo. La raíz de estos alcanza hasta 1 $\mu$ m de espesor, en algunos casos. Del análisis por difracción de rayos X para la muestra tratada por 60 s se identificó a la fase  $\epsilon$ , esta crece en forma cónica crece dentro del frente de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>. En este punto la concentración de nitrógeno en la superficie alcanzó el límite de solubilidad en el que se precipitó la fase  $\epsilon$ .

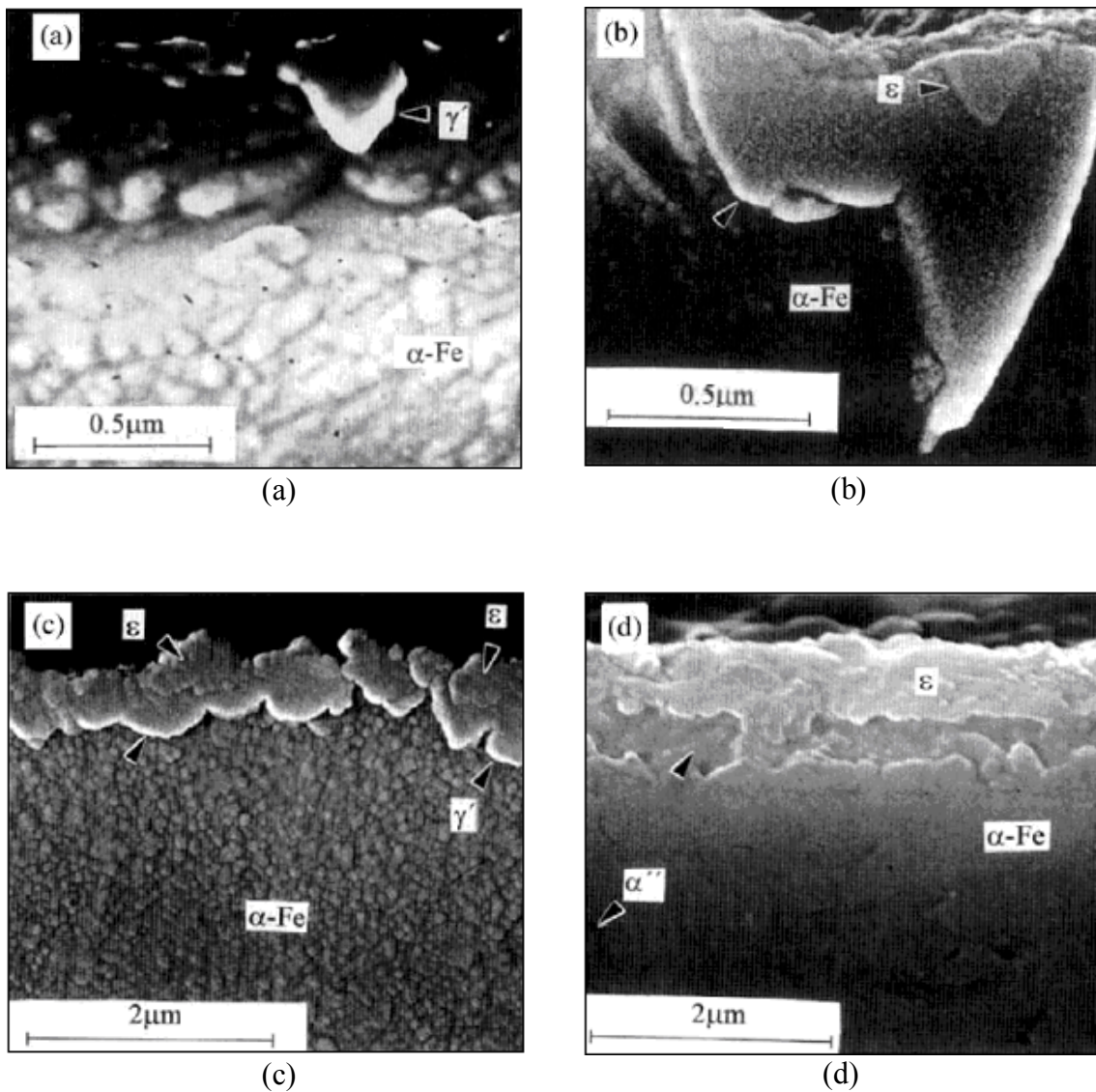


Fig. 2.12 (a-d). Evolución de la microestructura obtenida por MEB de las muestras tratadas por nitruración iónica en períodos cortos de (a-b) 40, (c) 60, (d) 80 s.

La morfología cónica de la fase  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$  se asemeja a la obtenida durante el tratamiento postdescarga, su crecimiento es predominantemente lateral, lo cuál indica que el N en la matriz  $\alpha$ -Fe se difunde más rápidamente que en  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ , así mismo indica que existe una sobresaturación de nitrógeno en la superficie.

Para los tiempos de tratamiento de 60 y 80 s representados en las micrografías c y d respectivamente, se observa la nucleación y crecimiento de la fase  $\epsilon$  en el sustrato de  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ , su desarrollo es lento por la difusión de N en esta fase [34]. La fase  $\alpha''$  precipitada durante el enfriamiento se encuentra por debajo de la zona de difusión.

## 2.4 Conclusiones

En el presente capítulo se estudiaron los estados iniciales en los procesos de nitruración postdescarga y nitruración Iónica.

Los estudios fueron enfocados en la caracterización de los productos obtenidos en las muestras bajo condiciones experimentales similares. La evidencia experimental permite observar que en forma similar en ambos procesos, que la fase  $\gamma'-Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> precipita preferencialmente en la fronteras de grano, lo cual indica la alta difusividad existente en esta zona. Los precipitados cubren rápidamente y en forma continua, los granos y sus límites, donde su morfología es acicular. No se aprecia una influencia notable del tiempo de tratamiento en el alargamiento de las agujas, pero si en su espesor. El crecimiento preferencial de los precipitados y su engrosamiento producen que estos se entrecrucen, de lo cual se infiere, que la superficie se sobresatura de N. El análisis por MO y DRX de las muestras cortadas transversalmente y nitruradas durante 600 s nos permitió observar la formación de un frente plano por engrosamiento y coalescencia de nitruros.$

Basados en el estudio experimental y la teoría de difusión se estimó la concentración de nitrógeno en la superficie. La solución analítica propuesta nos condujo a determinar en forma indirecta la constante de reacción del medio  $h$ , mediante la determinación del tiempo inferior de nucleación de la fase  $\gamma'-Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>. De este modo, basados en el estudio experimental y la simulación de los perfiles iniciales de concentración de N en la superficie permite confirmar que la cinética de la reacción en el proceso postdescarga es más rápida que en la nitruración gaseosa convencional. La evolución rápida de la concentración de nitrógeno en la superficie en flujo postdescarga se asocia a la producción de especies neutras activas en este proceso.$

En nitruración iónica, la cinética de reacción del proceso, al igual que en postdescarga, es considerablemente rápida en relación con la nitruración por gas amonio. La morfología de nitruros en ambos procesos, nitruración postdescarga y iónica es similar, sin embargo en este último proceso, la concentración de nitrógeno en la superficie depende de la densidad de especies neutras activas, a su vez afectada por las especies ionizadas en el medio que conducen al proceso de atomización y calentamiento de la superficie.

# CAPÍTULO 3 ESTADOS INICIALES Y CORRELACIÓN CON LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LAS ESPECIES ACTIVAS EN EL PROCESO DE NITRURACIÓN POSTDESCARGA MICROONDAS

## 3.1 Introducción

En el estudio precedente se muestra que la cinética de crecimiento de nitruros depende de la constante de reacción  $h$ , que a su vez depende del sólido, a través de la difusividad  $D$  y de la atmósfera a través de  $\alpha$ . El parámetro de reacción  $\alpha$  está determinado por la densidad de especies neutras activas en el medio. Hasta ahora sólo se ha estudiado la cinética de crecimiento de nitruros considerando como variables independientes del proceso la reactividad de la atmósfera, la temperatura, y la presión total. Sin embargo, las observaciones reportadas por Falk et al.[5], muestran que la concentración de nitrógeno atómico, como especie neutra activa, depende del tiempo que toma al flujo postdescarga desplazarse desde la zona de descarga hasta su medición en un punto ubicado a lo largo del reactor, el cual se denominará “punto local”. De este modo, la densidad de nitrógeno atómico en un punto se representa como  $[N]_X$ , donde  $X$  es la variable espacial a lo largo del reactor. Para tal efecto, se propone un modelo para estimar tanto la concentración espacial de nitrógeno en la superficie como su evolución, y se completará el estudio presentado en el capítulo anterior para la formación de nitruros en estados iniciales durante el proceso postdescarga.

## 3.2 Objetivos

Estudiar la concentración de nitrógeno en la superficie y su variación espacial durante los estados iniciales durante el proceso de nitruración en postdescarga.

Describir la evolución de la concentración espacial y estimar la cinética de reacción en el proceso mediante el estudio experimental.

### 3.3 Estudio experimental

Se prepararon probetas rectangulares de hierro ARMCO de 100 mm de longitud. La forma rectangular permite observar la precipitación de las especies nitrurantes sobre la superficie y su cinética de reacción a lo largo del reactor. Las muestras fueron cortadas y pulidas con pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  para obtener un acabado espejo. Posteriormente, se sometieron a limpieza por ultrasonido (utilizando acetona) antes de su ingreso al reactor e inicio del tratamiento.

Con la finalidad de formar una microestructura incipiente a lo largo de la probeta, se plantearon experimentos utilizando períodos de tratamiento reducidos de 5 a 180 s. En cada experimento, se utilizó la misma mezcla de gases con un caudal diluido de nitrógeno. La tabla 3.1 presenta las condiciones experimentales.

Tabla 3.1. Condiciones operacionales del proceso de nitruración en postdescarga utilizadas para el tratamiento de las probetas rectangulares.

<b>VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL TRATAMIENTO DE NITRURACIÓN POSTDESCARGA</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>
Material	Hierro puro (ARMCO)
Temperatura	833 K
Duración de ensayos	(a) 5, (b) 25, (c) 180 s.
Mezcla de calentamiento	80% vol. $\text{H}_2$ +20% vol. Ar
Mezcla de tratamiento	4% vol. $\text{N}_2$ +70% vol. $\text{H}_2$ +26 % vol. Ar
Potencia aplicada	125 W
Potencia reflejada	52 W
Presión total	800 Pa
Caudal	131 Ncc/min
Distancia de la muestra, a partir de la zona de descarga	75 cm
Posición de la muestra, a partir de la salida del tubo de descarga	5 cm

\*Ncc/min: Normo centímetros cúbicos por minuto.

Las muestras fueron posicionadas a 75 cm de la zona de descarga dentro de la cámara del reactor (ver Fig. 3.1). La temperatura de ensayo es controlada en forma independiente en el horno de resistencia tubular, la cual se fijó a 833 K, por debajo del punto eutéctico, con la finalidad de precipitar la fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>. La calibración del horno, previa a la ejecución de la prueba, permite obtener diferencias de temperatura mínimas a lo largo de todo el reactor. Esta variación no es mayor de 2 °C y su influencia puede considerarse despreciable en los resultados obtenidos. Una representación esquemática del reactor y las probetas largas preparadas para el estudio experimental se muestra en la Fig. 3.1.

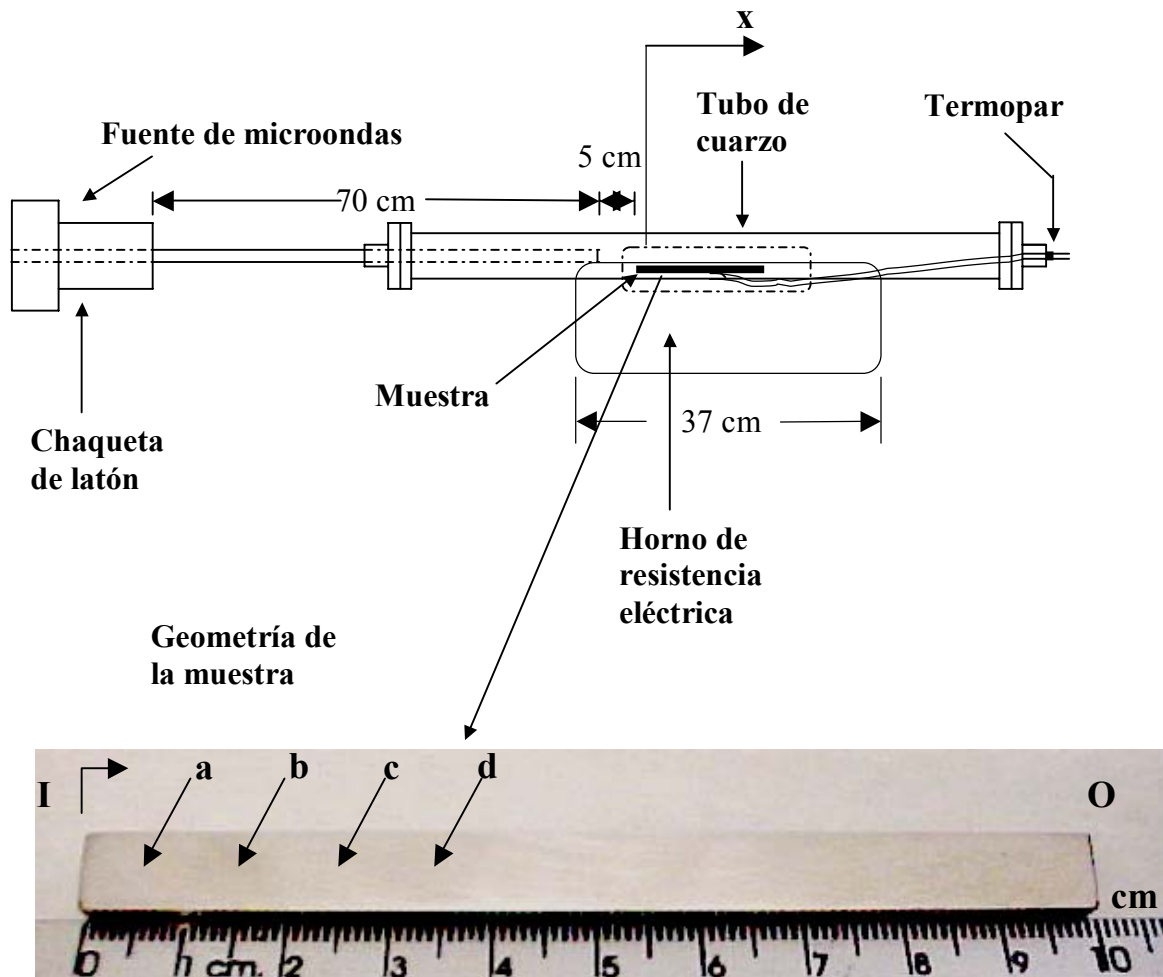


Fig. 3.1. Esquema de reactor y detalle de la probeta. La zona más próxima a la descarga de las especies se marca con **I** y la zona más lejana a este punto se marca con **O**.

Experimentalmente se busca que el potencial de nitruración que interviene en el proceso de nucleación deba ser tal que permita la precipitación de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> a lo largo del sólido.

Los experimentos de nitruración realizados se describen a continuación:

- Al inicio, la muestra se introduce en una atmósfera de gases durante el calentamiento (H<sub>2</sub> y Ar), con el fin de evitar la oxidación. El control de la presión se realiza a través de la bomba mecánica de vacío para mantener la atmósfera en condiciones adecuadas.
- La muestra se lleva a la temperatura requerida en el horno (la cuál es controlada mediante un termopar en contacto con la muestra) después de lo cual se procedió a iniciar el tratamiento ingresando nitrógeno durante 5, 25 y 180 s para cada uno de los experimentos.
- Una vez concluido el periodo de tratamiento, el flujo de nitrógeno se interrumpió, conservando solamente la mezcla inicial de gases (utilizada durante el calentamiento) hasta alcanzar casi la temperatura ambiente.

### 3.4 Caracterización de los productos

El análisis por MO de las muestras nitruradas durante períodos cortos permite observar la morfología de las fases y la evolución de la microestructura en toda la superficie de la muestra. La identificación de dichas fases fue realizada en DRX. Un ángulo muy bajo fue utilizado para identificar las fases presentes en la muestra, detectando aquéllas cuyo contenido es mayor a 2% de porcentaje en peso, a través de este método se extrajo información valiosa acerca de la superficie. Las características del equipo y de las técnicas de caracterización utilizadas, se presentan en el anexo B.

Bajo las condiciones operacionales para el tratamiento de las muestras, se puede observar la nucleación en diferentes períodos y en diversas zonas de la probeta. De acuerdo con estos resultados Falk et al [5], también señalan que la concentración de nitrógeno atómico que determina la densidad de especies absorbidas en la superficie se incrementa linealmente en la descarga conforme se incrementa la presión, para el caso del tratamiento de los aceros y del hierro.

Las muestras rectangulares fueron analizadas por microscopía óptica con la finalidad de observar la evolución de los precipitados en la superficie de las mismas. La mezcla de tratamiento con un contenido diluido de nitrógeno desarrolla una estructura incipiente en la superficie de la probeta, la cual evoluciona con el tiempo. Esto permite también apreciar un cambio gradual en la evolución de los precipitados a lo largo de la superficie de la misma.

El análisis microestructural realizado por microscopía óptica en diferentes regiones a lo largo de la superficie de las muestras se presenta en la Fig. 3.2 (1-3). Las posiciones (a), (b), (c), (d), indicadas en la Fig. 3.2, corresponden a las distancias de 5 mm, 15 mm, 25 mm y 35mm, respectivamente, a lo largo de X. Señaladas en la Fig. 3.1 estas regiones de análisis fueron

establecidas con base en la región que presentó nucleación, según los diferentes períodos de tratamiento.

La figura 3.2-1 corresponde a una micrografía óptica, a lo largo de la superficie de la muestra tratada durante un periodo de 5 s. En ésta, se pueden apreciar diferentes regiones (a-d) de la superficie, las cuales fueron analizadas en el microscopio óptico y superpuestas para observar comparativamente la evolución de los precipitados. En la región (a), la más cercana al flujo de la postdescarga, los nitruros han nucleado y tanto su espesor como la cantidad de estos precipitados en la superficie supera a los formados en la región (b) a una distancia de 15 mm. La longitud de los precipitados de esta zona (a) alcanza un tamaño entre 20 y 25  $\mu\text{m}$  con un espesor de 2 a 4  $\mu\text{m}$ , mientras que en la zona (b) las agujas alcanzan una longitud promedio de 10  $\mu\text{m}$  con un espesor de 1  $\mu\text{m}$ .

La Fig. 3.2-2 corresponde a la serie de micrografías ópticas de la evolución de nitruros en la superficie para la muestra tratada durante un período de 25 s. En ésta aún no se aprecia un cambio notable en lo que respecta al crecimiento en longitud de las agujas en las zonas (a) y (b), comparándolas con las obtenidas durante un tiempo de tratamiento de 5 s. Sin embargo, aunque es poco perceptible, los nitruros han crecido en espesor. En cuanto a la cantidad de precipitados no hay diferencias significativas en proporción, lo que evidencia que la cinética inicial es muy rápida. La morfología acicular de los precipitados sugiere que se trata de la estructura de  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ , lo cuál fue confirmado mediante el análisis por DRX.

La Fig. 3.2-3 corresponde a la serie de micrografías de la muestra tratada durante un período de 180 s. En esta figura se denota principalmente el engrosamiento y ramificación de las agujas y, en algunas zonas, el incremento de su espesor ha generado una coalescencia de los precipitados, incluyendo encruzamientos de nitruros, como las mostradas en la figura 2.5 del estudio anterior. Esta microestructura de encruzamiento es característica en las muestras tratadas durante períodos de tratamiento relativamente más largos, su morfología y orientación puede atribuirse a la orientación de la matriz de Fe- $\alpha$ . Retomando el estudio anterior, en el que se señala que la difusión en cada grano sigue una orientación preferencial, lo que determina la direccionalidad del crecimiento de las agujas observada en la microestructura de estas micrografías ópticas. Por otro lado Inokuti et al. [32] reportan que, en el caso la nitruración por gas amonio la formación de las fases iniciales depende de la orientación de la superficie y del efecto de la temperatura en la muestra.



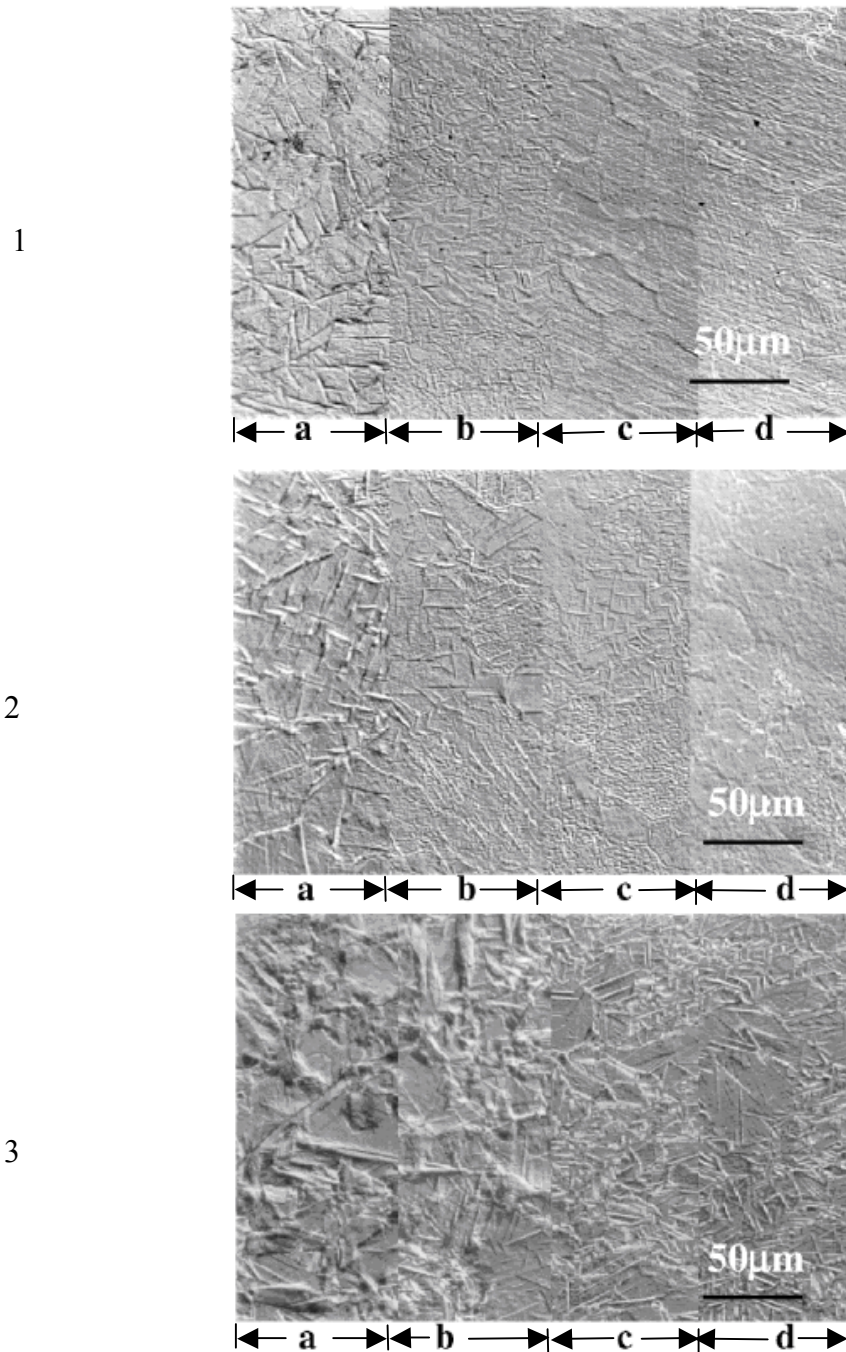


Fig. 3.2 (1-3). Evolución de la microestructura de  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  a lo largo de la muestra, representada esquemáticamente por las posiciones a, b, c, d en la Fig. 3.1. Las micrografías 1, 2, 3 corresponden a los períodos de tratamiento de 5, 25 y 180 s. respectivamente.

El análisis e identificación de las fases fueron realizados mediante la técnica de DRX. Gracias a esta técnica es posible identificar las fases presentes en las muestras tratadas y cuyo contenido en concentración es al menos 2% en peso.

La información obtenida con esta técnica se muestra en la Fig. 3.3. Los difractogramas aquí presentados fueron generados durante el barrido en las zonas (a), (b), (c) y (d) de la muestra tratada por un periodo de 180 s, por ser la muestra con mayor contenido de nitruros en la superficie después de la campaña experimental.

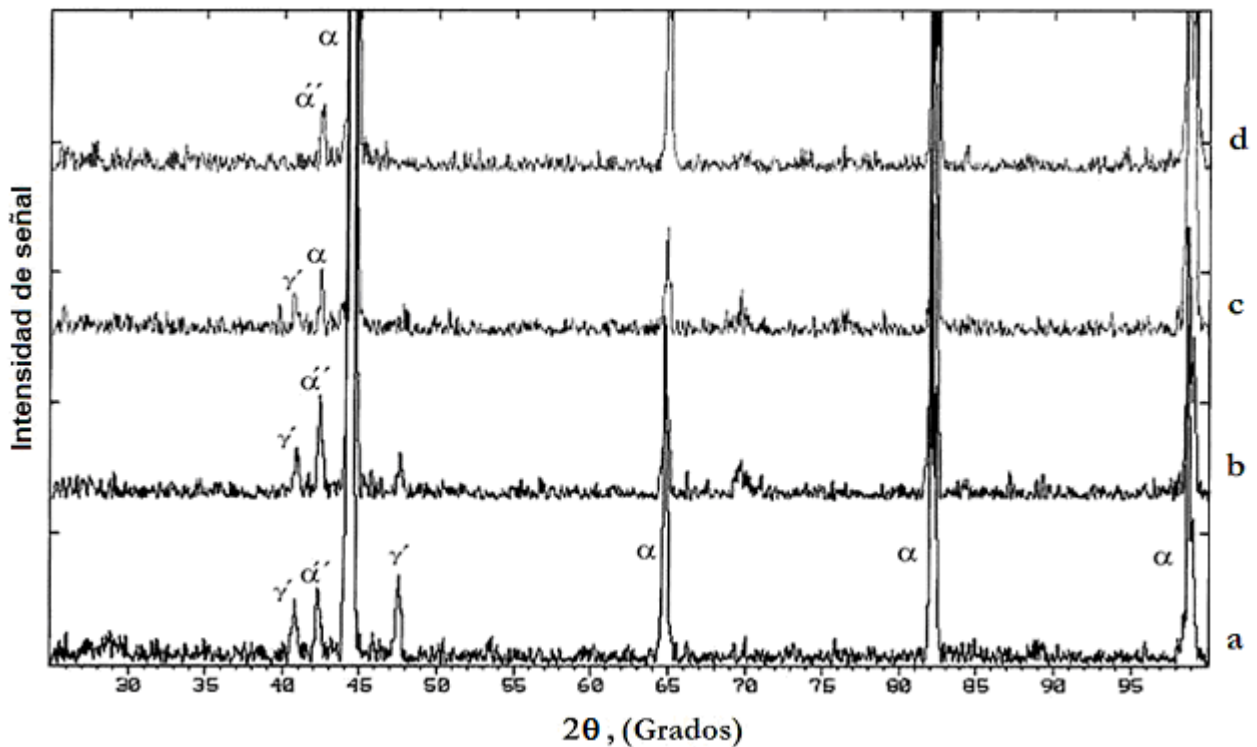


Fig. 3.3 Patrones de Difracción de Rayos X obtenidos para las posiciones en la muestra ilustradas en la Fig. 3.1. La muestra fue nitrurada durante un periodo de 180 s.

La Fig. 3.3 presenta los patrones de difracción representativos de las regiones (a), (b), (c) y (d) indicadas en la Fig. 3.1. En esta figura se observa que la señal correspondiente a la difracción de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>, es de mayor intensidad en la región (a) más cercana a la descarga. A medida que la zona de análisis se aleja de la zona de entrada I, la intensidad de los picos disminuye, lo que manifiesta una disminución notable de la densidad de nitruros i.e. disminución en la concentración de N. Estas observaciones derivadas del análisis por DRX confirman la disminución de la densidad de precipitados a lo largo de la superficie de las probetas.

El barrido realizado por DRX en la zona (d) más alejada de la zona de entrada del flujo de especies, presenta solamente el patrón de difracción correspondiente a la fase  $\alpha''$ . Por lo que se infiere que en esta zona la proporción de nitrógeno en solución en la matriz de hierro es baja. Consistente con las observaciones microestructurales realizadas en esta zona que indica una presencia mínima de precipitados. Sin embargo, se observa en este patrón el pico de difracción que corresponde a la fase  $\alpha$ , señal de mayor intensidad por pertenecer a la matriz de hierro original.

La presencia de  $\alpha''$  se observa en todos los patrones de difracción.  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_4$  es una fase metaestable que precipita durante el enfriamiento lento a partir de la ferrita saturada. Esto demuestra que la concentración de N disminuye conforme la zona de análisis se aleja de la entrada del flujo **I** en la postdescarga.

De las observaciones microestructurales realizadas para los diferentes períodos de tratamiento se infiere que la concentración de N a lo largo de la superficie determina la distribución de las fases formadas a lo largo de la muestra y, de este modo el gradiente de concentración en una posición determinada respecto a  $X$ . Por tal, el período de incubación para la formación del nitruro  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  en una posición determinada, se establece con base en el tiempo requerido para alcanzar la concentración de nitrógeno en la superficie en esa zona. Correspondiente en este caso al límite de solubilidad de la fase  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ .

De lo anterior, se determina que el efecto del tiempo de tratamiento es relevante en la nucleación y el crecimiento de los precipitados en forma de aguja para una posición determinada a lo largo de la muestra [4, 34]. En general, todas las muestras tratadas con diferentes períodos de nitruración exhiben una disminución en la cantidad de precipitados a medida que la superficie de análisis se aleja de la entrada del flujo **I** en la postdescarga. En este sentido, los precipitados son más abundantes y de mayor tamaño en la zona (a) y disminuyen en espesor a medida que se aleja de esta zona, en dirección a la salida de la muestra **O**.

### 3.5 Presentación del modelo

El modelo que se formula a continuación es de utilidad en la determinación de la concentración de N en un punto a lo largo del reactor.

Se considera que la reacción en el proceso de generación de especies nitrurantes es de tipo homogénea, es decir, que toda la mezcla gaseosa reacciona y que ésta es la única causa del proceso de generación de las especies durante el tratamiento por nitruración. Siendo así, la reacción puede representarse mediante la siguiente expresión:



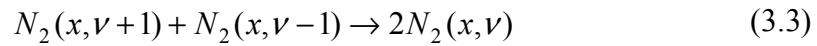
En la expresión anterior el término  $M_2$  expresa la adición de una mezcla de gas al nitrógeno molecular, que en este caso corresponde a la adición de  $\text{H}_2$ . El  $\text{H}_2$  inhibe la cantidad de oxígeno en el medio.

El proceso de disociación ocurre por la excitación de la molécula de nitrógeno debido a la colisión de electrón en los primeros niveles vibracionales del estado electrónico fundamental  $e + N_2(x, \nu)$  [31,35].

La sucesión de estas colisiones permite alcanzar el nivel  $\nu = 45$  (ver anexo A), el cuál es disociativo y se puede representar de la siguiente manera:



Este es uno de los mecanismos importantes, otro mecanismo corresponde a las colisiones entre moléculas:



Mediante el balance de masa para los átomos de nitrógeno en el flujo postdescarga se obtiene la siguiente ecuación [5]:

$$\frac{d[N]}{dt} = -2k[N]^2[M_2] \quad (3.4)$$

La expresión (3.4) representa la razón de cambio de la densidad de nitrógeno atómico [N] respecto al tiempo transcurrido que toma al flujo postdescarga llegar a la zona de medición, en un punto local a lo largo del reactor (donde se localiza la muestra).  $[M_2]$  es la concentración de un segundo gas que se adiciona a la mezcla, que en nuestro caso es  $H_2$ .  $k$  es la cinética de la reacción expresada en unidades de  $cm^3/s$ .

Integrando respecto a N, desde  $[N]_0$  el punto de descarga de las especies hasta un punto a lo largo del reactor  $[N]_X$  llamado “punto local”; y considerando el periodo transcurrido entre estos dos puntos como el tiempo de residencia  $t$ , se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{1}{[N]_0} - \frac{1}{[N]_X} = 2k[M]_2 t \quad (3.5)$$

La ecuación (3.5) es una expresión que estima la densidad de nitrógeno en un punto a lo largo del reactor, representada por  $[N]_X$ .

Consideremos ahora que en un punto local  $X$ , ubicado a lo largo del reactor, las especies poseen una densidad de nitrógeno  $[N]_X$ . El balance de masas de las especies neutras activas (nitrógeno vibracional con  $v \leq 45$  y nitrógeno atómico) se establece entre la región aledaña al sólido y la superficie, y queda gobernado por las leyes de Fick.

De este modo, utilizando la condición inicial (2.5) y de frontera (2.6) a satisfacer en la ecuación de Fick (2.4), se obtiene la solución analítica representada por la expresión (2.7) de la sección 2. Nótese que esta expresión representada como  $F(t, h_i)$ , depende la constante de reacción  $h_i$ , en particular de la densidad de especies neutras activas en la atmósfera, en la posición local  $X$ . La variable temporal  $t$  en la función de la concentración  $F(t, h_i)$  representa el período de tratamiento de la superficie con las especies neutras activas en la zona local  $X$ .

### 3.6 Distribución espacial de la concentración de nitrógeno

El análisis presentado con anterioridad nos permite sugerir, de forma cuantitativa, que la concentración de nitrógeno en la superficie de la muestra es proporcional a  $1/X$ , donde la densidad de nitrógeno atómico a lo largo del reactor disminuye en la misma proporción. En consecuencia, se pretende establecer una relación de la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie en términos de la variable espacial  $X$  para los diferentes períodos de nucleación utilizando las observaciones experimentales.

En las micrografías 3.2 (a-c), se observan diferentes regiones provistas de nitruros a lo largo de la superficie de la muestra y cuya evolución puede ser correlacionada a la variable espacial  $X$ . Es en principio factible detectar la región a lo largo de la superficie de la probeta donde no se dejan de observar las agujas de  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ . El error considerado en esta descripción es del orden de  $\pm 0.25 \mu\text{m}$  con base en la resolución del microscopio.

Los resultados obtenidos, de acuerdo al criterio de medición establecido, indican que en las posiciones localizadas a una distancia de 2 cm ( $X_1$ ), 4 cm ( $X_2$ ) y 6.5 cm ( $X_3$ ) no se observa más la precipitación de nitruros  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ . Estas mediciones corresponden a las muestras tratadas por 5, 25 y 180 segundos, respectivamente.

Se sabe del estudio precedente, que la cinética de reacción del proceso que hace posible la nucleación en una posición determinada, depende del parámetro  $h$ . Un primer paso para determinarlo analíticamente es considerar la expresión de  $F(t, h_i)$  y determinar experimentalmente el tiempo de nucleación de  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ , a partir de las observaciones de la microestructura a lo largo de la superficie. La gráfica 3.4 muestra la simulación de los perfiles de evolución de la concentración en la superficie considerando los siguientes períodos de nucleación: 5 s (curva 1), 25 s (curva 2) y 180s (curva 3), donde se alcanza una precipitación a lo largo de  $X$ . El valor de  $h_i$  puede ser obtenido de la intersección de la curva  $C_s / C_{eq}$  con el valor de concentración umbral  $C_s^{cr}$  (línea punteada).

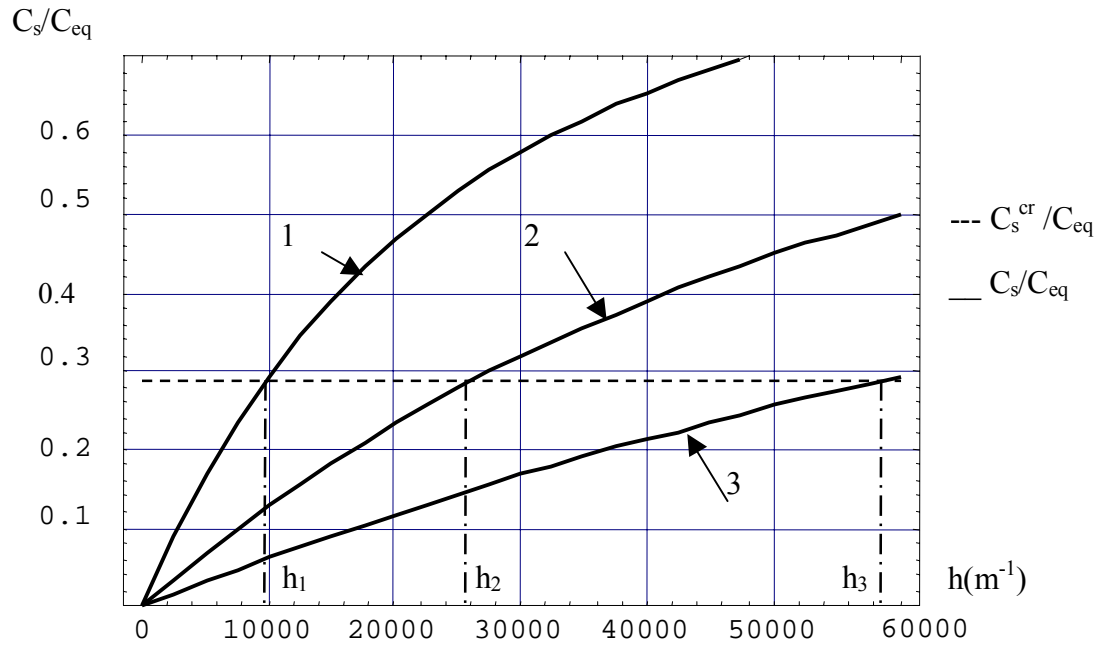


Fig. 3.4. Gráfico  $C_s/C_{eq}$  vs parámetro de reacción cinética  $h$ , para períodos de nucleación de 5 s (curva 1), 25 s.(curva 2), 180 s.(curva 3).

Con los datos experimentales, se realiza la simulación para el perfil de la concentración de nitrógeno en la superficie.

De este modo, los parámetros de reacción  $h_1, h_2, h_3$  que corresponden a los períodos cortos de tratamiento de 5s (curva 1), 25s (curva 2) y 180s (curva 3) respectivamente, son obtenidos y correlacionados a las posiciones  $X_1, X_2, X_3$  donde se alcanza la nucleación. Los valores determinados para el parámetro  $h_i$ , contenido en la ecuación (2.7), son:  $t=5$  s,  $h_1=9950$   $m^{-1}$ ;  $t=25$  s,  $h_2=26\ 000$   $m^{-1}$ ;  $t=180$  s,  $h_3=58400$   $m^{-1}$ .

La gráfica presentada en la figura 3.5 indica la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie para las posiciones  $X_1, X_2$  y  $X_3$ . Los períodos de nucleación asociados a estas posiciones se encuentran representados por la curva 1 (5 s), curva 2 (25 s) y curva 3 (180 s) respectivamente.

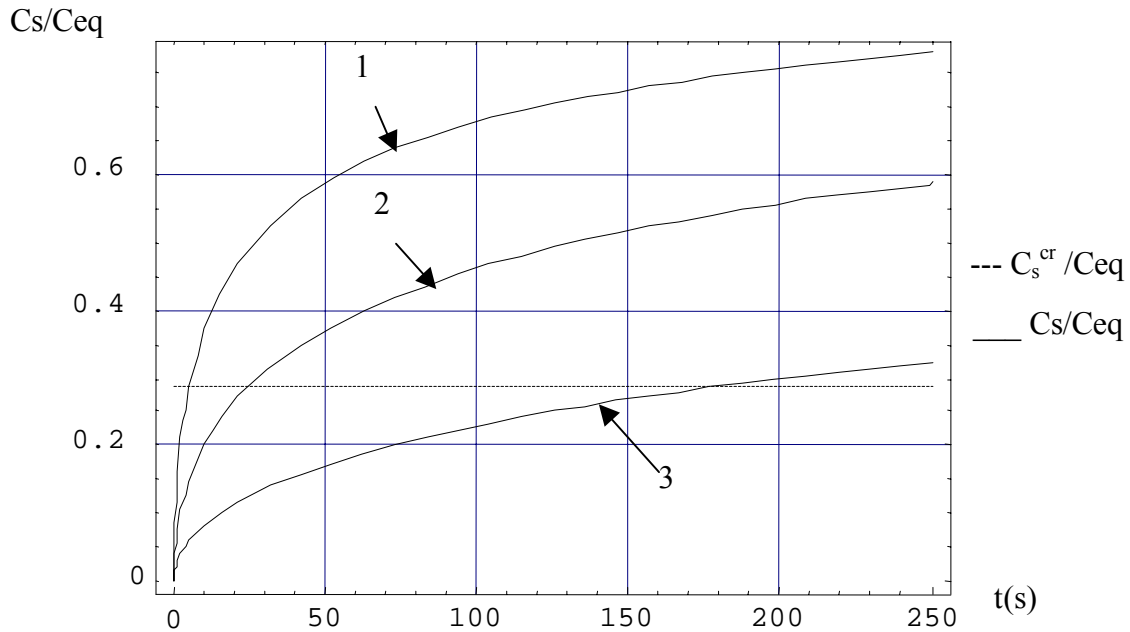


Fig. 3.5. Las curvas 1, 2 y 3 corresponden a la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie para las posiciones  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  respectivamente

A partir del análisis de la concentración de nitrógeno en la superficie obtenida a partir de la teoría de difusión durante períodos cortos de tratamiento y, con base en las figuras 3.4 y 3.5, se concluye que la nucleación de la fase  $\gamma'- $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$  se realiza prácticamente en forma inmediata, lo cual indica una rápida evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie y a su sobresaturación. Los valores de  $h_i$  obtenidos en la técnica de postdescarga representan valores más grandes en comparación con los obtenidos en nitruración convencional por gas amonio y esto se traduce en una cinética de reacción mucho más rápida [3].$

A partir de las observaciones experimentales es posible proponer en forma cuantitativa que la concentración de nitrógeno en la superficie es proporcional a  $1/X$  como se muestra en la Fig. 3.6. El trazo de la línea punteada indica la aproximación de esta proporción.

La figura 3.6 representa la variación de  $h_1, h_2, h_3$  en relación a  $1/X$ . Además, se observa que el parámetro de reacción se incrementa conforme a  $1/X$ . Esto conduce a formular que, una mayor densidad de nitrógeno atómico en la zona de entrada **I** del reactor conduce a una cinética de reacción mayor respecto a la zona de salida **O**, y por ende, la concentración de N en la superficie evoluciona en forma más rápida en la zona de entrada de las especies. Por consecuencia se tiene que  $1/X \sim [N]$ .

De lo anterior, y conforme a la secuencia de micrografías presentadas en la Fig. 3.2 (1-3), la superficie de la muestra referida en la zona de entrada (a) ha alcanzado rápidamente el valor de concentración en que precipita la fase  $\gamma'- $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ , de manera que la disminución en la densidad de nitrógeno atómico hacia la zona de salida **O** se denota como una microestructura con una densidad menor de nitruros y de menor espesor, respecto a los observados en la superficie de salida (d).$

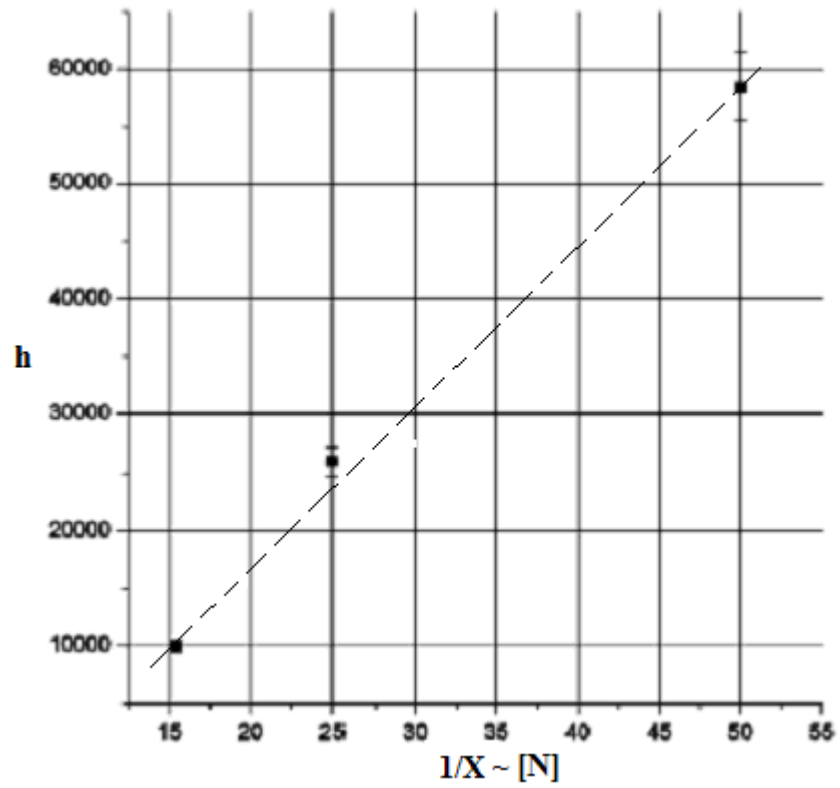


Fig. 3.6. Gráfico de la estimación cuantitativa de la tendencia de cambio de  $h$  en función de la distancia recorrida y de la concentración.  $h(\text{m}^{-1})$  vs  $1/X(\text{m}^{-1})$ .



### 3.7 Conclusiones

A través de este estudio y de las observaciones microestructurales de experimentos de nitruración, se correlacionó el modelo de concentración en la superficie (referido en la ecuación 2.7) a la densidad de especies neutras activas en la longitud del reactor (referido en la ecuación 3.5), de manera que a partir del periodo de nucleación de nitruros  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>, en una posición determinada se predice la evolución de la concentración de N en la superficie de la muestra.

Por otro lado también se estudiaron los estados de formación temprana de nitruros  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> y su evolución en relación con una posición determinada a lo largo del reactor. El estudio estuvo enfocado en el análisis de las superficies de las probetas rectangulares, las cuales fueron nitruradas durante períodos cortos. Mediante el análisis por microscopía óptica de las muestras nitruradas, se observó un cambio en la densidad y precipitación de nitruros a lo largo de las mismas. Auxiliados por la técnica de difracción de rayos X se pudieron identificar las fases en la microestructura formada en la superficie.

En los experimentos realizados se observa una rápida nucleación de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>, lo cual confirma una rápida cinética de reacción del proceso. A través del modelo de concentración en la superficie se determinó su evolución, la cual se correlacionó según la posición a lo largo del reactor.

Las pruebas realizadas confirman que existe un periodo de nucleación para una posición determinada de la muestra y cuya evolución depende de la densidad de nitrógeno atómico en la superficie. Esto confirma que el tiempo de residencia de las especies determina la densidad de nitrógeno atómico a lo largo del reactor conforme a lo establecido por Falk et al. [5].

En cuanto a la reactividad del flujo en la postdescarga, se concluye que ésta depende de la concentración de nitrógeno atómico y su variación en la longitud del reactor determina la cinética de reacción en una posición  $X$ . De este modo, la evolución de la microestructura en la superficie de la muestra se observa que tiene una dependencia de la distancia desde el punto donde se genera la descarga de especies nitrurantes, a lo largo de  $X$ .

## **CAPÍTULO 4 SIMULACIÓN MATEMÁTICA DEL CRECIMIENTO DE CAPAS E IDENTIFICACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DURANTE EL PROCESO DE NITRURACIÓN POSTDESCARGA**

### **4.1 Introducción**

Hasta ahora se estudió la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie durante el proceso de nitruración postdescarga microondas que da lugar a la precipitación de nitruros en estados iniciales en una matriz ferrítica. Si bien este proceso es trascendente desde el punto de vista de la transferencia de masa del medio hacia el sólido debido a la generación de especies neutras excitadas o disociadas [4, 36, 37, 38], resulta de igual relevancia el estudio de la formación de las capas compactas y su cinética de crecimiento, abordando dicho proceso con el mismo enfoque difusor.

La mayor parte de los modelos matemáticos hasta ahora desarrollados consideran como constante la concentración de nitrógeno en la superficie del sustrato durante todo el proceso de nitruración convencional [6, 7, 10, 21, 27, 38, 39]. Así como, el espesor de la capa formada se asume como cero al inicio del tratamiento.

Se ha observado en estudios anteriores, que existe una etapa inicial que precede a la formación de las capas compactas y que debe ser considerada para el estudio de una simulación matemática más precisa. En el caso particular de la nitruración en postdescarga, la evolución de la concentración en la superficie se incrementa rápidamente debido a la producción de nitrógeno atómico [4]. La producción de nitrógeno atómico en la postdescarga incrementa significativamente la transferencia de masa hacia el sólido, a diferencia de otros procesos donde la reacción es muy lenta. Tal es el caso de la nitruración por gas amoníaco, proceso donde la difusión toma lugar debido a un balance termoquímico entre la mezcla gaseosa y el sólido; por ende, la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie depende del potencial de nitruración [10, 27, 38].

Se ha mencionado que el control y la automatización de los procesos de nitruración requieren, tanto de la identificación de la concentración en la superficie como de la cinética de crecimiento

de las capas concomitantes. Igualmente, es necesario señalar que el entendimiento e interpretación de los mecanismos de transporte de masa en el sólido requiere de la validación de los coeficientes de difusión mediante métodos experimentales. Durante la estimación numérica de los coeficientes de difusión se asume desde el inicio que el grosor de las capas crece siguiendo un régimen parabólico; sin embargo, cabe mencionar que el nitrógeno en solución sólida asume diferentes formas y precipita diferentes fases. En el caso en que la concentración en la superficie se desarrollara en forma lenta, no sería posible, desde el punto de vista matemático, considerar el régimen parabólico durante los estados iniciales de la nitruración, lo que limitaría la precisión del cálculo de los coeficientes de difusión [10, 27, 29, 40].

Con base en los resultados obtenidos de la nitruración en hierro mediante una atmósfera rica en nitrógeno atómico producida en postdescarga, el presente análisis considera un modelo unidimensional de crecimiento de capas y estudia el problema inverso de la identificación de los coeficientes de difusión en cada una de las fases, asumiendo que las capas se cuasi-estabilizan después de un cierto período de tratamiento. Tal consideración ha sido justificada desde un punto de vista experimental y también tomando en cuenta el perfil parabólico del crecimiento capas.

Durante el desarrollo del proyecto ha sido necesario realizar algunos experimentos en muestras de hierro tratadas en postdescarga, con el fin de obtener una estimación precisa de los coeficientes de difusión y así poder realizar una propuesta para su identificación a partir del problema inverso.

## 4.2 Antecedentes

Se han desarrollado diversas formulaciones matemáticas que pretenden describir los procesos que tienen lugar durante la formación de capas compactas en medios semi-infinitos. En este sentido, el presente estudio está estructurado en tres grandes bloques. En primer término se presentan, en forma breve, los fundamentos y la teoría clásica que rigen al fenómeno de difusión, exponiendo en forma clara el significado físico caracterizado por los modelos matemáticos ya existentes y la implicación de estos en los conceptos aplicados a la difusión en un sólido cristalino. Se abordarán con mayor detalle los fundamentos de las ecuaciones diferenciales que rigen los fenómenos de difusión en un medio isotrópico (que tiene las mismas propiedades en cualquier dirección) y que se encuentran gobernados por las leyes de Fick. Se profundizará en la descripción del coeficiente de difusión y su importancia en el estudio de la ciencia de los materiales, en consecuencia presentaremos las leyes de Fick desarrolladas para algunas simetrías espaciales.

En segundo término se abordará la aplicación de la teoría de Fick a la solución de problemas con frontera móvil; presentando conceptos básicos y ejemplos desarrollados al respecto y la formulación matemática directa que lleva a obtener algunas soluciones analíticas en forma explícita. Igualmente se planteará la idea general en la formulación del problema inverso.

Finalmente se presentará el modelo matemático desarrollado y la formulación matemática del problema inverso que nos conducirá a obtener una solución analítica aproximada. Con los datos experimentales obtenidos se realizarán estimaciones de los coeficientes de difusión para cada una de las capas desarrolladas. Los experimentos numéricos realizados también aportarán información relevante para el estudio estadístico de las soluciones obtenidas para los coeficientes de difusión mediante el problema inverso. Los resultados que se obtengan serán determinantes

para establecer la viabilidad de la aplicación de la solución al estudio de problemas con frontera móvil.

### 4.3 Difusión y flujo en un medio isotrópico

La isotropía es una característica de los materiales que poseen las mismas propiedades en cualquier dirección que se observe, de manera que el estudio de la difusión a través de un medio como éste da lugar a una formulación matemática simple para representar el flujo másico en el sólido.

Las leyes de difusión que gobiernan el flujo de materia en un sólido se encuentran representadas a través de ecuaciones que relacionan el flujo másico con el gradiente de concentración, el cuál es responsable de la transferencia de masa en el sólido.

A manera de obtener una ecuación que rijan el flujo de materia en un medio continuo, se postuló entonces que éste sea proporcional al gradiente de concentración en la componente del flujo:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Esta ecuación es una representación en la forma más simple del flujo unidireccional. La difusión dentro de un sólido implica que el flujo se presenta a lo largo de todas sus dimensiones, de manera que la representación general de la ecuación de Fick puede ser formulada en términos de sus componentes vectoriales. El flujo de materia  $\mathbf{J}(x, y, z)$  es una cantidad vectorial en el sistema de coordenadas espaciales,  $i = 1, 2, 3$ , donde  $i$  es designada como la dimensionalidad del espacio de difusión. En el sistema de coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$ , cuyos vectores unitarios son  $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ , el flujo másico es descrito como una suma vectorial:

$$\mathbf{J}(x, y, z) = J_x \mathbf{e}_x + J_y \mathbf{e}_y + J_z \mathbf{e}_z$$

Las magnitudes individuales de los flujos de la ecuación (2) se encuentran expresadas a través de la ecuación de Fick en la forma siguiente:

$$J_x = -D_x \frac{\partial C}{\partial x} \qquad J_y = -D_y \frac{\partial C}{\partial y} \qquad J_z = -D_z \frac{\partial C}{\partial z}$$

Donde  $D$  denota el coeficiente de difusión (también llamada interdifusividad) y  $C$  es la concentración en la dirección de la componente en cuestión.

Las derivadas parciales en la expresión anterior corresponden a las componentes del gradiente de concentración en su forma vectorial el cual queda expresado como:

$$\nabla C(x, y, z, t) \equiv \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) \mathbf{e}_x + \left(\frac{\partial C}{\partial y}\right) \mathbf{e}_y + \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right) \mathbf{e}_z$$

de manera que la 1ª ley de Fick puede ser expresada en su forma vectorial según:

$$\mathbf{J} = - D \nabla C$$

Aquí el vector de flujo representa una cantidad física independiente del sistema de coordenadas, el cuál está dirigido en forma paralela, pero opuesta al vector del gradiente de concentración, y cuya magnitud de acuerdo a la 1ª ley de Fick es proporcional a  $\nabla C$ .

Desde el punto de vista práctico puede resultar difícil medir tanto el vector de flujo  $\mathbf{J}$  como el campo del perfil de concentración  $C$  en forma simultánea. Es necesario contar con restricciones adicionales para dar solución a la 1ª ley de Fick, y así, determinar la respuesta del sistema en el tiempo, variando el gradiente de concentración.

#### 4.3.1 Correlación de Arrhenius

Comúnmente los coeficientes de difusión a presión constante están relacionados con la temperatura a través de la ecuación de tipo Arrhenius para un proceso linealmente activado:

$$D = D_0 e^{-Q/R_g T}$$

Aquí  $Q$  denota la energía de activación molar para la difusión,  $R_g$  es la constante universal de los gases y el coeficiente  $D_0$  es el factor de frecuencia, el cual contiene las unidades de la difusividad [ $cm^2 / s$ ]. El término  $Q[cal / mol] / R_g[cal / mol \cdot K] \cdot T[K]$  resulta ser adimensional.  $D_0$  y  $Q$  varían con la composición, pero son independientes de la temperatura. Si se desea determinar  $D_0$  y la energía de activación  $Q$  es posible hacerlo experimentalmente graficando  $\ln D$  vs  $1/T$ .

La pendiente de dicha gráfica da por resultado

$$\frac{d \ln D}{d(1/T)} = -\frac{Q}{R}$$

donde  $D_0$  está dado por la intersección con  $1/T=0$ .

#### 4.4 Deducción de las ecuaciones de Fick para la difusión intersticial

Una manera formal de describir el comportamiento de la transferencia de masa en condiciones de estado estacionario y estado transitorio, es con las leyes de Fick (1ª y 2ª) llevadas a un nivel fenomenológico a nivel intersticial [41,42]. Esto es mediante la consideración de la difusión en fases cristalinas.

Para las fases cristalinas se aplica el mecanismo de ocupación, asumiendo que la difusión ocurre por el salto de átomos de nitrógeno hacia los sitios intersticiales vacantes de la celda si hay orden en la estructura. Este fenómeno puede ser explicado de la siguiente manera: las estructuras  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  y  $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  tienen una subred ordenada. La primera corresponde a un orden de corto alcance, la segunda a un orden a largo alcance. Lo anterior implica que el nitrógeno solo migra por algunos sitios de la red. En las fases  $\alpha\text{-Fe}$  y  $\gamma$  la ocupación es aleatoria. Estas características imponen atributos a los coeficientes de difusión.

Este planteamiento será de utilidad para definir la difusividad del nitrógeno en una matriz  $\varphi$ , a través de los coeficientes de auto-difusión, intrínseco, y efectivo, los cuales han sido calculados a partir de estudios experimentales y de relaciones empíricas derivadas de la relación de Arrhenius [8,21,27,43].

El flujo difusional del nitrógeno, a través de los sitios vacantes intersticiales puede ser expresado en términos de los potenciales químicos de los átomos de nitrógeno y de los sitios vacantes  $\nabla\mu_N^{(\varphi)}$  y  $\nabla\mu_{va}^{(\varphi)}$ , respectivamente [44]:

$$\mathcal{J}_N^{(\varphi)} = -c_N^{(\varphi)} y_{va}^{(\varphi)} M_{Nva}^{(\varphi)} (\nabla\mu_N^{(\varphi)} - \nabla\mu_{va}^{(\varphi)}) \quad (4.4.1)$$

$c_N^{(\varphi)}$  es la concentración de nitrógeno en la matriz  $\varphi$ ,  $y_{va}$  es la fracción de sitios vacantes en una subcelda donde N se disuelve, y  $M_{Nva}^{(\varphi)}$  es el parámetro de movilidad que rige el intercambio de nitrógeno si existe un sitio vacante adyacente a este átomo, Considerando que en la red el número de vacancias tiende al equilibrio  $\nabla\mu_{va} = 0$ , entonces la ecuación (4.4.1) se reescribe como:

$$\mathcal{J}_N^{(\varphi)} = -c_N^{(\varphi)} y_{va}^{(\varphi)} M_{Nva}^{(\varphi)} (\nabla\mu_N^{(\varphi)}) \quad (4.4.2)$$

Ahora bien, introduciendo el coeficiente de Onsager [45,46] definido con la siguiente expresión  $L_N^{(\varphi)} = y_{va} M_{Nva}^{(\varphi)} c_N^{(\varphi)}$ , se obtiene:

$$\mathcal{J}_N^{(\varphi)} = -L_N^{(\varphi)} \nabla\mu_N^{(\varphi)} \quad (4.4.3)$$

El potencial químico es relacionado a la concentración con la siguiente expresión:

$$\mu_N^{(\varphi)} = \mu_N^0 + RT\gamma_N^{(\varphi)}c_N^{(\varphi)} \quad (4.4.4)$$

donde  $\gamma_N^{(\varphi)}$  el coeficiente de actividad, se define a través de  $a_N^{(\varphi)} = \gamma_N^{(\varphi)}c_N^{(\varphi)}$

De este modo, el gradiente de concentración  $\nabla c$  es relacionado al potencial químico  $\nabla \mu$ , convirtiendo el potencial químico a concentración, para obtener una expresión general de la 1ª ley de Fick. Esto es, mediante la derivada parcial del potencial químico (que depende de la concentración de N) respecto a la variable espacial  $x$ . El caso de flujo unidimensional se obtiene a partir de la expresión (4.4.4):

$$\frac{\partial \mu_N^{(\varphi)}(c_N^{(\varphi)})}{\partial x} = \frac{RT}{c_N^{(\varphi)}} \cdot \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_N^{(\varphi)}}{\partial \ln c_N^{(\varphi)}} \right) \cdot \frac{\partial c_N^{(\varphi)}}{\partial x} \quad (4.4.5)$$

mediante la expresión anterior y (4.4.3) el flujo de nitrógeno se representa en la siguiente forma:

$$\mathcal{J} = -L_N^{(\varphi)} \frac{RT}{c_N^{(\varphi)}} \cdot \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_N^{(\varphi)}}{\partial \ln c_N^{(\varphi)}} \right) \cdot \frac{\partial c_N^{(\varphi)}}{\partial x} \quad (4.4.6)$$

el término  $L_N^{(\varphi)} \frac{RT}{c_N^{(\varphi)}}$  se define como el **coeficiente de auto-difusión** con la relación de Einstein:

$$D_N^{(\varphi)*} = L_N^{(\varphi)} \frac{RT}{c_N^{(\varphi)}} \quad (4.4.7)$$

introduciendo la definición del factor térmico [21,41] expresada en la siguiente forma

$$\phi_N^{(\varphi)} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_N^{(\varphi)}}{\partial \ln c_N^{(\varphi)}} \quad (4.4.8)$$

y sustituyendo las ecuaciones (4.4.5) y (4.4.7) en la ecuación (4.4.3) se obtiene la siguiente expresión para describir el flujo de nitrógeno en la fase  $\varphi$

$$\mathcal{J}_N^\varphi \Big|_x = -D_N^{(\varphi)*} \phi^{(\varphi)} \frac{\partial c_N^{(\varphi)}}{\partial x} \quad (4.4.9)$$

el producto  $D_N^{(\varphi)*} \phi^{(\varphi)}$  se define como el **coeficiente de difusión intrínseco**  $\tilde{D}_N^{(\varphi)}$ , que se encuentra referenciado a la celda. En cualquier caso, este coeficiente se considera como la difusividad química en el marco de un número fijo de celdas.



## **4.5. Problemas de fronteras móviles**

### **4.5.1 Problemas matemáticos relacionados con los procesos de difusión**

El estudio cualitativo y cuantitativo de los procesos de difusión que representan la nitruración en postdescarga a través de problemas de contorno tiene dos vertientes. La primera de ellas está ligada al modelado matemático del proceso mediante un problema de contorno para la ecuación de difusión y la búsqueda de su solución. En este contexto, se pretende obtener la descripción de la evolución de la concentración en el tiempo, medida desde la superficie hacia el interior de la muestra. La naturaleza del proceso de nitruración implica la formación de capas (regiones con una variación continua de la concentración del nitrógeno) divididas por interfases, donde se genera un salto brusco de la concentración del nitrógeno. También se desea caracterizar las interfases y su evolución. Todo lo anterior se puede lograr mediante el estudio de problemas de contorno (problemas directos) con fronteras móviles.

La segunda vertiente está relacionada con el proceso inverso, es decir, la determinación de los elementos que describen el proceso (coeficientes de difusión, condiciones de frontera o iniciales y otros) a partir de mediciones de la concentración del nitrógeno, información adicional y conocimiento del problema directo correspondiente. En este epígrafe se ilustra brevemente el tipo de resultados y estrategias consideradas en cada tipo de problemas enunciados.

### **4.5.2 Problemas directos de fronteras móviles**

Los problemas donde la solución de una ecuación diferencial debe satisfacer ciertas condiciones en la frontera de un dominio específico, se denominan problemas de contorno. En ocasiones, la frontera de tal dominio no se conoce a priori y debe ser determinada como parte de la solución [47].

El término “problema de frontera libre” se utiliza generalmente para nombrar problemas de tipo estacionario, donde la frontera es también estacionaria, mientras que la nomenclatura de “problema de frontera móvil” frecuentemente se asocia con problemas dependientes del tiempo, donde la frontera debe determinarse como función del tiempo, el espacio y quizás algún otro parámetro. Algunos autores denominan problemas de frontera libre a ambas clases de problemas. En cualquier caso, se necesitan dos condiciones sobre la frontera libre o móvil: una condición para determinar la misma frontera y otra para hallar la solución de la ecuación diferencial. En la presente tesis, la simulación matemática del proceso de nitruración se realiza tomando como modelo un problema de fronteras móviles.

Un ejemplo ilustrativo de tal tipo de problemas se presenta cuando la difusión tiene lugar en un medio semi-infinito y la concentración en la superficie se mantiene constante, bajo la suposición de difusión plana unidimensional, coeficientes de difusión que no varían con la concentración del nitrógeno y temperatura constante. Se asume que el coeficiente de difusión es diferente en cada fase, pero constante en cada una de ellas. Un modelo matemático es el siguiente:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \quad , \quad 0 < x < X(t) \quad , \quad t > 0 \quad (4.5.1)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad , \quad X(t) < x \quad , \quad t > 0 \quad (4.5.2)$$

con condiciones iniciales:

$$C_2(x,0) = C_0 \quad (4.5.3)$$

$$X(0) = 0 \quad (4.5.4)$$

condiciones de frontera:

$$C_1(0,t) = C_s \quad (4.5.5)$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} C_2(x,t) = C_0 \quad (4.5.6)$$

y condiciones de interfase:

$$C_1(x,t) \Big|_{x=X^-(t)} = C_2(x,t) \Big|_{x=X^+(t)} = C_X \quad (4.5.7)$$

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} \Big|_{x=X^-(t)} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=X^+(t)} \quad (4.5.8)$$

La ecuación (4.5.7) indica que las concentraciones  $C_1(x,t)$ ,  $C_2(x,t)$  son las mismas en la interfase. La ecuación (4.5.8) es conocida como condición de Stefan y expresa que la cantidad de masa de la sustancia difundida se conserva en la interfase. La profundidad de la interfase se representa como  $X(t)$  y es una función del tiempo

$$x = X^-(t) \equiv \lim_{x \rightarrow X(t), x < X(t)} x \quad , \quad x = X^+(t) \equiv \lim_{x \rightarrow X(t), x > X(t)} x \quad (4.5.9)$$

Diferentes científicos en el siglo XIX estudiaron problemas de fronteras móviles análogos al proceso seguido en las ecuaciones (4.5.1) a (4.5.8). En particular, J. Stefan publicó, entre 1889 y 1889, varios artículos trascendentales referidos al estudio de aplicaciones que involucraban cambios de fase e interfases móviles en problemas de conducción del calor. Como resultado, este tipo de tareas comenzaron a denominarse genéricamente *problemas de Stefan*. Así, la ecuación (4.5.8), que describe la condición de balance dinámico de la masa en la interfase y condiciones similares para el balance dinámico de la energía, son conocidas como condiciones de tipo Stefan.

La solución de J. Stefan para los problemas de frontera móvil se basa en una metodología propuesta por F. Neumann a principios de la década de 1860. La idea tras el método de Neumann es la selección de soluciones que satisfagan condiciones iniciales y de frontera del problema y su

empleo en la determinación de la interfase mediante las condiciones sobre la misma, para finalmente construir la solución del problema.

Para el modelo planteado en las ecuaciones (4.5.1) a (4.5.8), las concentraciones son de la forma:

$$C_1 = C_s + A \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}$$

$$C_2 = C_0 + B \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}$$

donde

$$\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi, \quad \operatorname{erfc}(x) \equiv 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi$$

son las funciones *error* y *error complemento* respectivamente. Además,  $X(t) = k t^{1/2}$  y  $k, A, B$  se obtienen a partir de los datos del problema. En particular  $k$  se obtiene a partir de una ecuación trascendente que debe ser resuelta de manera numérica.

Las condiciones de Stefan pueden sufrir variaciones (por ejemplo, salto de las concentraciones en la interfase) y el problema en cuestión puede presentar otras características (diferentes condiciones de frontera, regiones acotadas, varias dimensiones espaciales y otras). En consecuencia, la situación se vuelve más compleja y la metodología de Neumann ya no funciona; por tal, la solución de problemas de fronteras móviles tiene una variedad de estrategias.

Una de estas estrategias es el método de la integral de balance de calor [48]. Este método consiste en buscar una solución analítica aproximada del problema de frontera móvil, considerando la siguiente metodología:

- Suponer una forma particular de la dependencia de la concentración respecto a la variable espacial, consistente con las condiciones de frontera, por ejemplo una relación polinomial.
- Integrar la ecuación de difusión respecto a la variable espacial en un intervalo apropiado y sustituir el perfil de concentración asumido para obtener una integral de balance. La ecuación entonces se supone satisfecha en promedio.
- Resolver la ecuación integral correspondiente para obtener el movimiento de la interfase y luego el perfil de concentración en función del tiempo y la variable espacial.

### **4.5.3 Problemas inversos**

Otro enfoque en el estudio de los modelos matemáticos del tipo problema de contorno se presenta en el planteamiento del *problema inverso*. Éste tiene como objetivo regresar a la situación inicial del problema y recuperar la información sobre el mismo (coeficientes, condiciones iniciales o de frontera, fuentes y otros), a partir de su solución e información adicional sobre el problema directo [49], como fue mencionado. En un problema inverso el objetivo es determinar la causa de un efecto deseado u observado.

Un ejemplo ilustrativo es la determinación de los coeficientes de difusión del perfil de concentración en cada fase a partir de las mediciones de concentración a diferentes profundidades

en el mismo instante de tiempo, o la concentración a una profundidad dada durante un cierto intervalo de tiempo.

El estudio de los problemas inversos es más reciente y se cuenta con menos información. En el estudio de problemas directos e inversos existen cuestiones importantes ligadas tanto al estudio cuantitativo como cualitativo de sus soluciones. Si el problema en cuestión (directo o inverso) está bien planteado (correctamente o propiamente planteado), en el sentido utilizado por Hadamard, las siguientes condiciones se plantean para el mismo:

- Debe existir la solución para todos los datos admisibles
- Debe ser única la solución para todos los datos admisibles
- La solución en cuestión debe depender continuamente de los datos

Si alguna de las anteriores condiciones no se cumple, decimos que el problema está mal planteado (incorrectamente o impropriamente planteado). La importancia de tener respuestas a estas interrogantes es crucial desde el punto de vista teórico y aplicado.

Los problemas inversos generalmente son incorrectamente planteados, lo que añade una dificultad adicional a su estudio y desafortunadamente existen pocos resultados. En un problema inverso mal planteado la mayor parte de las veces no se podrá construir una aproximación de la solución, pero se podrán construir aproximaciones de cuasi-soluciones, es decir, elementos que se acercan lo más posible dentro de un cierto conjunto a lo que debiera ser la solución. Una estrategia importante en el estudio de los problemas inversos mal planteados es la *regularización* del problema, esto es, la aproximación del problema mal planteado por una sucesión de problemas bien planteados.

En la presente tesis, una posibilidad que se explora para abordar el problema inverso de reconocimiento de los coeficientes de difusión, es la construcción de un algoritmo numéricamente estable de identificación de coeficientes, mediante un funcional que mida el error entre los datos de la concentración obtenidos teóricamente (a partir de una expresión aproximada de la solución) y los datos experimentales. Se plantea entonces la tarea de minimizar tal funcional de desviación con respecto a los valores desconocidos de los coeficientes de difusión con restricciones de cotas y estudiar las condiciones de planteamiento correcto cuando se consideran datos experimentales con error.

## 4.6 Objetivos, alcances y consideraciones del modelado matemático

### 4.6.1 Objetivos

Proponer una solución analítica aproximada como una alternativa a las soluciones tradicionales para el estudio del desplazamiento de las interfaces.

Determinar los coeficientes de difusión efectivos y el perfil de concentración desarrollado durante el tratamiento del hierro mediante la utilización del proceso de nitruración en postdescarga microondas, para una caracterización más precisa y un mejor control del mismo.

### 4.6.2 Alcances y consideraciones

El modelo de crecimiento de capas se formula en dos partes; la primera considera la modelación matemática en que la concentración en la superficie alcanza el equilibrio en un cierto tiempo  $t_0$ ; Las consideraciones y alcances particulares del modelo fueron presentados en la sección 2.2.1. La segunda parte formula un modelo de crecimiento de capas compactas concomitantes una vez que la concentración en la superficie ha alcanzado el valor de equilibrio  $C_s$ . Las consideraciones para el desarrollo del modelo se presentan a continuación:

- 1) Se considera que el sustrato es un sólido homogéneo, de manera que quedan excluidos factores metalúrgicos del sólido tales como: tamaño de grano, defectos, segregaciones, etc.
- 2) Una vez que se alcanza la concentración de equilibrio en el tiempo  $t_0$ , se considera el desarrollo de un frente plano de crecimiento de la fase que precipita, el cuál es paralelo a la superficie.
- 3) El crecimiento de las fases en capa compacta se establece en condiciones de equilibrio termodinámico.
- 4) El balance de masas entre las interfaces considera volúmenes específicos iguales
- 5) El transporte de materia propicia el movimiento y el crecimiento de las capas en un frente plano y está gobernado por las leyes de Fick. Se considera flujo unidireccional.
- 6) El frente plano y las interfaces alcanzan un estado de cuasi-estabilización después de un cierto tiempo  $t_{st}$ .
- 7) Los coeficientes de difusión se consideran constantes en cada fase.
- 8) La temperatura se considera la misma en todo el sólido.
- 9) En el caso general, el sólido contiene una concentración inicial de soluto  $C_0$ . Para el caso particular de nitruración en hierro  $C_0 = 0$ .

## 4.7 Procedimiento experimental

Se realizaron una serie de experimentos con el objetivo de desarrollar la precipitación de diferentes capas en el sustrato. Los resultados obtenidos durante la fase experimental fueron utilizados dentro del modelo matemático y algunos datos de concentración, como los límites de solubilidad, fueron obtenidos del diagrama Fe-N.

Durante el desarrollo experimental se nitruraron diferentes muestras de hierro ARMCO (5 mm × 10 mm y 7 mm de espesor. Mn, 880 ppm; C y P 200 ppm; S, 150 ppm ) a una temperatura de 893 K. La nitruración se llevó a cabo en el reactor de nitruración postdescarga microondas mostrado en la figura 1.4.

La secuencia de los experimentos considera la inmersión de la muestra, ubicada a 7 cm de la zona de descarga, en una mezcla de pretratamiento, compuesta por una proporción de gases: 75% vol. de H<sub>2</sub> y 25% vol de Ar, que evita la oxidación. La temperatura de la muestra es controlada en forma independiente por el horno de resistencia tubular, el cual la mantiene constante durante el tratamiento (por encima del punto eutectoide) y se detecta con un termopar tipo K colocado en la región cercana a la muestra.

Una vez alcanzada la temperatura de tratamiento, y que ésta se estabiliza, se procede a ingresar una mezcla rica en nitrógeno para el tratamiento por nitruración, 74% vol. de N<sub>2</sub>, 20% vol. H<sub>2</sub> y 6% vol. Ar, a una presión total de 1200 Pa y considerando a partir de este momento el tiempo de inicio del tratamiento. Una vez finalizado el tiempo del proceso de nitruración, se retira la proporción de N<sub>2</sub> y la muestra permanece inmersa en una atmósfera con la mezcla inicial de gases de pretratamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Las condiciones experimentales fueron obtenidas a partir de una serie de pruebas realizadas, con la finalidad de desarrollar una capa compacta compuesta por las fases  $\gamma'/\gamma/\alpha$  obtenida por encima del punto eutectoide con un potencial de nitruración elevado. El procedimiento para la obtención de la capa multi-fase involucra el análisis y la experimentación exhaustivas del proceso de nitruración en postdescarga para determinar así las condiciones propicias para el desarrollo de estas fases.

De acuerdo al diagrama de fases Fe-N (Fig. 1.1) es posible obtener una composición en un sustrato con multi-capas  $\gamma'/\gamma/\alpha$  (Fig. 4.1) si se alcanza el potencial de nitruración adecuado. La Fig. 1.2 muestra una representación esquemática del trazo de la isoterma para la temperatura de tratamiento. En ella, se muestran los límites de solubilidad que corresponden a los diferentes espesores de capa alcanzados para esta composición. La obtención de los valores de concentración (en porcentaje en peso), que corresponden a las intersecciones de la isoterma con el diagrama de equilibrio Fe-N, se encuentran representados por los límites de solubilidad (puntos A, B, C, D) en el eje X, mientras que la temperatura del tratamiento se representa en el eje Y mediante la isoterma (trazada en línea punteada).

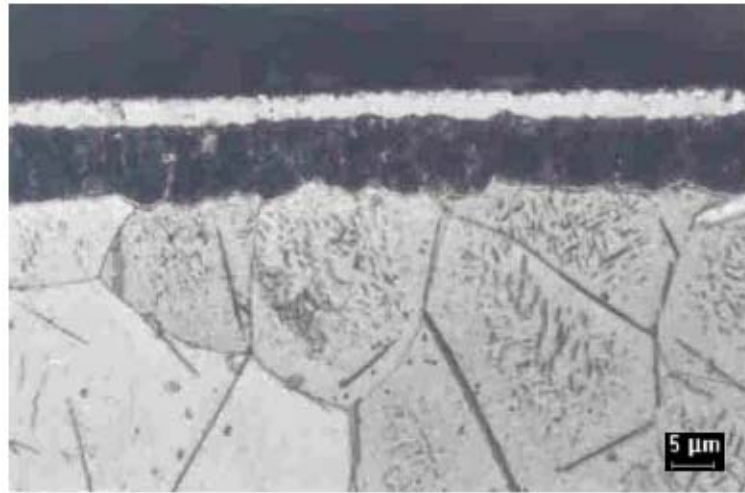


Fig. 4.1 Vista del corte transversal de la muestra nitrurada en postdescarga. Muestra tratada a 893 K durante 120 min.

Dado que el potencial de nitruración es importante para el desarrollo de las fases, es indispensable controlar las variables que intervienen en la generación de especies neutras activas y en el potencial químico del sustrato, tales como: temperatura, presión, composición de la mezcla de gases, tiempo de tratamiento, potencia aplicada potencia reflejada y distancia de la zona de descarga a la muestra. La tabla 4.1 muestra un resumen de las variables que intervienen en el proceso de nitruración y los valores considerados en cada una de éstas para la obtención de las capas  $\gamma'/\gamma/\alpha$  en el sustrato de hierro.

Tabla 4.1. Condiciones operacionales del tratamiento en nitruración postdescarga.

<b>Variables que intervienen en el tratamiento por nitruración en postdescarga microondas</b>	<b>Descripción</b>
Material	Hierro puro (ARMCO)
Temperatura	893 K $T > T_{\text{eutectoide}}$
Duración de ensayos	120 min
Mezcla de pre-tratamiento	80% vol. H <sub>2</sub> +26% vol. Ar
Mezcla de tratamiento	74% vol. N <sub>2</sub> + 20% vol. H <sub>2</sub> +6% vol. Ar
Potencia aplicada	200 W
Potencia reflejada	65 W
Presión total	1200 Pa
Caudal de gases de tratamiento	406 Ncc/min.

## 4.8 Formulación del modelo

Consideremos ahora la formulación del modelo matemático con la cual se pretende describir el crecimiento concomitante de las capas desarrolladas durante el tratamiento de nitruración postdescarga microondas.

El modelo se desarrolla en 5 etapas: en la primera de ellas se considera el caso de la formación de nitruros en etapa temprana, previo a la formación de las capas compactas compuestas por las fases  $\gamma'$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ , donde la concentración en la superficie alcanza el valor de equilibrio  $C_s$  después de un cierto período de tiempo  $t_0$ :

La solución de este problema se plantea mediante la segunda ley de Fick, que considera difusión en el estado transitorio (no estacionario) y que la concentración dentro del volumen de difusión cambia con respecto al tiempo. La ecuación que rige este comportamiento se expresa en la forma siguiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad 0 < x < +\infty, \quad t > 0 \quad (4.8.1)$$

La solución del problema debe además satisfacer las condiciones iniciales y las condiciones de frontera (4.8.2) a (4.8.4) siguientes:

$$C(x,0) = C_0, \quad 0 < x < +\infty \quad (4.8.2)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C(x,t) = C_0, \quad t > 0 \quad (4.8.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial x}(0,t) = \\ \frac{\alpha}{D} [C - C_{eq}]_{x=0}, \quad t > 0 \end{aligned} \quad (4.8.4)$$

donde  $\alpha$  es el parámetro de la reacción cinética,  $D = D_\alpha$  es el coeficiente de difusión de nitrógeno en la matriz ferrítica,  $C_{eq}$  es la concentración de equilibrio en la atmósfera adyacente a la superficie y  $C(x,t)$  representa la concentración de nitrógeno para el tiempo  $t$  y la profundidad  $x$ .

Las condición inicial (4.8.2) considera que el sólido semi-infinito posee una concentración inicial  $C_0$  en el tiempo  $t=0$ ; la condición de frontera (4.8.3) describe la concentración muy lejos de la superficie para todo instante de tiempo; la condición (4.8.4) establece el balance de masas entre la superficie del sólido y el medio.

La solución de la ecuación (4.8.1) se presenta en la siguiente forma:

$$\frac{C - C_{eq}}{C_0 - C_{eq}} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right) + \exp\left(\frac{\lambda}{D}x + \frac{\lambda^2}{D}t\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2(Dt_0)^{1/2}} + \frac{\lambda}{D^{1/2}}t^{1/2}\right)$$



Donde:

$$\operatorname{erf} x \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi, \quad \operatorname{erfc}(x) \equiv 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\pi} \int_x^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi$$

Después de un cierto tiempo  $t_0$  la concentración en la superficie alcanza el valor umbral  $C_s$ , por consiguiente el perfil de concentraciones puede describirse del siguiente modo:

$$\frac{C_s - C_{eq}}{C_0 - C_{eq}} = \exp\left(\frac{\lambda^2}{D} t_0\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\lambda}{D^{1/2}} (t_0)^{1/2}\right)$$

la evolución de la concentración de N en la superficie se muestra en la Fig. 2.11a; la Fig. 2.11b muestra el perfil de concentración de N y la estructura formada en la superficie, una vez alcanzado el equilibrio. Se ha demostrado en el estudio de la sección 2.2, que esta es una consideración importante que debe realizarse dentro del modelado matemático de la cinética de crecimiento de capas, hasta ahora no considerada por diversos autores [2, 7, 10, 11, 20, 21, 22, 29, 38]. En el estudio de la sección 2.2 se mostró de igual forma que existe un periodo de nucleación y crecimiento de los precipitados, previo a la formación de la primera capa compacta. La Fig. 4.2a muestra a manera de esquema esta etapa.

Propongamos ahora:

$$f(x) \equiv C(x, t_0) = C_{eq} + (C_0 - C_{eq}) \operatorname{erf}\left\{\left(\frac{x}{2(Dt_0)^{1/2}}\right) + \exp\left(\frac{\lambda}{D} x + \frac{\lambda^2}{D} t_0\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2(Dt_0)^{1/2}} + \frac{\lambda}{D^{1/2}} (t_0)^{1/2}\right)\right\}$$

donde  $f(x)$  denota el perfil de concentración cuando se inicia el proceso de formación de la capas. La figura 1.2 muestra el proceso evolutivo de la formación de capas.

El perfil de concentración inicial marca el proceso de formación de dos capas compactas, cuyo crecimiento es lento y simultáneo hacia el interior del sustrato. Dentro de la zona de difusión, los coeficientes de difusión toman un valor constante  $D_i, i=1,2,3$ . Entre las zonas adyacentes de cada capa y la zona de difusión existe un salto en la concentración. Esta discontinuidad puede ser explicada por medio del diagrama Fe-N (Fig. 1.1) y la representación esquemática de la Fig. 1.2, cuando a una cierta profundidad coexisten dos fases cuyas concentraciones máximas y mínimas corresponden a los límites de solubilidad en cada fase.

Dado que los coeficientes de difusión son constantes, la concentración en cada una de las capas es una función que decrece con la profundidad. De este modo en cada una de las capas la concentración de nitrógeno alcanza un valor constante mínimo  $C_{\min}^i, i=1,2$ . Para toda  $t > t_0$

definamos  $\xi_i(t)$ ,  $i=1,2$  como la profundidad alcanzada por la capa correspondiente. Así que,  $\xi_i(t)$  es la profundidad donde la concentración alcanza un valor mínimo  $C_{\min}^i$ ,  $i=1,2$ .

De acuerdo al diagrama Fe-N y a los valores experimentales obtenidos del proceso por nitruración en postdescarga se establece experimentalmente que existe un valor de la concentración  $C_{\max}^{i+1} < C_{\min}^i$  y un tiempo  $t = t_i$ , tal que  $f(\xi_i(t_i)) = C_{\max}^{i+1}$ ,  $i=1,2$ . En este punto, se considera que cada capa se encuentra completamente formada en el tiempo  $t = t_i$ , como se muestra en forma esquemática en las figuras 4.2 (b-d).

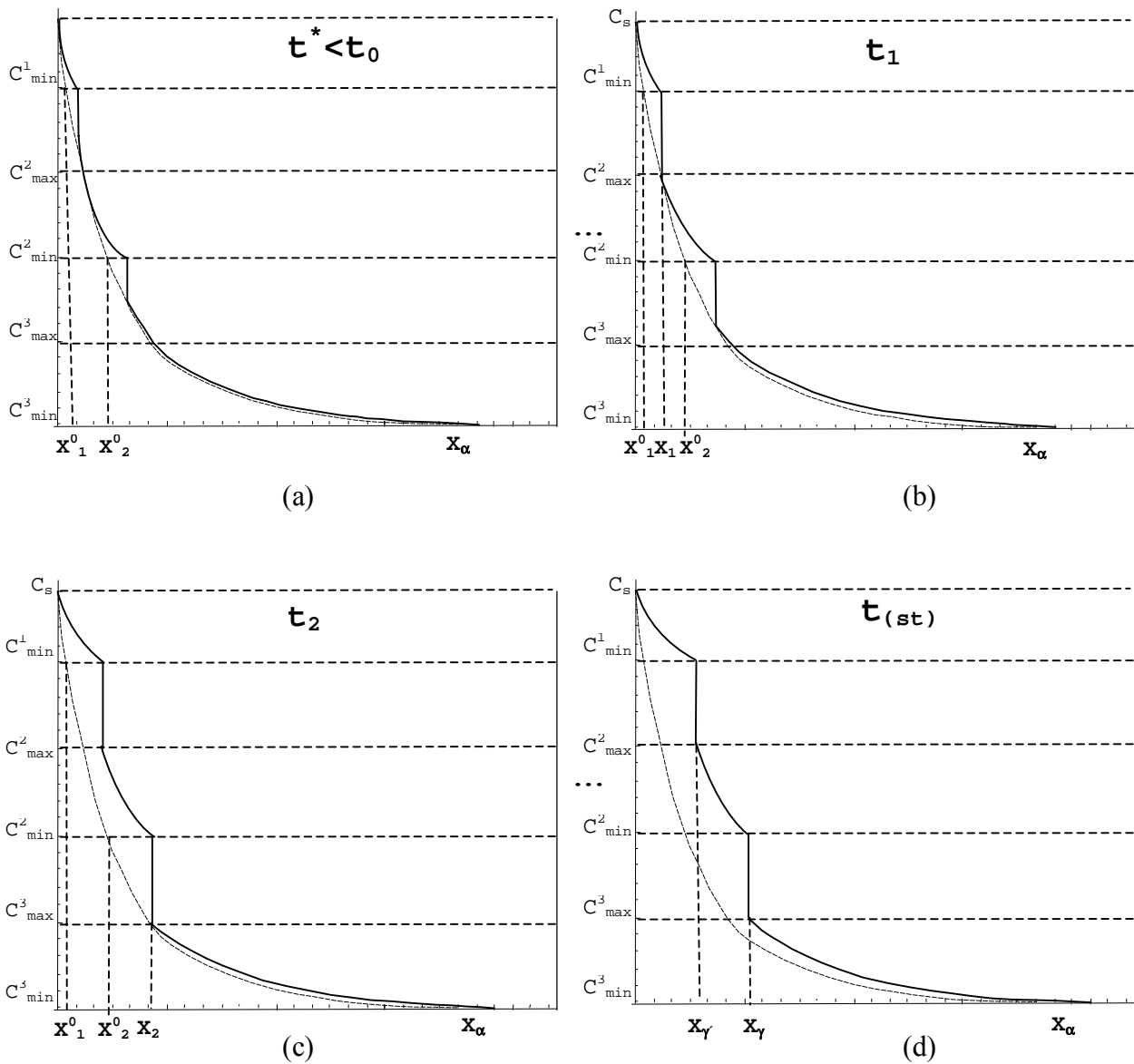


Fig. 4.2 (a-d). Representación esquemática de la concentración de nitrógeno como una función de la profundidad, para el caso de la difusión de nitrógeno en un sustrato de ferrita.

Asumiendo que  $t_1 < t_2$  y para  $t \in [t_0, t_1)$  la concentración tiene un salto con longitud  $C_{\min}^i - f(\xi_i(t))$ ,  $i = 1, 2$ . Del mismo modo, para  $t > t_i$  la longitud del salto en la concentración  $\xi_i(t_i)$  es constante e igual a  $C_{\min}^i - C_{\max}^{i+1}$ ,  $i = 1, 2$ .

Las figuras 4.2 (a-d) representan en forma esquemática los espesores alcanzados por cada capa. En ellas la profundidad se denota como  $x_i = \xi_i(t_i)$ ,  $i = 1, 2$

Una vez que la concentración en la superficie alcanza el valor de equilibrio  $C_s$  con la atmósfera durante el proceso de nitruración postdescarga, el modelo matemático propuesto parte de la consideración de que el perfil inicial de concentración tiene la forma  $f(x)$ . El modelo describe desde el inicio del proceso de nitruración, la formación de las capas y la formación de las interfaces. Esta consideración nos lleva a establecer que la cinética de crecimiento de las capas se lleva a cabo en tres etapas, de acuerdo a los intervalos de tiempo en que se alcanzan los límites de solubilidad máximos y mínimos en cada una de las fases:  $t \in [t_0, t_1)$ ,  $t \in [t_1, t_2)$  y al intervalo final en que las capas están formadas completamente y después se cuasi-estabilizan  $t \in [t_2, +\infty)$ . Donde  $C_i(x, t)$  representa el valor de la concentración de nitrógeno de la  $i$ -ésima capa (o de la zona de difusión) en el tiempo  $t$  a la profundidad  $x$ .

Definiendo el valor  $x_i^0$  como la profundidad, donde  $f(x_i^0) = C_{\min}^i$ ,  $i = 1, 2$ ;  $F_i(t) = \max\{C_{\max}^{i+1}, f(\xi_i(t))\}$ ,  $i = 1, 2$  y  $x_0^0 \equiv 0$ ,  $\xi_0(t) \equiv 0$ .

Una vez hechas estas definiciones, el modelo propuesto tiene la forma siguiente:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}, \quad t > t_0, \quad \xi_{i-1}(t) < x < \xi_i(t), \quad i = 1, 2$$

$$t > t_0, \quad \xi_2(t) < x, \quad i = 3$$

$$C_i(x, t_0) = f(x), \quad x_{i-1}^0 < x < x_i^0, \quad i = 1, 2, \quad x_2^0 < x, \quad i = 3.$$

$$C_i(\xi_{i-0}(t), t) = C_{\min}^i, \quad t > t_0, \quad i = 1, 2,$$

$$C_1(0, t) = C_s, \quad t > t_0,$$

$$C_{i+1}(\xi_{i+0}(t), t) = C_{\max}^{i+1}, \quad t > t_i, \quad i = 1, 2,$$

$$\left(C_{\min}^i - F_i(t)\right) \frac{d\xi_i}{dt} = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}(x, t) \Big|_{x=\xi_{i-0}} +$$

$$D_{i+1} \frac{\partial C_{i+1}}{\partial x}(x, t) \Big|_{x=\xi_{i+0}}, \quad i = 1, 2,$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_3(x, t) = C_0, \quad t > t_0,$$

$$\xi_i(t_0) = x_i^0, \quad i = 1, 2.$$

Nótese que el modelo describe las tres diferentes etapas del proceso, caracterizado por las siguientes consideraciones:

1) Cuando  $t \in [t_0, t_1)$  se tiene que  $F_i(t) = f(\xi_i(t))$ ,  $i = 1, 2$ . En esta etapa, como se muestra en la figura 4.3a, se alcanza el salto en la concentración, establecido por los valores máximo y mínimo en los límites de solubilidad de la fase  $\gamma'$ . La magnitud del salto establecido por estos valores en la interfase  $\gamma'/\gamma$  es  $C_{\min}^1 - C_{\max}^2$ .

2) En el intervalo  $t \in [t_1, t_2)$  se tiene que  $F_1(t) = C_{\max}^2$ ,  $F_2(t) = f(\xi_2(t))$ . Durante esta etapa la interfase  $\gamma'/\gamma$  avanza a la posición  $x_2^0$  en el tiempo  $t_2$ , como se observa en la figura 4.3c, y se alcanza el salto de la concentración mínima de la fase  $\gamma$  hasta la concentración máxima de la fase  $\alpha$ . La magnitud del salto establecido por estos valores de concentración en la interfase  $\gamma/\alpha$  es por consiguiente  $C_{\min}^2 - C_{\max}^3$ .

3) Finalmente, para  $t \geq t_2$  se tiene que  $F_i(t) = C_{\max}^{i+1}$ ,  $i = 1, 2$ . Las capas están completamente formadas, durante este período se alcanza el tiempo de estabilización  $t_{(st)}$  y las interfases  $\gamma'/\gamma$  y  $\gamma/\alpha$  crecen hasta alcanzar los espesores  $x_{\gamma'}$  y  $x_{\gamma}$  respectivamente, como se observa en la figura 4.3d. A partir de este punto la difusión en las interfases se considera nula, una vez dada la cuasi-estabilización de las capas.

Siendo consistentes con la notación utilizada, se define la profundidad como  $\xi_3(t)$ ,  $t > t_0$ , donde:

$$C_3(\xi_3(t), t) = 0.1C_{\max}^3$$

Durante las etapas mencionadas, las dos capas compactas se encuentran formadas completamente, como se muestra en la figura 4.3d. Esta última etapa, previa a la “estabilización” del crecimiento de las capas, corresponde al período en donde las interfases siguen el patrón de comportamiento de problemas de frontera móvil del tipo Stefan.

Para períodos de tiempo considerablemente grandes se puede asumir que el crecimiento de las capas es despreciable, que se justifica a partir de resultados experimentales y en forma analítica, ya que las interfases se desplazan a velocidad proporcional a  $\frac{1}{\sqrt{t}}$ .

Por consiguiente, se establece que el proceso de crecimiento de las capas debe llegar a un estado de cuasi-estabilización, donde la variación de  $\frac{\partial C}{\partial t}$  es muy pequeña.

#### 4.9 Simulación del perfil de concentración en el estado de cuasi-estabilización

Consideremos ahora que el perfil de concentración en el estado de cuasi-estabilización tiene la siguiente forma:

$$C_i(x) = a_i(x - x_i)^{m_i} + b_i(x - x_i) + c_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (4.9.1)$$

donde  $x_i$  es la profundidad a la cuál las capas alcanzan el estado de cuasi-estabilización (de acuerdo a observaciones experimentales),  $m_i$  (valores enteros mayores o iguales a 2),  $a_i, b_i, c_i, i = 1, 2, 3$  son constantes a determinar. Siguiendo la notación usualmente utilizada para las capas, se define:

$$x_1 = x_{\gamma'}, \quad x_2 = x_{\gamma}, \quad x_3 = x_{\alpha} \quad (4.9.2)$$

La expresión (4.9.1) garantiza que los dos últimos términos también satisfacen la ecuación de estado estacionario  $\frac{d^2 C}{dx^2} = 0$ , mientras que el primer término de la ecuación (4.9.1) debe ser tal que  $m_i(m_i - 1)a_i(x - x_i)^{m_i-2}$  sea muy pequeño.

La restricción impuesta por la ecuación de estado estacionario implica, en términos físicos, que el flujo o transferencia de masa entre las interfases (o dentro de las mismas) no cambia respecto a la variable espacial  $x$ , durante la etapa de cuasi-estabilización. La forma de la expresión (4.9.1), se encuentra inspirada en el método de Goodman [29, 48, 50].

De este modo, el problema consiste en determinar las relaciones entre las constantes  $m_i, a_i, b_i, c_i, i = 1, 2, 3$ . Como condición, la concentración de nitrógeno debe decrecer en cada fase y el salto en la concentración y el flujo neto debe ser nulo entre cada una de las interfases. Entonces, los perfiles de concentración para cada una de las fases se pueden expresar con mayor precisión en la forma siguiente:

$$\begin{aligned} C_1(x) &= a_1(x - x_{\gamma'})^m + b_1(x - x_{\gamma'}) + C_{\min}^1 \\ C_2(x) &= a_2(x - x_{\gamma})^n + b_2(x - x_{\gamma}) + C_{\min}^2 \\ C_3(x) &= a_3(x - x_{\alpha})^k. \end{aligned} \quad (4.9.3)$$

debido a que  $C_{\min}^3$  puede ser considerado como nula y que el flujo neto en la tercera interfase también es nulo, por consiguiente  $b_3 = 0$ .

La expresión (4.9.3) garantiza que:

$$C_1(x_\gamma) = C_{\min}^1, C_2(x_\gamma) = C_{\min}^2, C_3(x_\alpha) = 0$$

De manera directa se obtienen las siguientes relaciones para los coeficientes:

$$a_3 = (-1)^k \frac{C_{\max}^3}{(x_\alpha - x_\gamma)^k} \quad b_2 = -k \frac{D_3}{D_2} \frac{C_{\max}^3}{(x_\alpha - x_\gamma)} \quad (4.9.4)$$

$$a_2 = \frac{(-1)^n}{(x_\gamma - x_\gamma)^n} \left( C_{\max}^2 - C_{\min}^2 - k \frac{(x_\gamma - x_\gamma) D_3}{(x_\alpha - x_\gamma) D_2} C_{\max}^3 \right) \quad (4.9.5)$$

$$b_1 = \frac{D_2}{D_1} \left( \frac{(n-1)k}{(x_\alpha - x_\gamma)} \frac{D_3}{D_2} C_{\max}^3 - \frac{n}{(x_\gamma - x_\gamma)} (C_{\max}^2 - C_{\min}^2) \right) \quad (4.9.6)$$

$$a_1 = \frac{(-1)^m}{x_\gamma^m} \left\{ C_s - C_{\min}^1 + x_\gamma \frac{D_2}{D_1} \left[ \frac{(n-1)k}{(x_\alpha - x_\gamma)} \frac{D_3}{D_2} C_{\max}^3 - \frac{n}{(x_\gamma - x_\gamma)} (C_{\max}^2 - C_{\min}^2) \right] \right\} \quad (4.9.7)$$

donde  $m, n$  y  $k$  son enteros mayores o iguales a 2. Durante el desarrollo de los experimentos numéricos realizados, el caso lineal (donde  $m = n = k = 0$ ) también fue considerado.

#### 4.10 El problema inverso y los resultados numéricos

Las funciones polinomiales referidas en (4.9.3), que representan los perfiles de concentración en cada fase, son utilizadas para la determinación de los coeficientes de difusión  $D_i, i = 1, 2, 3$  del problema en el estado cuasi-estacionario. Igualmente, para su identificación, se utilizó un algoritmo de optimización no-lineal para resolver un problema de mínimos cuadrados.

El desarrollo numérico para la identificación de los coeficientes de difusión en el problema inverso requiere de la implementación experimental para determinar algunos valores, tales como la profundidad de las capas y las zonas de difusión, obtenidas cuando las capas se cuasi-estabilizan. También se requiere la utilización de algunos datos experimentales presentados en el diagrama Fe-N, tales como los límites de solubilidad  $C_{\max}^i, C_{\min}^i$  alcanzados en cada una de las fases que precipitan, así como la concentración en la superficie  $C_s$ . Todos estos valores fueron reportados de las referencias o fueron obtenidos en el laboratorio mediante el procedimiento descrito en la sección 4.7.

Los datos experimentales obtenidos para la optimización numérica son:

$$\begin{aligned}
 x_{\gamma'} &= 7 \mu m, & x_{\gamma} &= 17 \mu m, & x_{\alpha} &= 67 \mu m, \\
 C_S &= 19.25, & C_{\min}^1 &= 19, & C_{\max}^2 &= 9.625, & C_{\min}^2 &= 6.5, \\
 & & C_{\max}^3 &= 0.365, & C_{\min}^3 &= 0, \\
 D_1 &= 3.02204 \times 10^{-13}, & 1.0259 \times 10^{-13}, & 7.713003 \times 10^{-13} \text{ m}^2 / s, & (4.9.8) \\
 D_2 &= 1.27401 \times 10^{-14}, & 2.186 \times 10^{-13}, & 3.6958 \times 10^{-13} \text{ m}^2 / s, \\
 D_3 &= 1.83122 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / s
 \end{aligned}$$

A partir de esta información es posible determinar las expresiones teóricas para los perfiles de la concentración en cada capa y zona de difusión, usando los modelos (4.9.3) y las relaciones (4.9.4) a (4.9.7). Es entonces cuando se realiza el proceso de simulación, generando datos artificiales de las expresiones teóricas de los perfiles (agregando errores aleatorios) para evaluar la viabilidad y la sensibilidad de la solución de los problemas inversos. Debido a las dificultades técnicas en la obtención de mediciones reales en las dos primeras capas, se generaron solamente datos de concentración  $\hat{C}_i(y_j)$  en las profundidades  $y_j = 2, 4, 6, 8 \mu m$ , los cuales corresponden a la región dentro de estas dos capas, y también a profundidades  $y_j(\mu m)$ ,  $j = 5, \dots, N$  dentro de la zona de difusión.

Posteriormente, los datos que se generan son utilizados para resolver el problema de mínimos cuadrados en la minimización de la función:

$$\begin{aligned}
 J\left(\frac{D_2}{D_1}, \frac{D_3}{D_2}\right) &= \alpha_1 \left[ C_1(2) - \hat{C}_1(2) \right]^2 + \alpha_2 \left[ C_1(4) - \hat{C}_1(4) \right]^2 + \alpha_3 \left[ C_1(6) - \hat{C}_1(6) \right]^2 + \\
 &\alpha_4 \left[ C_2(8) - \hat{C}_2(8) \right]^2 + \sum_{j=5}^N \left[ C_3(y_j) - \hat{C}_3(y_j) \right]^2
 \end{aligned}$$

donde la función  $J$  representa el error entre los datos analíticos y experimentales de la concentración, mientras que  $\alpha_i$ ,  $i = 1, \dots, 4$ ,  $\alpha_j$ ,  $j = 5, \dots, N$  representan los diferentes pesos en  $J$ , lo cual conduce a la mejora en las estimaciones de  $\frac{D_2}{D_1}$  y  $\frac{D_3}{D_2}$ .

Los resultados de los experimentos numéricos preliminares para el modelo lineal ( $m = n = k = 0$ ) conducen a establecer los siguientes puntos:

- Las estimaciones para los coeficientes  $\frac{D_2}{D_1}$  y  $\frac{D_3}{D_2}$  no son sensibles al incremento en el número de mediciones dentro de la zona de difusión siempre y cuando los datos artificiales no tengan errores aleatorios.

- Durante el proceso de optimización las estimaciones son muy sensibles al vector inicial. Para el coeficiente  $\frac{D_3}{D_2}$  establecer valores iniciales cercanos al orden de los valores reales resulta ser la mejor opción, mientras que para  $\frac{D_2}{D_1}$  el valor inicial no influye en el resultado cuando no se consideran errores aleatorios.
- Las estimaciones también son sensibles a los errores en las mediciones.

El resultado de los experimentos numéricos para un modelo no-lineal ( $m = n = 2, k = 3$ ), utilizando un algoritmo de optimización más robusto conduce a establecer lo siguiente:

- Las estimaciones son exactas cuando los datos artificiales no tienen errores aleatorios.
- Las estimaciones son sensibles a los errores en las mediciones, especialmente el cociente  $\frac{D_2}{D_1}$ . Se requiere entonces un proceso de regularización.
- Bajo la presencia de errores en las mediciones, las estimaciones no son significativamente diferentes cuando los datos se incrementan dentro de la zona de difusión. Lo mismo ocurre con los pesos en los coeficientes, los cuales son incluidos en la suma de los cuadrados en la función  $J$ .

En el caso no lineal se realizó una cantidad considerable de experimentos numéricos del problema, generando datos de concentración  $Z$  con perturbación aleatoria en los valores de los coeficientes de difusión  $D_1, D_2, D_3$  dados en (4.12).

Los datos de la concentración también fueron perturbados con errores aleatorios de 3 %, mientras que los cocientes generados en forma aleatoria  $\frac{D_2}{D_1}$  y  $\frac{D_3}{D_2}$  fueron utilizados como solución inicial en el algoritmo de optimización.



### 4.11 Algunas interpretaciones estadísticas de los experimentos numéricos

Las siguientes gráficas corresponden a corridas de 240 problemas de minimización del funcional  $J(\frac{D_2}{D_1}, \frac{D_3}{D_2})$  e ilustran los resultados numéricos.

La Figura 4.3a muestra los errores residuales maximales entre las concentraciones artificiales respecto a los datos reportados de los coeficientes de difusión y las concentraciones que utilizan los valores estimados mediante el proceso de optimización, a diferentes profundidades. El símbolo diamante  $\diamond$  considera las estimaciones de los cocientes de los coeficientes de difusión usando coeficientes con peso  $10^0 = 1$ , mientras que el símbolo asterisco  $*$  denota que las estimaciones se realizan empleando coeficientes con peso  $10^6$ .

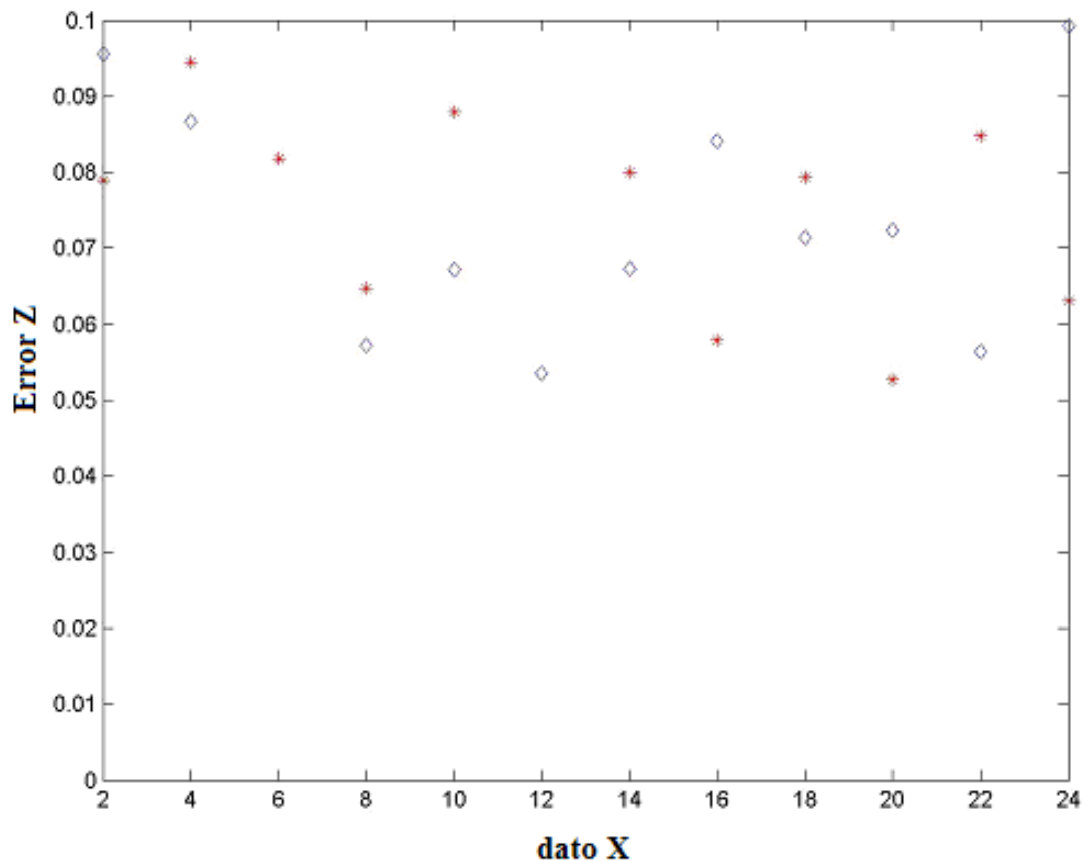


Fig. 4.3a. Gráfica de ANOVA que compara las medias de las diferencias residuales para los dos tipos de mediciones realizadas y la distribución de los resultados alrededor del valor promedio.

La Fig. 4.3b muestra el diagrama de caja ANOVA que compara las medias de las diferencias residuales para los dos tipos de mediciones realizadas y la distribución de los resultados alrededor del valor promedio.

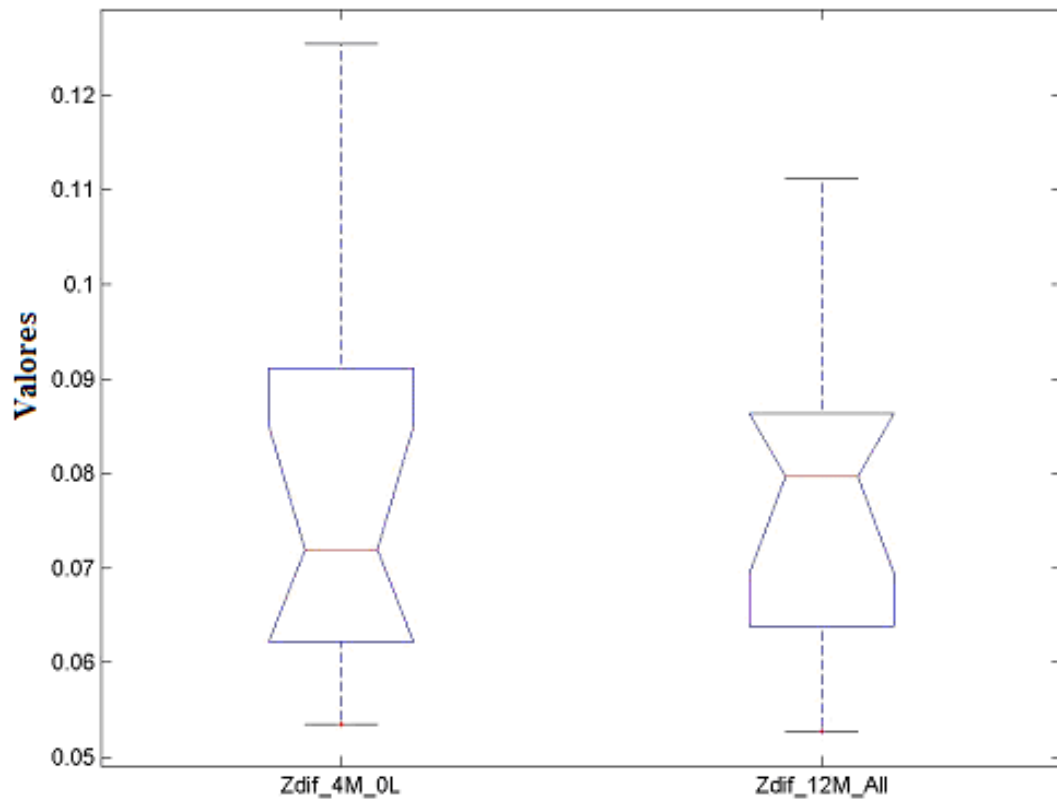


Fig. 4.3b. Gráfica de ANOVA de las estimaciones de los coeficientes de difusión con 4 y 12 mediciones en las dos primeras capas.

La Fig. 4.3c presenta el intervalo de comparación ANOVA que no muestra diferencias significativas entre las medias residuales en cada una de las clases de experimentos realizados con coeficientes de peso  $10^0$  y  $10^6$  respectivamente, a diferentes profundidades. Solamente en muy pocos casos (1% de todos los experimentos numéricos) aparecen diferencias significativas.

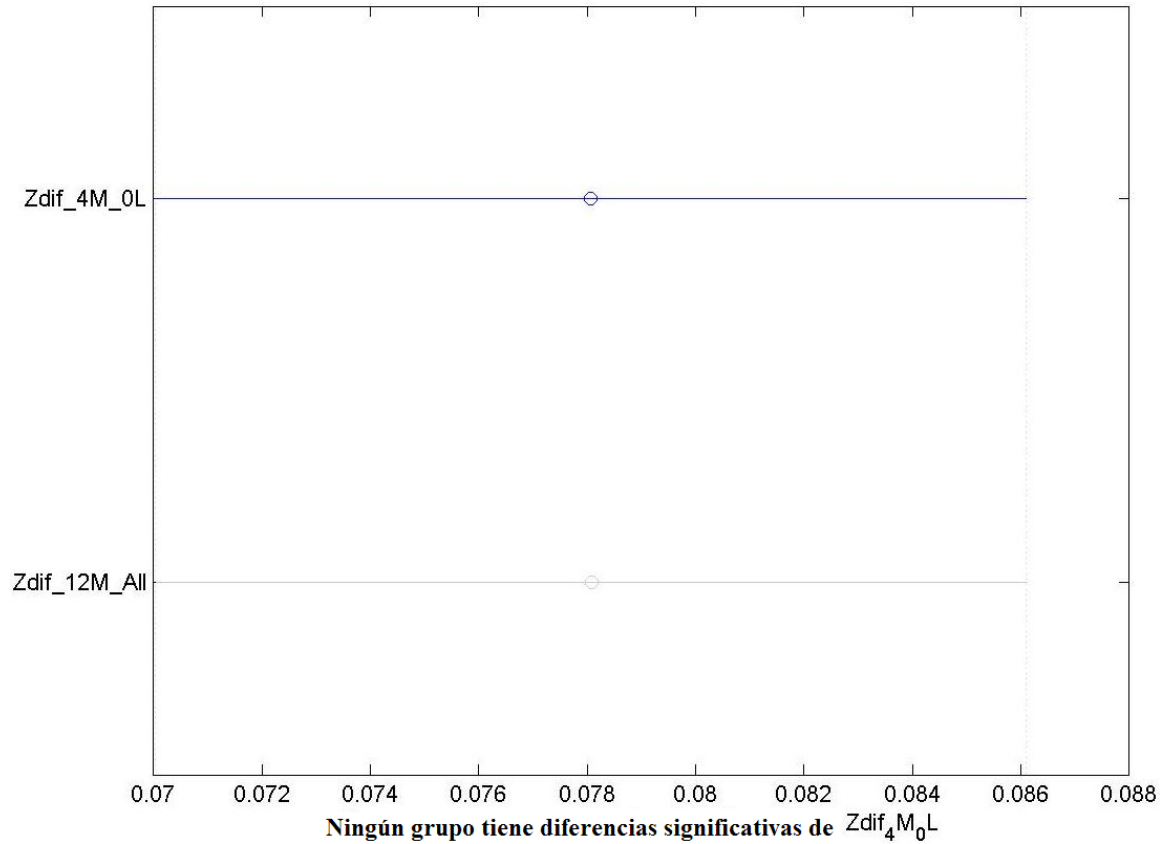


Fig. 4.3c. Gráfica de ANOVA que muestra el intervalo de comparación.

El cociente  $D_3/D_2$  siempre se estima mejor que  $D_1/D_2$  en todas las corridas numéricas. La Figura 4.3d muestra la diferencia entre el valor reportado como dato y la estimación del cociente  $D_3/D_2$ , usando un mayor número de mediciones con pesos grandes (asteriscos) en el funcional  $J$  o no (diamantes). En ambos casos las estimaciones arrojan pequeños errores relativos.

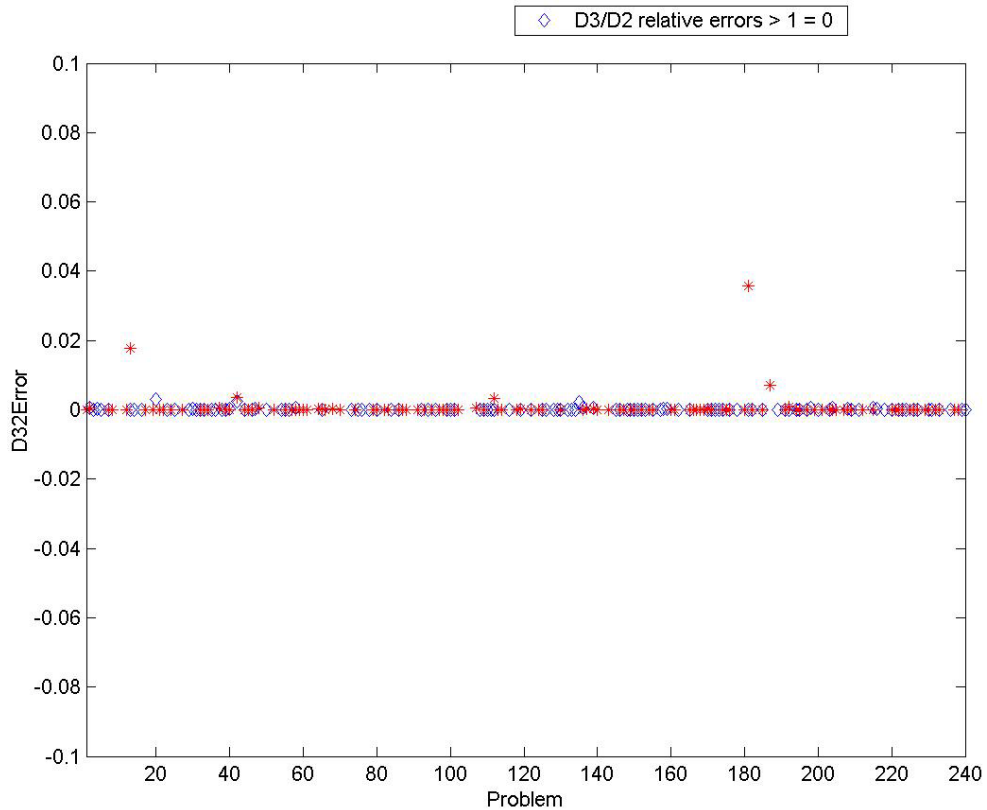


Fig. 4.3d. Gráfica de los errores relativos para la estimación del cociente  $D_3/D_2$  realizando 240 corridas.

La Fig. 4.3e muestra el intervalo de comparación ANOVA, donde se aprecian los errores entre los valores estimados y los datos correspondientes al cociente  $D_3/D_2$ . Nótese que, de acuerdo a la variación obtenida, los errores relativos son pequeños

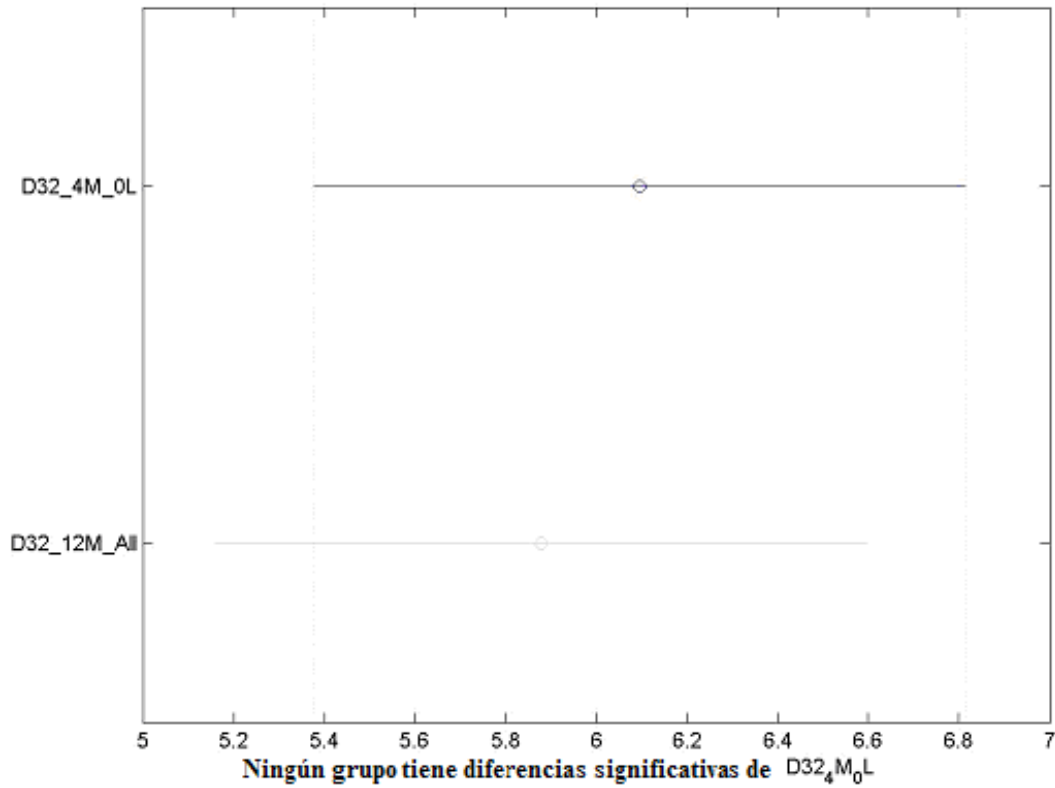


Fig. 4.3e. Gráfico de comparación (ANOVA) para la estimación de  $D_3/D_2$ , considerando cuatro mediciones (línea superior) y 12 mediciones (línea inferior).

Por otra parte la estimación del cociente  $D_1/D_2$  no es buena en general. Esta estimación es la más perturbada por los errores en las mediciones. La Fig. 4.3f muestra parcialmente la cantidad de errores generados en las estimaciones. En esta figura también se observa que la situación no mejora con el incremento de las mediciones ni de los pesos de los coeficientes en el funcional J (diamantes vs asteriscos).

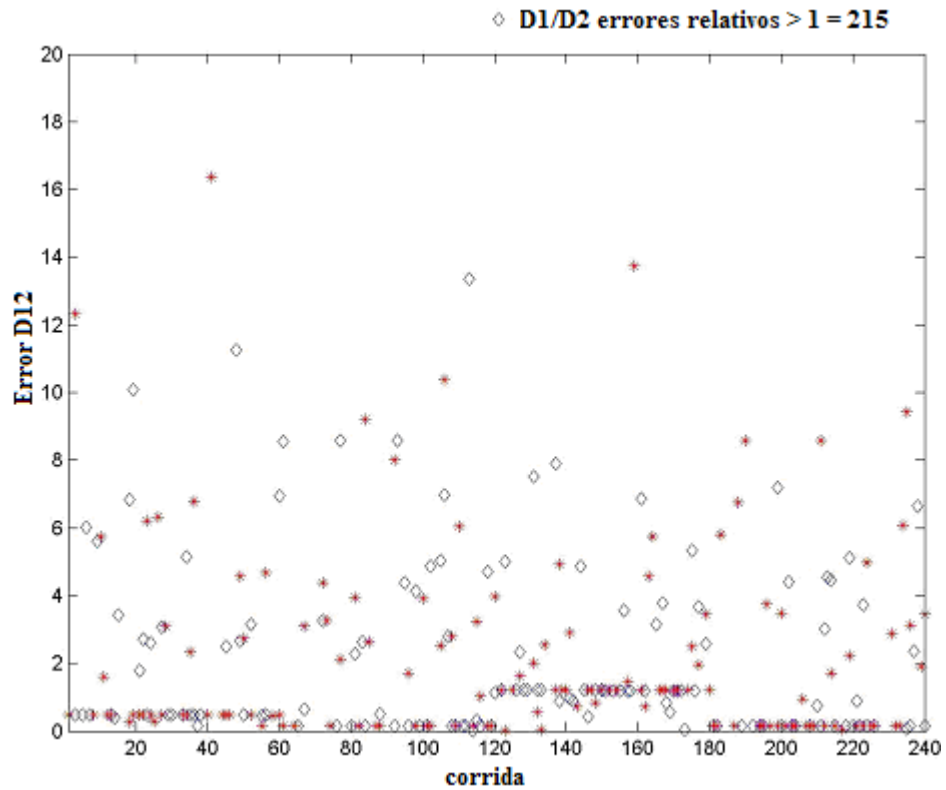


Fig. 4.3f. Gráfica del error para la estimación del cociente  $D_1/D_2$  en 240 corridas.

Finalmente, la Fig. 4.3g muestra que no existen diferencias significativas entre ambos procedimientos para la obtención de las estimaciones del cociente  $D_1/D_2$ . Esto viene dado por el intervalo de comparación ANOVA, que representa los errores en la estimación del cociente  $D_1/D_2$ . Nótese que nuevamente tendremos errores relativos pequeños.

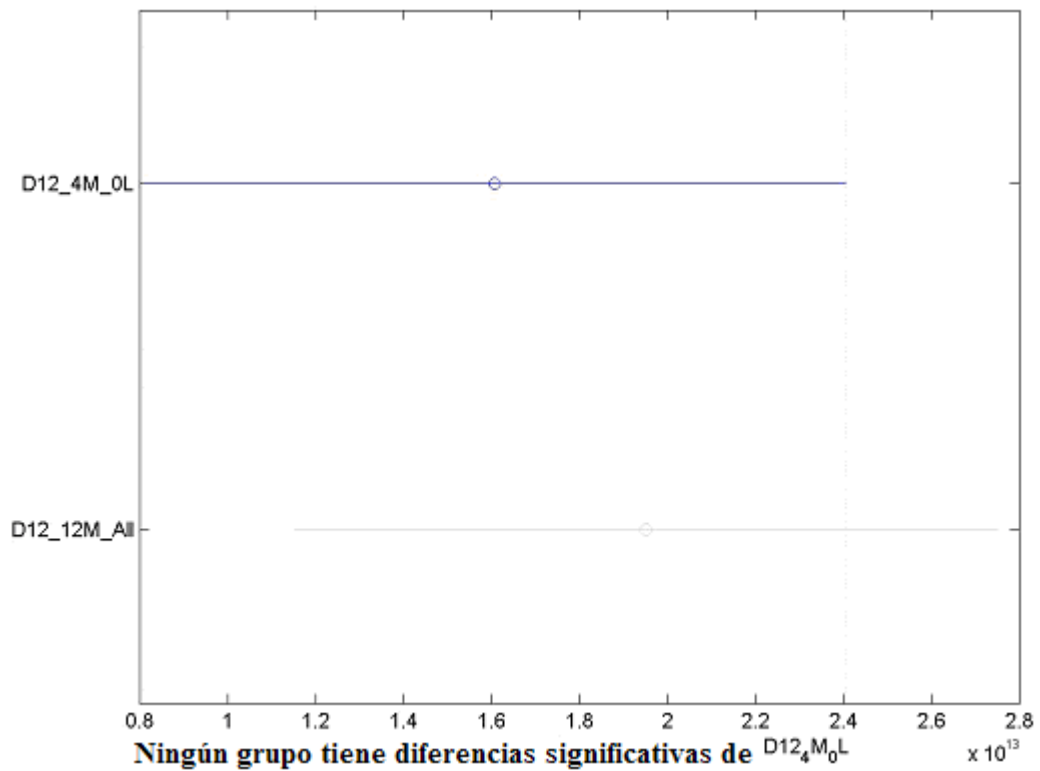


Fig. 4.3g. Intervalo de comparación (ANOVA) de los errores en la estimación del cociente  $D_1/D_2$ .

## 4.12 Conclusiones y análisis final de los resultados del capítulo 4

En el presente estudio se desarrolló una aproximación nueva del movimiento de frontera libre con condiciones de tipo Stefan. Mediante la construcción de un algoritmo de optimización fue posible obtener una solución analítica aproximada para recuperar los coeficientes de difusión, bajo la consideración de que el proceso de formación de capas se da en forma gradual y que las capas se cuasi-estabilizan después de un largo período de tiempo [51]. Se obtuvieron los coeficientes de difusión para las fases  $\gamma'$ ,  $\gamma$ , bajo la consideración de que el coeficiente de difusión de la ferrita es conocido [52]. La tabla 4.2 muestra los valores obtenidos de la experimentación numérica, los cuales se comparan con los tenidos de las referencias:

Tabla 4.2 Coeficientes de difusión calculados del balance de masa vs. coeficientes de difusión obtenidos de las referencias. Unidades en  $[m^2/s]$ .

Coeficientes de difusión obtenidos de referencias a 843K. $[m^2/s]$	Coeficientes de difusión calculados del balance de masas a 843K. $[m^2/s]$
$D_\alpha = 1.83122 \times 10^{-11}$ [20]	$D_\alpha = 1.83122 \times 10^{-11}$ [20]
$D_\gamma = 1.274401 \times 10^{-14}$ [20]	$D_\gamma = 2.186 \times 10^{-13}$
$D_{\gamma'} = 3.02204 \times 10^{-13}$ [21]	$D_{\gamma'} = 1.0259 \times 10^{-13}$

Los experimentos numéricos realizados muestran una buena aproximación para la obtención de los datos y la estimación del cociente  $D_3/D_2$ .

La estimación del cociente  $D_1/D_2$  no es buena en general cuando se consideran errores en las mediciones, por lo tanto es necesario considerar un proceso de regularización en este caso.

Un caso particular del problema inverso consiste en recuperar los coeficientes de difusión si se conocen los perfiles de concentración de cada una de las fases, con lo que se obtendría una mejor aproximación en la estimación de los coeficientes de difusión.

Falta por estudiar métodos de regularización que permitan obtener soluciones numéricas estables de la solución del problema inverso para la determinación de los coeficientes de difusión. De igual forma quedan por publicar teóricamente algunos resultados que se utilizan para la identificación de los coeficientes de difusión i.e. la cuasi estabilización de las interfases que se observan experimentalmente.

El modelo matemático propuesto también puede aplicarse a fenómenos de transporte de masa en donde se desarrollan capas compactas.



## REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Kovacs, W. Russell. An introduction to Ion Nitriding, what is it?, what is used? Where is it used?. Proceedings of an international Conference on Ion Nitriding. Cleveland Ohio, USA, Sept. 1986. p. 9-13.
- [2] Hong Du, Marcel A.J. Somers, and John Agren. Microstructural and compositional evolution of compound layers during gaseous nitrocarburizing. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 31A (2000) 195-2000.
- [3] O. Salas, U. Figueroa, J.L Bernal, J. Oseguera. Nitride nucleation and growth during plasma and post-discharge nitriding. *Surf. Coat. Technol.*(2002).
- [4] J.L Bernal, O. Salas, U. Figueroa, J. Oseguera. Early stages of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> nucleation and growth in a post-discharge nitriding reactor. *Surf. Coat. Technol.* 177-178 (2004) 665-670.
- [5] L. Falk, J. Oseguera, A. Ricard, H. Michel, M. Gantois. Effect of process parameters on the atomic nitrogen concentration as measured by chemiluminescence in a post-discharge nitriding reactor. *Materials Science and Engineering*, A. 139 (1991) 132-136.
- [6] A. Marciniak. Equilibrium and Non Equilibrium Models of Layer Formation During Plasma and gas Nitriding. *Surface Engineering*. 1985, Vol. 1 No. 4, p. 283-288.
- [7] Erol Metin and Osman T. Inal. Kinetics of Layer Growth and Multiphase Diffusion in Ion-Nitrided Titanium. *Metallurgical Transactions A*. Volume 20A. September (1989) p.1819-1824.
- [8] P. Grievson and E.T. Turkdogan. Kinetics of Gaseous Nitrogen with Iron Part II: Kinetics of Nitrogen Solution in Alpha and Delta Iron. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1964, Vol. 230, p.1604-1614.
- [9] H.C.F. Rozendal, E.J. Mittemeijer, P.F. Coljin, and P.J. Van Der Shaaf. The development of Nitrogen Concentration Profiles on Nitriding Iron. *Metallurgical Transactions A*, 1983, Vol. 14A, p.395-399.
- [10] J. Torchane, P. Bilinger, J. Dulcy, and M. Gantois. Control of the Iron Nitride layers Growth Kinetics in the Binary Fe-N System. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 27A (1996) 1823-1835.
- [11] L. Maldzinski, W. Liliental, G. Tymowsky, and J. Tacikowski. New possibilities for Controlling Gas Nitriding Process by Simulation of Growth Kinetics of Nitride Layers. *Surface Engineering*. Vol. 15 (1999) 377-384.
- [12] M. Hudis, Study of ion-nitriding. *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 1489-1496.
- [13] G.G Tibbets. *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 5072.

- [14] M.I. Helix, K.V. Vadyanathan, B.G. Streetman, H.B. Dietrich, P.K. Charterjee, *Thin Solid Films* 55 (1978) 143.
- [15] T. Belmonte, T. Czerwiec, H. Michel. *Surf. Coat.* 142-144 (2001) 306-313.
- [16] S. Bockel, T. Belmonte, H. Michel, D. Ablitzer. *Surf. Coat. Technol.* 97 (1997) 618-625.
- [17] L. Lefevre, T. Belmonte, T. Czerwiec, A. Ricard, H. Michel. *Appl. Surf. Sci.* 153 (2000) 85-95.
- [18] J.L. Marchand. Contribution à la modelisation du procedé de nitruration ionique. These Doctorat, Institute Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1988.
- [19] O. Salas, J. Oseguera, N. García, and U. Figueroa. Nitriding of an H13 Die Steel in a Dual Plasma Reactor. *Journal of Materials Engineering and Performance.* Vol. 10(6) (2001), p. 649-655.
- [20] U. Figueroa. M. Sc. Thesis, ITESM-CEM. México, 1995.
- [21] Marcel A.J.Somers and Eric J. Mittemeijer. Layer Growth Kinetics on Gaseous Nitriding of Pure Iron: evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides. *Metallurgical and Materials Transactions A.* 1995, Vol. 26A. 57-74.
- [22] I. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa. E. Melendez. Growth Kinetics of Nitride Layers During Post-discharge Nitriding. *Surf. Coat. Technol.* Vol. 102 (1998), p. 127-131.
- [23] ASM Handbook. Alloy Phase Diagrams. Vol.3, pp.2.56
- [24] E. Metin, O. T. Inal. *J. Mater Science.* Vol. 22 (1987), p. 2783-2788.
- [25] A.N. Wright, C.A. Wrinkler, Active Nitrogen, Academic Press, New York, 1968.
- [26] C. Chave, C. Boisse-Laporte, J. Marec and PH. Leprince. Nitrogen microwave discharge as a source of excited neutral species for possible surface treatment. *Materials Science and Engineering.* A140 (1991) 494-498.
- [27] K. Schwerdfterger, P. Grieveson and E.T. Turkdogan, Growth rate of Fe<sub>4</sub>N on alpha iron in NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> gas mixtures: self-diffusivity of nitrogen, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 245 (1969) 2461-2466.
- [28] J.Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2<sup>nd</sup> ed., Oxford Science Publications, 1993, pp.49.
- [29] Mufu. Yan, Jihong. Yan and T. Bell. Numerical Simulation of Nitride Layer Growth and Nitrogen distribution in  $\epsilon$ ,  $\gamma'$  and  $\alpha$  Fe during pulse plasma nitriding of pure iron, *Modeling Simul. Maters. Sci. Eng.* 8(2000) 491-496.
- [30] O. Salas, U. Figueroa, J. Oseguera. *Surf. Eng.* 14 (1998) 315-319.

- [31] M. Capitelli, C. Gorse, *Chem. Phys.* 52 (1980) 299-304.
- [32] Y. Inokuti, N. Nishida, N. Oashi, *Metall Trans.* 6A (1975) 773-784.
- [33] T. Belmonte, M. Gouné, H. Michel. Numerical modeling of interstitial diffusion in binary systems. Application to iron nitriding. *Materials Science & Engineering A302* (2001) 246-257.
- [34] O. Salas, U. Figueroa, M. Palacios. J. Oseguera. *Surf. Coat. Technol.* 86-87 (1996) 332-337.
- [35] M. Capitelli, M. Dilonardo, *Chem. Phys.* 43 (1977) 417-427.
- [36] A. Ricard, J.E. Oseguera-Peña, L. Falk, H. Michel, M. Gantois. Active Species in microwave post-discharge for steel surface nitriding, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 18(6) (1990) 940-943.
- [37] S. T. Belomonte, S. Bocke, H. Michel, D. Ablitzer, Study of transport phenomena by 3D modeling of a microwave post-discharge nitriding reactor, *Surf. Coat. Technol.* 112 (1999) 5-9.
- [38] U. Figueroa, J. Oseguera, P.S. Schabes-Retchkiman, Growth kinetics of concomitant nitride layers in postdischarge conditions: modeling and experiment, *Surf. Coat. Technol.* 86-87 (1996) 728-734.
- [39] S.K. Lee and H.C. Shih, Structure and corrosive wear resistance of plasma-nitrided alloy steels in 3% sodium chloride solutions, *Corrosion* 50 (1994) 848-853.
- [40] H. Du and J. Agren, Z. Gaseous Nitriding Iron Evaluation of Diffusion data of N in  $\gamma'$  and  $\epsilon$  Phases, *Metallhk.* 86, 522-529.
- [41] T. Belmonte, M. Gouné, H. Michel. Numerical modeling of interstitial diffusion in binary systems. Application to iron nitriding. *Materials Science & Engineering.* A302 (2001) 246-257.
- [42] T. Belmonte, C. Jaoul and H. Michel. Modelling post-discharge nitriding and nitrocarburising. *J. Phys.* IV France **120** (2004) 239-247.
- [43] J.D. Fast, M.B. Verrijp. Diffusion of Nitrogen in Iron. *Journal of the Iron and Steel Institute.* (1954) 24-27.
- [44] Jan-Olof Andersson, John Agren. Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases. *J. Appl. Phys.* 72 (4) 1352-1355.
- [45] Leopoldo García – Colín Scherer. Teoría cinética de los gases. Universidad Autónoma Metropolitana, colección CBI, 1ª Ed. (1990), p. 71.
- [46] L. Onsager: *Annals New York Academy of Sciences*, 46 (1945-1946), pp. 241-265.

- [47] J. Crank. Free and moving boundary problem.
- [48] T. R. Goodman. Application of Integral Methods to Transient Nonlinear Heat Transfer, *Advances in Heat Transfer*, (1964), Academic Press, New York, 51-122.
- [49] A. Kirsch. An Introduction to the Mathematical Theory of Inverse Problems. Springer Verlag, New York 1996.
- [50] L. Xia, M. Yan. Mathematical Models of Nitrogen Concentration Profile of Ion Nitrided Layers and Computer Simulation, *Acta Metallurgica Sinica (English Edition)*, (1989), series B, Vol. 2, No. 1, 18-26.
- [51] J. Bernal-Ponce, A. Fraguera-Collar, J. Osegeura-Peña, F. Castillo-Aranguren. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Inverse Problems in Engineering: Theory and Practice, Cambridge, U.K, 11-15th July 2005.
- [52] J.L. Bernal, A. Fraguera, J.Oseguera, F. Castillo. Growth kinetics of nitride layers during microwave post-discharge nirtiding. *Surf. Coat. Technol.* For publishing (2005).

## Anexo A Estados excitados de nitrógeno

En la Fig. B.1 se pueden observar las curvas potenciales del nitrógeno molecular  $N_2$ . De los 46 niveles vibracionales más importantes del estado fundamental de  $N_2(X)$ , el último nivel está en equilibrio con los átomos  $N+N$ .

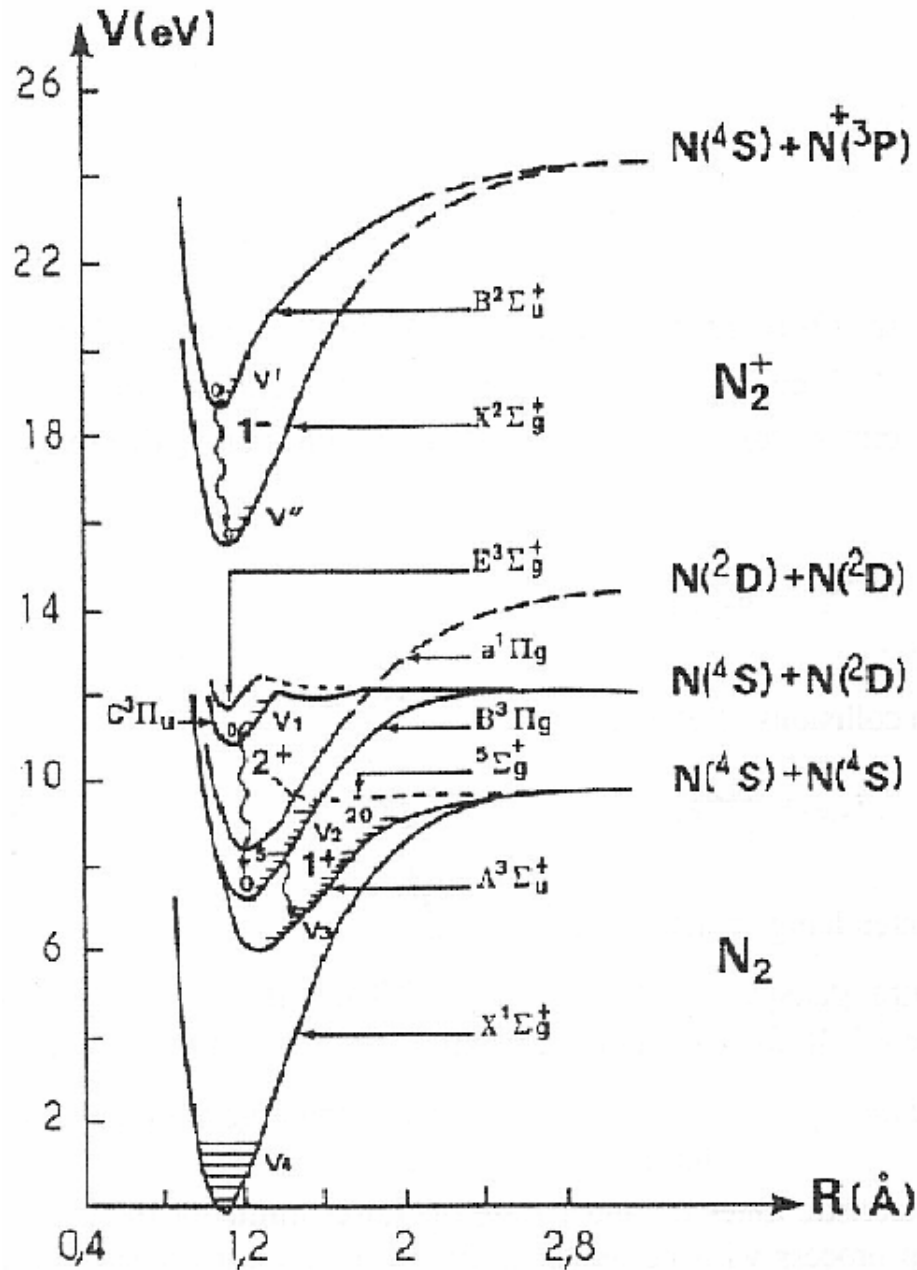


Fig. B.1. Curvas potenciales de  $N_2$  y  $N_2^+$  con los estados disociados de  $N$  y  $N^+$

## Anexo B Equipos de caracterización microestructural

A continuación se presenta una descripción del equipo de caracterización microestructural utilizado para la preparación y el análisis de las muestras nitruradas.



Fig. A.1 Microscopio óptico invertido para investigación metalúrgica PMG3. Utilizado en combinación con el Exposure Control Unit PM-CB20. Iluminación: Campo claro, campo oscuro, iluminación polarizada, contraste por interfererometría diferencial Normanski.

Aumentos: 5X/10X/20X/50X/100X

**Características de MO:** Esta técnica de caracterización permite observar la morfología en la superficie, el relieve topográfico (a elevadas magnificaciones). En particular, se observa la morfología de los precipitados presentes en la superficie de las muestras nitruradas, la distribución de los precipitados en los granos y en las fronteras de grano.



Fig. A.2 Microscopio electrónico de barrido. Marca Leica Cambridge, Modelo. Stereo Scan 360. Acondicionado con detector de electrones secundarios y detector de estado sólido de cuatro cuadrantes para la emisión de electrones retrodispersados. Equipo de dispersión de rayos X; detector de rayos X Litio Silicio marca Oxford, modelo 5526, número de serie 1080-4092, resolución 5.9 KeV a 133 eV. Equipo de análisis, marca Link analytical, mod. AN10000.

**Características de la técnica de MEB:** Esta técnica permite observar la microestructura en la superficie a mayores magnificaciones y con mayor profundidad de campo, observar el relieve topográfico en la superficie o en el corte transversal de las muestras. Esta técnica fue de utilidad para apreciar con mayor detalle la morfología de los precipitados tanto en la superficie como en el corte transversal de las muestras.

## Anexo C Esquema del reactor de nitruración iónica

La figura C.1 muestra, a manera de esquema, el reactor de nitruración iónica utilizado durante la fase experimental [34], así como los componentes del mismo.

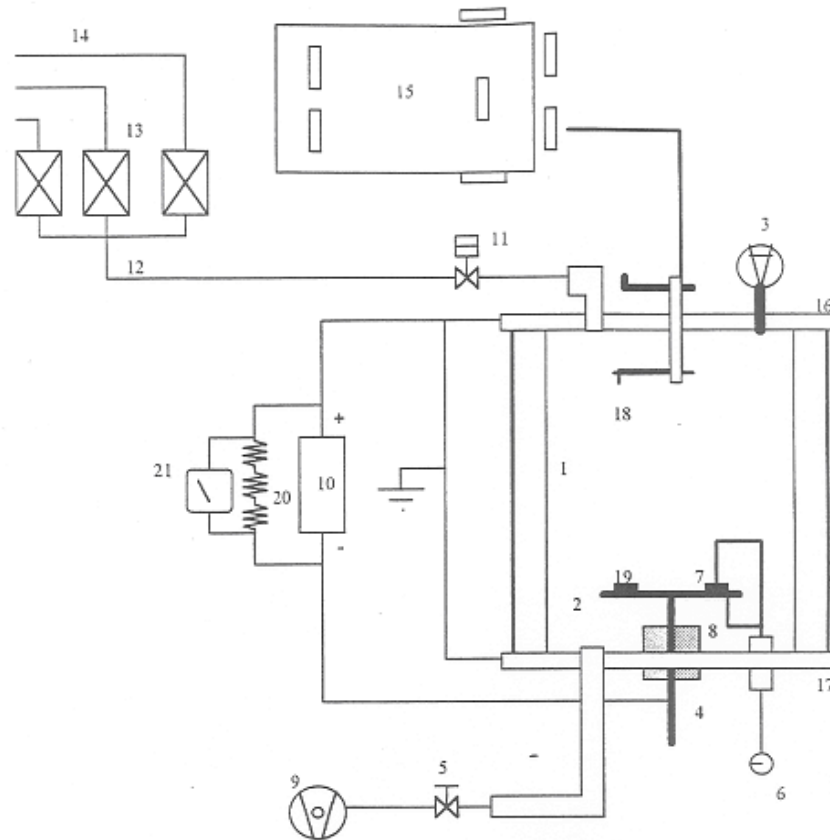


Fig. C.1. Esquema del reactor de nitruración iónica

### Componentes del reactor:

- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| 1. Ánodo                             | 12. Zona de mezcla de gases                    |
| 2. Cátodo                            | 13. Controladores y medidores de flujo         |
| 3. Medidor de presión                | 14. Gases: Ar, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> |
| 4. Pasamuros                         | 15. Monocromador                               |
| 5. Válvula de Bola                   | 16. Tapa                                       |
| 6. Medidor de temperatura            | 17. Base                                       |
| 7. Termopar en muestra de referencia | 18. Fibra óptica                               |
| 8. Termopar en cátodo                | 19. Muestra                                    |
| 9. Bomba de vacío                    | 20. Divisor de voltaje                         |
| 10. Fuente de poder                  | 21. Multímetro                                 |
| 11. Válvula de entrada de gases      |  |