

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS ESTADO DE MÉXICO



**CONTRIBUCIÓN A LA SIMULACIÓN MATEMÁTICA DE LA
TRANSFERENCIA DE MASA EN NITRURACIÓN IÓNICA
Y EN TRATAMIENTO POST-DESCARGA MICRO-ONDAS
EN HIERRO PURO Y ACERO SAE-AISI 1010**

TESIS QUE PRESENTA

ULISES FIGUEROA LÓPEZ

MAESTRÍA EN SISTEMAS DE MANUFACTURA

NOVIEMBRE, 1995

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

DIVISIÓN DE GRADUADOS E INVESTIGACIÓN

DIRECCIÓN DE MAESTRÍAS EN INGENIERÍA



**CONTRIBUCIÓN A LA SIMULACIÓN MATEMÁTICA DE LA
TRANSFERENCIA DE MASA EN NITRURACIÓN IÓNICA
Y EN TRATAMIENTO POST-DESCARGA MICRO-ONDAS
EN HIERRO PURO Y ACERO SAE-AISI 1010**

TESIS QUE PARA OPTAR EL GRADO DE
MAESTRO EN SISTEMAS DE MANUFACTURA
PRESENTA

ULISES FIGUEROA LÓPEZ

Asesor: Dr. JOAQUÍN OSEGUERA PEÑA

Comité de tesis: Dra. OLIMPIA SALAS MARTÍNEZ
Dr. PABLO SCHABES RETCHKIMAN

Jurado:	Dr. MARIO ROMERO ROMO	Presidente
	Dra. OLIMPIA SALAS MARTÍNEZ	Secretario
	Dr. PABLO SCHABES RETCHKIMAN	Vocal
	Dr. JOAQUÍN OSEGUERA PEÑA	Vocal

Atizapán de Zaragoza, México, noviembre de 1995

Contenido

	Página
Lista de figuras	7
Lista de tablas	10
Nomenclatura	11
Presentación	12
1 Introducción	14
1.1 Antecedentes	14
1.2 Objetivo	17
1.3 Metodología	17
2 Descripción de modelos matemático propuesto	19
2.1 Objetivos, suposiciones y alcances	20
2.2 Equilibrio termodinámico Fe - N y Fe - C - N	21
2.3 Solución analítica a las ecuaciones de difusión de Fick para el sistema en equilibrio Fe-N y Fe-C-N	27
2.3.1 Equilibrio γ'/α	27
2.3.2 Equilibrio $\epsilon/\gamma'/\alpha$	29
2.3.3 Equilibrio $\epsilon/\gamma/\alpha$	32
2.3.4 Equilibrio $\epsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$	37
2.4 Discusiones del capítulo	42
3. Estudio experimental de la nitruración iónica y con tratamiento post-descarga en hierros y aceros bajo carbono	43
3.1. Diseño experimental	44

3.1.1 Nitruración con un plasma débilmente ionizado - Análisis de variables	44
3.1.2 Nitruración por tratamiento post-descarga micro-ondas - Análisis de variables	45
3.1.3 Experimento propuesto	47
3.2 Nitruración con una plasma débilmente ionizada	48
3.2.1 Desarrollo experimental	48
3.2.2 Resultados	50
3.2.3 Comentarios	54
3.3 Nitruración por el tratamiento post-descarga micro-ondas	56
3.3.1 Desarrollo experimental	56
3.3.2 Resultados	58
3.3.3 Comentarios	63
3.4 Discusiones del capítulo	64
4. Análisis de resultados	66
4.1 Concordancia entre el modelo matemático y los resultados experimentales	67
4.2 Comparación entre las tecnologías de nitruración	75
4.3 Perspectivas	77
5 Conclusiones	78
ANEXOS	
A Demostración a la solución general de la segunda ley de Fick (solución analítica)	81
B Modelos analíticos propuestos para los sistemas en equilibrio Fe-N y Fe-C-N	85
B.1 Equilibrio γ'/α	86
B.2 Equilibrio $\epsilon/\gamma'/\alpha$	90
B.3 Equilibrio $\epsilon/\gamma/\alpha$	95
B.4 Equilibrio $\epsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$	98

C Programas de “Mathematica for Windows v. 2.2.1”	104
C.1 Equilibrio γ/α	106
C.2 Equilibrio $\varepsilon/\gamma/\alpha$	107
C.3 Equilibrio $\varepsilon/\gamma/\alpha$	109
C.4 Equilibrio $\varepsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$	111
D Equilibrio termodinámico Fe - N y Fe - C - N	119
E Nitruración iónica por un plasma débilmente ionizado (descripción del equipo)	126
F Nitruración por el tratamiento post-descarga con micro-ondas de una plasma (descripción de equipo)	132
Bibliografía	139

Lista de Figuras

	Página
Figura 2.1. Diagrama de equilibrio binario Fe - N	22
Figura 2.2. Sucesión de capas obtenidas en enfriamiento lento de un hierro	23
Figura 2.3. Corte isotérmico a 848 del sistema ternario Fe - C - N	24
Figura 2.4. Evolución de la interfase $\lambda_{\gamma\alpha}$ en hierro puro	30
Figura 2.5. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) γ' y b) α , para Cs - 19.725	
Figura 2.6. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) γ' y b) α . para Cs - 19.95	30
Figura 2.7. Evolución de la interfase $\lambda_{\epsilon\gamma'}$ y $\lambda_{\gamma'\alpha}$ en acero SAE - AISI 1010	32
Figura 2.8. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ' y c) α ; para Cs - 25, en acero SAE - AISI 1010	33
Figura 2.9. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ' y c) α ; para Cs - 28, en acero SAE - AISI 1010	33
Figura 2.10. Evolución de la interfase $\lambda_{\epsilon\gamma'}$ y $\lambda_{\gamma'\alpha}$ en hierro puro	34
Figura 2.11. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ' y c) α ; para Cs - 25, en hierro puro	35
Figura 2.12. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ' y c) α ; para Cs - 28, en hierro puro	35
Figura 2.13. Evolución de la interfase $\lambda_{\epsilon\gamma}$ y $\lambda_{\gamma\alpha}$ en acero SAE - AISI 1010	36
Figura 2.14. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ y c) α ; para Cs - 22.5, en acero SAE - AISI 1010	39
Figura 2.15. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ y c) α ; para Cs - 25, en acero SAE - AISI 1010	39
Figura 2.16. Evolución de la interfase $\lambda_{\epsilon\gamma'}$, $\lambda_{\gamma'\gamma}$ y $\lambda_{\gamma\alpha}$ en hierro puro	40
Figura 2.17. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ' , c) γ y d) α ; para Cs - 24, en hierro puro	41
Figura 2.18. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ' , c) γ y d) α ; para Cs - 30, en hierro puro	41

	Página
Figura 3.1. Evolución de las capas compactas de nitruros en hierro puro. Temperatura: 823 K. Nitruración iónica	51
Figura 3.2. Evolución de las capas compactas de nitruros en hierro puro. Temperatura: 898 K. Nitruración iónica	52
Figura 3.3. Evolución de las capas compactas de nitruros en acero SAE - AISI 1010. Temperatura: 823 K. Nitruración iónica	53
Figura 3.4. Difracción de rayos - X sobre la superficie de la muestra de acero SAE - AISI 1010, nitrurada a 823 K por 60 min.	54
Figura 3.5. Evolución de las capas compactas de nitruros en acero SAE - AISI 1010. Temperatura: 898 K. Nitruración iónica.	55
Figura 3.6. Variación de masa de las muestras tratadas por nitruración iónica	56
Figura 3.7. Evolución de las capas compactas de nitruros en acero SAE - AISI 1010. Temperatura: 823 K. Tratamiento post-descarga	59
Figura 3.8. Evolución de las capas compactas de nitruros en acero SAE - AISI 1010. Temperatura: 898 K. Tratamiento post-descarga	61
Figura 3.9. Evolución de las capas compactas de nitruros en hierro puro. Temperatura: 823 K. Tratamiento post-descarga	62
Figura 3.10. Evolución de las capas compactas de nitruros en hierro puro. Temperatura: 898 K. Tratamiento post-descarga	63
Figura 3.11. Variación de la masa de las muestras nitruradas en post-descarga de nitrógeno	64
Figura 4.1. Evolución de las capas compactas de nitruros γ'	71
Figura 4.2. Evolución de la capa de nitruros ϵ	72
Figura B1.1. Perfil de concentraciones. Equilibrio γ'/α	87
Figura B2.1. Perfil de concentraciones. Equilibrio $\epsilon/\gamma'/\alpha$	91
Figura B3.1. Perfil de concentraciones. Equilibrio $\epsilon/\gamma/\alpha$	95
Figura B4.1. Perfil de concentraciones. Equilibrio $\epsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$	99
Figura D.1. Diagrama de equilibrio Fe - N	120
Figura D.2. Diagrama binario Fe - N en la región de equilibrio del nitruro γ'	122
Figura D.3. Esquema de la determinación de las concentraciones introducidas al modelo matemático	123
Figura D.4. Corte Isotérmico a 848 K del sistema Fe - C - N	124
Figura D.5. Sobreposición de cortes isotérmicos del sistema Fe - C - N	125

	Página
Figura E.1. El reactor experimental de nitruración con un plasma débilmente ionizado (Original en color)	127
Figura E.2. Esquemmatización del reactor de nitruración con un plasma débilmente ionizado	128
Figura E.3. Disposición de termopares en el cátodo del reactor	129
Figura E.4. Curvas de calentamiento para una relación N_2-H_2	130
Figura E.5. Curvas ΔV_{real} vs T_{ref} para diferentes relaciones de N_2-H_2	131
Figura F.1. El reactor de nitruración con tratamiento post-descarga micro-ondas (Original en color)	133
Figura F.2. Esquemmatización del reactor de nitruración con tratamiento post-descarga micro-ondas	134
Figura F.3. Detalle del reactor y la mufla eléctrica	137
Figura F.4. Curvas experimentales de temperatura de la mufla vs temperatura real	138
Figura F.5. Curvas experimentales de calentamiento tiempo vs temperatura	138

Lista de Tablas

	Página
Tabla 2.1. Equilibrios de capas como función de la presión parcial y la temperatura de la muestra	25
Tabla 2.2. Resumen de la evolución de las capas con el curso del enfriamiento	26
Tabla 2.3. Relación de datos usados para la simulación matemática	28
Tabla 3.1. Diseño experimental propuesto	47
Tabla 3.2. Composición de los materiales usados en el presente trabajo	48
Tabla 3.3. Condiciones operacionales de los tratamientos de nitruración iónica	49
Tabla 3.4. Condiciones operacionales de los tratamientos post-descarga	58
Tabla 4.1. Espesores de capa pronosticados por la simulación matemática	68
Tabla 4.1. Espesores de capa medidos experimentalmente	69
Tabla D.1. Fases del sistema Fe - N	121

Errata

Página	Renglón	En lugar de	Debe ser
73	7	implantación iónica	nitruración iónica

NOMENCLATURA

x, t : representan las variables posición y el tiempo, respectivamente.

A, B : constantes para la solución general de Fick.

ϕ_{ent}^i : densidad de flujo másico que ingresa a la interfase "ij" desde la fase "i".

ϕ_{sal}^j : densidad de flujo másico que sale de la interfase "ij" hacia la fase "j".

C_s, C_o : concentración del N en la superficie y en el núcleo de la muestra, respectivamente.

C_{2ij} : concentración en el límite superior de la mezcla de fases $i + j$ del diagrama de equilibrio correspondiente.

C_{1ij} : concentración en el límite inferior de la mezcla de fases $i + j$ del diagrama de equilibrio correspondiente.

λ_{ij} : distancia desde la superficie a la interfase "ij".

"ij": pueden ser: $\epsilon\gamma', \epsilon\gamma, \gamma'\gamma, \gamma'\alpha$ o $\gamma\alpha$.

D_i : coeficientes de difusión del nitrógeno en la fase "i", donde "i" puede ser $\epsilon, \gamma', \gamma$ o α .

i : representa la constante de proporcionalidad entre λ_{ij} y la raíz cuadrada del tiempo, en donde i puede ser $\epsilon, \gamma', \gamma$.

$\Theta()$: es la función de error.

$C_{2\gamma\alpha}, C_{1\gamma\alpha}$: concentraciones en el límite superior e inferior de la región de equilibrio de la mezcla de fases $(\gamma + \alpha)$ del diagrama Fe - N o Fe - C - N.

$C_{2\gamma'\gamma}, C_{1\gamma'\gamma}$: concentraciones en el límite superior e inferior de la región de equilibrio de las mezclas de fases $(\gamma' + \gamma)$ del diagrama Fe - N o Fe - C - N.

$C_{2\epsilon\gamma'}, C_{1\epsilon\gamma'}$: concentraciones en el límite superior e inferior de la región de equilibrio de la mezcla de fases $(\epsilon + \gamma')$ del diagrama Fe - N o Fe - C - N.

$C_{2\gamma'\alpha}, C_{1\gamma'\alpha}$: concentración en el límite superior e inferior en la región de equilibrio de la mezcla de fases $(\gamma' + \alpha)$ del diagrama Fe - N o Fe - C - N.

$C_{2\epsilon\gamma}, C_{1\epsilon\gamma}$: concentración en el límite superior e inferior en la región de equilibrio de la mezcla de fases $(\epsilon + \gamma)$ del diagrama Fe - C - N.

Presentación

El Programa de Investigación en Materiales del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey - Campus Estado de México, con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, estableció una serie de proyectos que entre sus objetivos está el de estudiar teórica y experimentalmente la formación y crecimiento de capas de nitruros en aleaciones base hierro usando procesos no convencionales de nitruración, con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas y físico-químicas de componentes de aplicación ingenieril.

En el presente trabajo, se presenta un estudio teórico y experimental de la evolución de capas de nitruros concomitantes en hierro y aceros generadas por procesos de nitruración en fase plasma y por el tratamiento post-descarga micro-ondas.

Por otra parte, la simulación matemática basada en la resolución de las ecuaciones de difusión y complementada con los resultados experimentales, es una herramienta útil

en el control de los procesos tradicionales y en la evaluación de nuevas tecnologías de nitruración.

La utilización de éstos procesos en aleaciones comerciales de uso ingenieril intensivo, establece un enlace directo entre la factibilidad tecnológica de los procesos y la aplicación de éstos en diversos campos de la ingeniería.

Se presentan resultados teórico - experimentales que permiten discutir diversos tópicos científicos y tecnológicos. Así mismo, se presentan experiencias que nos permitan establecer marcos experimentales más firmes en investigaciones futuras. En este contexto, las perspectivas a corto y mediano plazo en este campo de investigación son planteadas.

Capítulo 1

Introducción.

1.1 Antecedentes.

La nitruración es un tratamiento termoquímico usado en aceros para modificar las propiedades en la superficie de componentes por la difusión de nitrógeno y la generación de una capa de nitruros.

Los componentes nitrurados mejoran sensiblemente sus propiedades mecánicas, principalmente la resistencia al desgaste adhesivo y al rayado; la resistencia al revenido y dureza a altas temperaturas, las propiedades de fatiga y reduce la sensibilidad al factor de concentración de esfuerzos [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Se tiene conocimiento de la estabilidad química de nitruros, por ejemplo, la capa blanca es equivalente a un acero martensítico con 13 % de cromo [6]. Sin embargo, en aceros inoxidables, la resistencia a la corrosión es reducida [6].

El estudio de la cinética de crecimiento de capas de nitruros en diversas aleaciones comerciales, por lo tanto, es de interés científico y tecnológico. La evaluación de tecnologías nuevas de nitruración, las que están en constante innovación, puede hacer

favorable su implementación industrial con nuevos beneficios técnicos, ecológicos y económicos.

Nitruración con amoníaco

En nitruración con amoníaco, éste es introducido en una mezcla NH_3 - H_2 . El nitrógeno para su difusión en hierro α es generado por la reacción: $\text{NH}_3 \leftrightarrow \frac{3}{2} \text{H}_2 + \text{N}_{\text{Fe}(\alpha)}$, donde $\text{N}_{\text{Fe}(\alpha)}$ es el nitrógeno disuelto en hierro α .

La actividad del nitrógeno en el hierro en equilibrio con la atmósfera reactiva será función de la constante de equilibrio (k) de la reacción de disociación del amoníaco y de las presiones parciales del amoníaco y el hidrógeno. La razón de estas últimas: $P(\text{NH}_3)/P(\text{H}_2)^{3/2}$ representa el potencial de nitruración de la atmósfera.

En nitruración gaseosa, el equilibrio termodinámico entre la atmósfera y la superficie sólida no se alcanza instantáneamente, por lo tanto, el potencial de nitruración evoluciona lentamente con el tiempo hasta alcanzar su valor real.

Existe evidencia que demuestra que la evolución del crecimiento de capas de nitruros, una vez alcanzado el equilibrio termodinámico, sigue satisfactoriamente un comportamiento parabólico [7, 8].

Nitruración con un plasma débilmente ionizado

La nitruración con un plasma débilmente ionizado (o iónica) se basa en la descarga luminescente generada por la aplicación de una diferencia de potencial en un electrodo, el cual está constituido por la pieza a nitrurar (cátodo) y las paredes de un contenedor (ánodo) por donde circula una mezcla de gases adecuada y a baja presión.

La física de la descarga y del proceso de nitruración iónica a presiones bajas ha sido descrito por Marchand [9]. En este estudio se explica los términos involucrados en las reacciones gas - sólido. En la interfase existen 3 procesos que afectan la concentración de nitrógeno superficial:

- 1) Las reacciones gas - sólido que rigen la adsorción del nitrógeno en la superficie. En nitruración iónica el nitrógeno atómico es la principal especie absorbida por la superficie.
- 2) Difusión del nitrógeno de la superficie al interior del material dando origen a un gradiente de concentración.
- 3) La pulverización de la superficie debido al bombardeo de las partículas ionizadas y las especies neutras rápidas.

El potencial de nitruración es deducido por Marchand tomando en cuenta estos tres términos. La actividad del nitrógeno depende aparentemente de la presión total, la presión parcial del nitrógeno atómico y las propiedades físicas del nitrógeno en su estado fundamental en la vecindad de la superficie [9].

Las etapas iniciales de la formación y crecimiento de capas de nitruros es más rápida que para nitruración con amoníaco. La formación de una capa compacta de nitruros se lleva a cabo en el orden de minutos [10, 11]. El crecimiento de las capas de nitruros, en sus etapas iniciales, no siguen una ley parabólica [12].

Nitruración en post-descarga micro-ondas

La nitruración con un tratamiento post-descarga es realizado en una atmósfera sin presencia de especies ionizadas o partículas neutras rápidas. El plasma generado por descarga es bombardeado simultáneamente con micro-ondas (2450 MHz). Las especies ionizadas, entonces, reaccionan a nitrógeno atómico y a nitrógeno en estado fundamental [13, 14, 15, 16]. Estas reacciones se dan a lo largo del dispositivo de traslado de la mezcla gaseosa.

La atmósfera nitrurante se genera con una mezcla gaseosa de N_2 -Ar- H_2 . La presencia de argón auxilia en la generación y estabilización de la descarga, mientras que adiciones de hidrógeno inhiben las reacciones de oxidación en la interfase gas - sólido. Estas reacciones de oxidación pueden originarse por la presencia residual de oxígeno en la mezcla gaseosa. Sin embargo, una vez formada la capa de nitruros, se puede

cortar el suministro de argón e hidrógeno y así incrementar el potencial de nitruración [16].

El potencial de nitruración varía a lo largo del tubo de reacción, descendiendo conforme se aleja de la descarga. El descenso en el potencial de nitruración depende del tiempo de vida de las especies reactivas, lo que a su vez depende de la potencia de la descarga, la velocidad del gas, la presión y la composición de la mezcla gaseosa [16]. Por otra parte, el potencial de nitruración en la interfase gás-sólido de la muestra es constante desde el inicio del tratamiento.

1.2 Objetivo

Estudio teórico y experimental del crecimiento de capas de nitruros en hierro puro y acero SAE-AISI 1010 tratados por nitruración iónica y por tratamiento post-descarga micro-ondas.

1.3 Metodología.

A continuación se describe brevemente la organización metodológica empleada en este trabajo:

Modelo teórico

Las ecuaciones de Fick se resuelven para el caso de difusión intersticial en un medio semi-infinito [17, 18, 19, 20], como se presenta en el anexo A y B. El modelo asume los coeficientes de difusión en los nitruros ε y γ' y en las fases de la austenita (γ) y ferrita

(α). La difusión del solvente (hierro) se considera despreciable en comparación con la del nitrógeno.

El modelo matemático es aplicado al crecimiento de capas concomitantes en el sistema binario Fe-N y en el sistema ternario Fe-C-N. Los programas se ejecutan con el auxilio de un paquete comercial (anexo C). Los resultados de la simulación matemática, tomando como base datos de la bibliografía, son presentados en el capítulo 2.

Estudio experimental

Se llevaron a cabo dos series de tratamientos de nitruración en hierro puro y acero SAE - AISI 1010 a temperaturas superiores e inferiores a la temperatura eutectoide. La primer serie de tratamientos se llevaron a cabo usando un reactor de nitruración en fase plasma, el cual trabaja con plasma débilmente ionizados y es descrito en el anexo E. La segunda serie se realizó con tratamientos post-descarga micro-ondas, para lo cual se montó un dispositivo de nitruración el cual es descrito en el anexo F.

Los tratamientos de nitruración se diseñaron considerando las variables que rigen los procesos de difusión: temperatura y tiempo. Los resultados de la cinética de crecimiento de capa de nitruros son presentados en el capítulo 3.

Análisis de resultados y conclusiones

Los resultados teórico-experimentales obtenidos son analizados y comparados entre sí y con los existentes en la bibliografía, lo que se presenta en el capítulos 5. En el capítulo 5 se presentan las principales conclusiones. Además, se mencionan los campos de investigación tecnológica y científica, en donde las experiencias originadas en el presente trabajo pueden ayudar en su realización.

Capítulo 2

Descripción de los modelos matemáticos propuestos.

En el capítulo anterior, se delinearon las principales características de los procesos de nitruración con amoníaco, en fase plasma y por el tratamiento post-descarga microondas. Además, se planteó la metodología usada en el desarrollo del presente trabajo.

En el presente capítulo, se presenta la simulación matemática del crecimiento de capas de nitruros concomitantes aplicados a los sistemas Fe - N y Fe - C - N.

En la sección 2.1, se presentan las suposiciones, objetivos y alcances de los modelos propuestos. La sección 2.2, presenta el equilibrio termodinámico Fe - N y Fe - C - N, sistemas sobre los que se basan los modelos y la simulación matemática de los mismos.

En la sección 2.3, se presenta los modelos matemáticos desarrollados para diversos equilibrios, en los sistemas Fe - N y Fe - C - N, así como los resultados de la simulación matemática.

2.1 Objetivos , suposiciones y alcances.

Objetivos:

1. Resolver analíticamente las ecuaciones de Fick para el caso de un sólido homogéneo semi-infinito.
2. Realizar la simulación matemática tomando como base el equilibrio termodinámico de los sistemas Fe - N y Fe - C - N.

Suposiciones:

1. Se considera el caso de difusión en un medio semi-infinito, para $t > 0$:

$$a) x = 0 \rightarrow C = C_s$$

$$b) x = \infty \rightarrow C = C_o$$

2. Los coeficientes de difusión son independiente de la posición y por ende de la concentración.
3. El transporte de masa es explicado por las leyes de Fick.
4. Las capas son compactas y evolucionan con frentes planos.
5. Existe equilibrio termodinámico en las interfases.
6. Las composiciones en equilibrio son constantes durante el proceso.
7. Los volúmenes específicos de las capas y del sustrato son iguales.
8. El avance de las interfases ocurre por el movimiento de átomos intersticiales.

BIBLIOTECA



Alcances y limitaciones:

1. El desarrollo de una metodología que permita determinar los coeficientes de difusión, a partir de datos experimentales, para el caso de formación y crecimiento

de capas de compactas de nuevas fases, formadas por difusión de un elemento extraño al sustrato.

2. Se considera que el sustrato es un sólido homogéneo, de manera que quedan excluidos factores metalúrgicos del sólido, tales como: tamaño de grano, segregaciones, etc.
3. No se considera un parámetro dentro del modelo que represente las etapas iniciales en la formación de los nitruros en la superficie.
4. La predicción en la evolución de las interfases y los perfiles de concentración estará limitado por los datos introducidos.
5. Los modelos no consideran las características y parámetros tecnológicos de los procesos experimentales con que se tratarán de correlacionar.

2.2 Equilibrio termodinámico Fe - N y Fe - C - N.

El estudio de la nitruración del hierro y de los aceros involucra los sistemas binario Fe - N y ternario Fe - C - N, como se muestra a continuación.

Sistema hierro - nitrógeno.

El diagrama Fe - N [40], figura 2.1, muestra que el nitrógeno puede entrar en solución sólida en el hierro α y γ . Más allá del límite de solubilidad del nitrógeno en las fases α y γ , el hierro y el nitrógeno puede formar una serie de soluciones sólidas intermedias: 1) γ' - Fe_4N , estable a temperaturas inferiores a 953 K; 2) ϵ que es un compuesto no estequiométrico con un vasto dominio de equilibrio; y 3) ζ - Fe_2N , estable a temperaturas inferiores a 773 K.¹

¹ El diagrama binario Fe - N y las fases en equilibrio, sus principales variedades y características se presentan en el anexo D (figura D.1 y tabla D.1).

A partir de una mezcla gaseosa nitrurante en contacto con hierro ($H_2 + N_2 + Ar$) podemos formar las fases del diagrama binario Fe - N, figura 2.2a². El equilibrio termodinámico, que permite la obtención de muestras homogéneas, no es alcanzado en tiempos largos, lo que origina una sucesión de capas. Las diferentes capas muestran un gradiente de concentración del N (figura 2.2b).

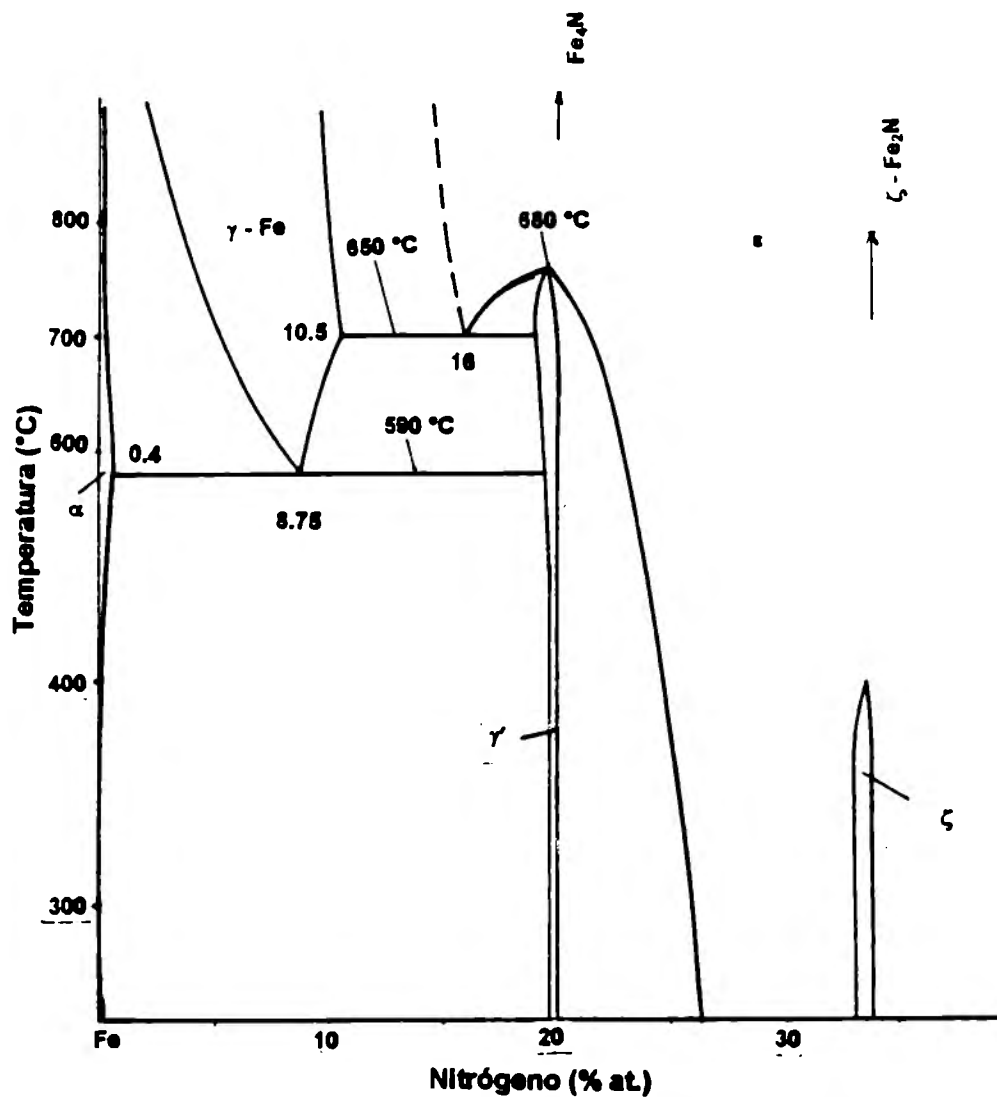


Figura 2.1. Diagrama de equilibrio binario Fe - N (O. Kubachewski [40]).

² Tomado de D. Gerardin [31], paginas 41-42.

Diversos equilibrios en la sucesión de capas son posibles, dependiendo de las presiones parciales del N y de la temperatura del tratamiento. La tabla 2.1, muestra los diferentes equilibrios en función de estos parámetros. Notar que tales equilibrios no se conservan a menos que la muestra sea templada, conservando a temperatura ambiente la estructura obtenida por difusión a la temperatura de tratamiento. Si el enfriamiento de las muestras es muy lento, las fases obtenidas a alta temperatura, tienden a transformarse en fases de equilibrio (figura 2.2d) a menores temperaturas.

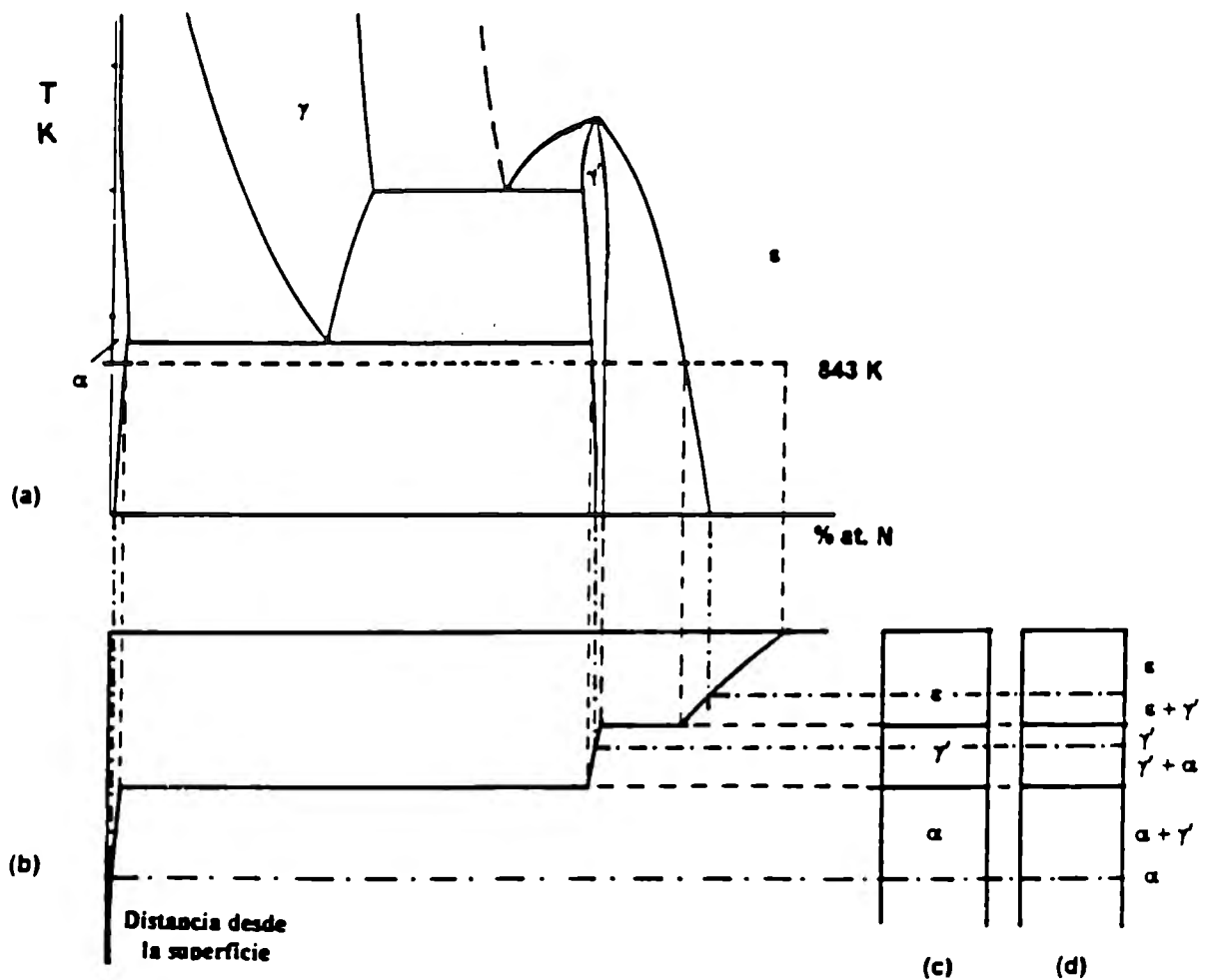


Figura 2.2. Esquemización de la sucesión de capas obtenidas en enfriamiento lento de un hierro nitrurado a 843 K.

- a) Diagrama de equilibrio Fe - N.
- b) Perfil de concentración del nitrógeno de las capas obtenidas en regimen difusional a 843 K.
- c) Esquemización de la sucesión de capas obtenidas a 843 K.
- d) Sucesión de capas obtenidas después del enfriamiento lento de la muestra.

Sistema hierro - carbono - nitrógeno.

La figura 2.3³, muestra un corte isotérmico del sistema Fe - C - N a 848 K. Las fases α y γ , forman soluciones sólidas con el C y el N de reducida solubilidad. Adicional al nitruro γ' , se distingue la presencia de la fase θ (cementita Fe_3C) y del carbonitruro ε ($-\text{Fe}_x\text{C}_y\text{N}_{1-y}$).

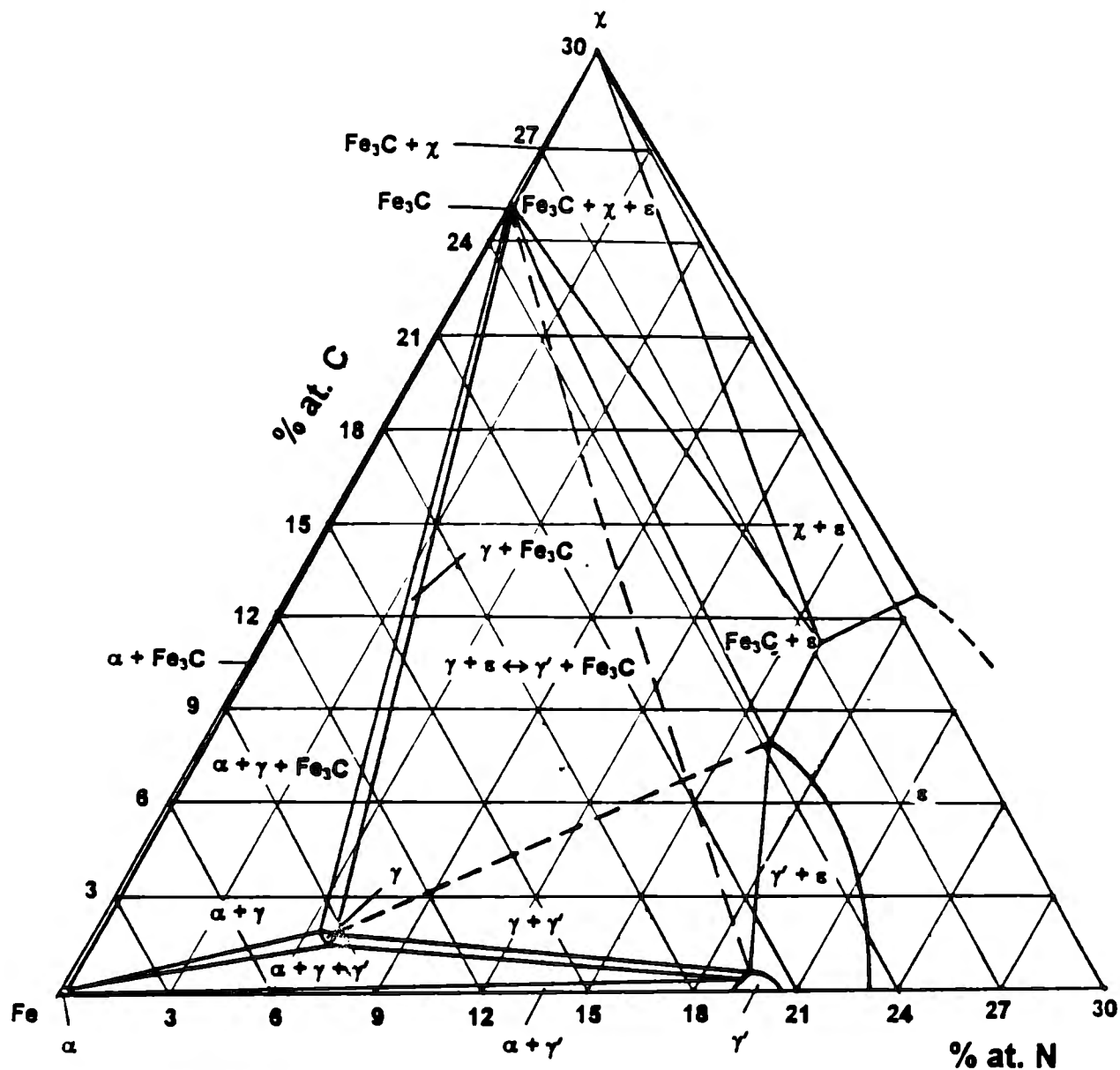


Figura 2.3. Corte isotérmico a 848 K del sistema ternario Fe - C - N (de V. Raghavan²).

³Junto con los cortes isotérmicos sobrepuestos a 823, 848 y 853 K, se presentan en el anexo D.

La nitruración de aceros al carbono, puede generar la formación de las fases del diagrama ternario Fe - C - N, expresada como una sucesión de capas. El equilibrio de fases que se alcance depende de la presión parcial del nitrógeno, de la temperatura y del contenido de carbono. Las configuraciones de capas estudiadas se presentan en los siguientes párrafos.

Tabla 2.1. Equilibrios de capas como función de la presión parcial del nitrógeno y la temperatura de la muestra [12].

T (K)	Presión parcial del nitrógeno				
	Débil presión			Fuerte presión	
T < 863	α		γ'/α		$\epsilon/\gamma'/\alpha$
863 < T < 923	α	γ/α	$\gamma'/\gamma/\alpha$		$\epsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$
923 < T < 953	α	γ/α	$\epsilon/\gamma/\alpha$	$\gamma'/\epsilon/\gamma/\alpha$	$\epsilon/\gamma'/\epsilon/\gamma/\alpha$
T > 953	α	γ/α			$\epsilon/\gamma/\alpha$

1. *Zonas de difusión en α y γ .* La difusión de nitrógeno en α y γ en aceros, sin precipitación de otras fases, se da para presiones parciales del N muy débiles. La presencia de carbono en solución sólida en α y γ , inhibe la difusión del nitrógeno. Probablemente, las colonias de perlita, por la presencia de cementita, generen este mismo efecto [6].

2. *Equilibrios de capas γ'/α y $\gamma'/\gamma/\alpha$.* La capa de γ' sólo se obtiene para contenidos bajos de C (p. ej., menores a 0.2 % en peso a 823 K) y presiones parciales de N lo suficientemente fuertes, para generar una concentración de N, en la superficie, dentro de la región de equilibrio de γ' . Los equilibrios γ'/α y $\gamma'/\gamma/\alpha$, se forman a temperaturas de tratamiento en la muestra inferiores y superiores a la del eutectoide⁴, respectivamente.

⁴ Según D. Gerardin [31], el eutectoide en el diagrama ternario Fe - C - N es de 843 K.

3. *Equilibrios de capas $\epsilon/\gamma'/\alpha$ y $\epsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$.* Los equilibrios $\epsilon/\gamma'/\alpha$ y $\epsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$, se forman en aceros bajo carbono (p. ej., menores a 0.2 % en peso a 823 K) a temperaturas inferiores y superiores a la del eutectoide, respectivamente. La presión parcial del nitrógeno debe ser tan alta como para generar una concentración de N, en equilibrio con la superficie, dentro de la región de equilibrio de ϵ .

4. *Equilibrios de capas ϵ/α y $\epsilon/\gamma/\alpha$.* Los aceros con contenidos medios y de alto carbono, de media y baja aleación, presentan los equilibrios ϵ/α y $\epsilon/\gamma/\alpha$, al ser nitrurados a temperaturas inferiores y superiores a la eutectoide, respectivamente. La presión parcial del N, puede ser de magnitud intermedia, puesto que la formación de γ' se inhibe por la presencia del carbono y de los elementos aleantes [21].

El enfriamiento lento de los equilibrios formados por arriba del eutectoide (γ - difusión, $\gamma'/\gamma/\alpha$, $\epsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$ y $\epsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$) tiende a transformarse a mezclas de fases. El descenso en la temperatura genera cambio en los límites de solubilidad de las fases presentes. La figura 2.3d, esquematizó estos cambios para el caso de un hierro nitrurado. La tabla 2.2, muestra los cambios para un acero cuyo equilibrio formado a 853 K es $\epsilon/\gamma/\alpha$.

Tabla 2.2. Resumen de la evolución de las capas con el curso del enfriamiento.

853 K	848 K	823 K
ϵ	ϵ	ϵ
		$\epsilon + \gamma'$
	$\epsilon + \gamma$	$\epsilon \rightarrow \epsilon + \gamma'$
		$\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$
γ	γ	$\alpha + \gamma'$
α	α	$\alpha + \gamma'$

2.3 Solución analítica a las ecuaciones de difusión de Fick para el sistema en equilibrio Fe - N y Fe - C - N.

Las leyes de Fick son resueltas para los equilibrios que resultan de la nitruración de un hierro puro y un acero con 0.10 % de C (\approx SAE-AISI 1010), a temperaturas inferiores y superiores a la eutectoide, asumiendo diversas concentraciones de N en equilibrio con la superficie. Estos equilibrios son: γ'/α , $\varepsilon/\gamma'\alpha$, $\varepsilon/\gamma\alpha$ y $\varepsilon/\gamma'\gamma\alpha$ (anexo B) descritos en la sección anterior.

Los coeficientes de difusión del N en las fases α , γ y γ' , son tomados de la bibliografía [16, 22, 23] (ecs. D1-3, Anexo D). El coeficiente de difusión del N en la fase ε , se deduce a partir de datos experimentales [24] como se indica al final de anexo C. Las concentraciones en equilibrio usadas para la simulación matemática, se deducen de los diagramas de fases presentados y como se explica en el anexo D. Estos valores se muestran en la tabla 2.3.

2.3.1 Equilibrio γ'/α .

La resolución analítica de la segunda ley de Fick y del balance de materia en la interfase $\lambda_{\gamma'\alpha}$, se presenta en el anexo B.1. Los perfiles de concentración son descritos por las relaciones:

$$C_{\gamma'}(x,t) = C_s - \frac{(C_s - C_{2\gamma'\alpha})}{\Theta(\gamma')} \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'}t}}\right), \quad 0 < x < \lambda_{\gamma'\alpha} \quad \dots(2.1a)$$

$$C_{\alpha}(x,t) = C_0 + (C_{1\gamma\alpha} - C_0) \frac{\left[1 - \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}t}}\right) \right]}{\left[1 - \Theta\left(\gamma\sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_{\alpha}}}\right) \right]}, \lambda_{\gamma\alpha} < x < \infty \quad \dots(2.1b)$$

Tabla 2.3. Relación de datos usados para la simulación matemática.

Temperatura (K)	823	898
I. Coeficientes de difusión (m²/s)⁶		
D _α	1.665x10 ⁻¹¹	1.987x10 ⁻¹¹
D _γ	-	1.52x10 ⁻¹⁴
D _{γ'}	1.482x10 ⁻¹³	3.232x10 ⁻¹³
D _ε	2.5234x10 ⁻¹³	5.5031x10 ⁻¹³
II. Concentraciones en equilibrio (% at.)		
1. Hierro	γ'/α	ε/γ'/γ/α
C _s	19.725 (α+γ'/γ')	24 (γ'+ε/ε)
	19.95 (γ'/γ'+ε)	30 (ε)
	25(γ'+ε/ε) ⁷	
	28(ε) ⁷	
C _{2εγ'}	24	22.25
C _{1εγ'}	20	20
C _{2γ'γ}	-	19
C _{1γ'γ}	-	9.625
C _{2γ'α}	-	6.5
C _{1γ'α}	-	0.365
C _{2γ'α}	19.625	-
C _{1γ'α}	0.275	-
C ₀	0	0
2. Acero SAE-AISI 1010	ε/γ'/α	ε/γ/α
C _s	25 (γ'+ε/ε)	22.5 (γ'+ε/ε)
	28 (ε)	25 (ε)
C _{2εγ}	-	22.25 ⁸
C _{1εγ}	-	9.25 ⁸
C _{2γ'α}	-	6.25 ⁸
C _{1γ'α}	-	0.35 ⁸
C _{2εγ'}	23.73	-
C _{1εγ'}	19.15	-
C _{2γ'α}	17.97	-
C _{1γ'α}	0.25	-
C ₀	0	0

⁶La unidades de los coeficientes de difusión introducidos a los modelos son μm²/s.

⁷Valores usados para el equilibrio ε/γ'/α.

⁸Valores aproximados.

El balance de materia nos conduce a la ecuación:

$$\left(\frac{C_s - C_{2\gamma'\alpha}}{\Theta(\gamma')} \right) \cdot \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}} \cdot e^{-\gamma'^2} = \gamma' \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}} (C_{2\gamma'\alpha} - C_{1\gamma'\alpha}) + \frac{(C_{1\gamma'\alpha} - C_0) e^{-\gamma'^2 \frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}}}{1 - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}}\right)} \dots (2.2)$$

La figura 2.4, muestra la evolución de la interfase $\lambda_{\gamma\alpha}$ para los casos extremos: la concentración en la superficie próxima al equilibrio $\alpha+\gamma'/\gamma'$ y la concentración en la superficie próxima al equilibrio $\gamma'/\gamma'+\varepsilon$.

La figura 2.5 y 2.6, muestran el perfil de concentraciones de N a través de las fases γ' y α ; para concentraciones del N en la superficie de 19.725 y 19.95 % at., respectivamente; a tiempos de 30, 60, 120 y 240 min.

2.3.2 Equilibrio $\varepsilon/\gamma'/\alpha$.

La resolución analítica de la segunda ley de Fick y del balance de materia en la interfase $\lambda_{\varepsilon\gamma'}$ y $\lambda_{\gamma'\alpha}$, se presenta en el anexo B.1. Los perfiles de concentración son descritos por las relaciones:

$$C_\varepsilon(x,t) = C_s - (C_s - C_{2\varepsilon\gamma'}) \left\{ \frac{\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\varepsilon t}}\right)}{\Theta(\varepsilon)} \right\}, \quad 0 < x < \lambda_{\varepsilon\gamma'} \quad \dots (2.3a)$$

$$C_{\gamma'}(x,t) = C_{2\gamma'\alpha} - \frac{(C_{1\varepsilon\gamma'} - C_{2\gamma'\alpha})}{\Theta(\gamma') - \Theta\left(\sqrt{\varepsilon \frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}}\right)} \left[\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}}\right) - \Theta(\gamma') \right], \quad \lambda_{\varepsilon\gamma'} < x < \lambda_{\gamma'\alpha} \quad \dots (2.3b)$$

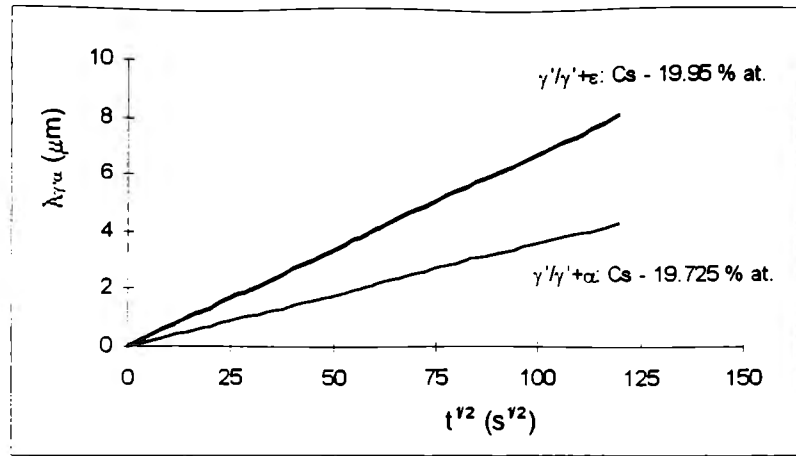


Figura 2.4. Evolución de la interfase $\lambda_{\gamma/\alpha}$ en hierro puro.

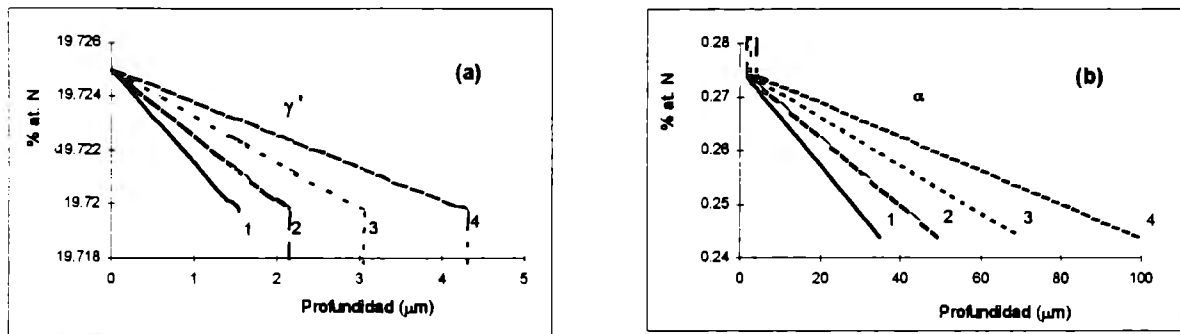


Figura 2.5. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) γ' y b) α , para Cs - 19.725; en hierro puro. 1) 30 min, 2) 60 min, 3) 120 min y 4) 240 min.

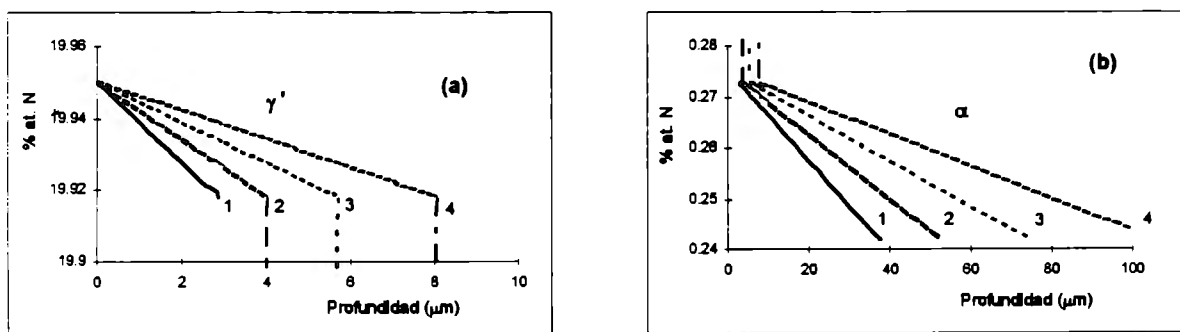


Figura 2.6. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) γ' y b) α ; para Cs - 19.95. 1) 30 min, 2) 60 min, 3) 120 min y 4) 240 min.

$$C_{\alpha}(x,t) = C_o + (C_{1\gamma'\alpha} - C_o) \left\{ \frac{1 - \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}t}}\right)}{1 - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_{\alpha}}}\right)} \right\}, \lambda_{\gamma'\alpha} < x < \infty \quad \dots(2.3c)$$

El balance de materia sobre ambas interfases, nos conduce a las ecuaciones acopladas:

$$\frac{(C_s - C_{2\varepsilon\gamma'})}{\Theta(\varepsilon)} \cdot \sqrt{\frac{D_{\varepsilon}}{D_{\gamma'}}} \cdot e^{-\varepsilon^2} = \sqrt{\frac{D_{\varepsilon}}{D_{\gamma'}}} \cdot \varepsilon \sqrt{\pi} (C_{2\varepsilon\gamma'} - C_{1\varepsilon\gamma'}) + \frac{(C_{1\varepsilon\gamma'} - C_{2\gamma'\alpha}) e^{-\varepsilon^2 \frac{D_{\varepsilon}}{D_{\gamma'}}}}{\Theta(\gamma') - \Theta\left(\varepsilon \sqrt{\frac{D_{\varepsilon}}{D_{\gamma'}}}\right)} \quad \dots(2.4a)$$

$$\frac{(C_{1\gamma'\alpha} - C_o)}{1 - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_{\alpha}}}\right)} \cdot \frac{e^{-\gamma'^2 \frac{D_{\gamma'}}{D_{\alpha}}}}{\sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_{\alpha}}}} = -\gamma' \sqrt{\pi} (C_{2\gamma'\alpha} - C_{1\gamma'\alpha}) + \frac{(C_{1\varepsilon\gamma'} - C_{2\gamma'\alpha}) \cdot e^{-\gamma'^2}}{\left(\Theta(\gamma') - \Theta\left(\varepsilon \sqrt{\frac{D_{\varepsilon}}{D_{\gamma'}}}\right)\right)} \quad \dots(2.4b)$$

En la simulación del equilibrio $\varepsilon/\gamma'/\alpha$, se consideraron la nitruración de un hierro puro y un acero SAE-AISI 1010 a temperaturas inferiores a la del eutectoide.

Caso I: La figura 2.7a-b, muestra la evolución de las interfases $\lambda_{\varepsilon\gamma'}$ y $\lambda_{\gamma'\alpha}$ en un acero SAE-AISI 1010. Las concentraciones en la superficie consideradas son próximas al equilibrio $\gamma' + \varepsilon/\varepsilon$ y dentro de ε : 25 y 28 % at., respectivamente.

Las figuras 2.8 y 2.9, muestran el perfil de concentraciones de N a través de las fases ϵ , γ' y α , para concentraciones del N en la superficie de 25 y 28 % at., respectivamente; a tiempos de 30, 60 120 y 240 min.

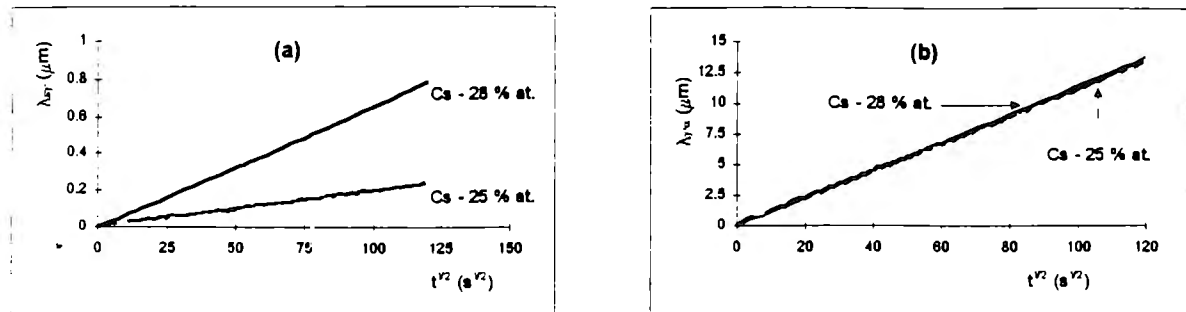


Figura 2.7. Evolución de las interfases: a) $\lambda_{\epsilon\gamma'}$ y b) $\lambda_{\gamma\alpha}$; en acero SAE-AISI 1010.

Caso II: La figura 2.10, muestra la evolución de las interfases $\lambda_{\epsilon\gamma'}$ y $\lambda_{\gamma\alpha}$ para un hierro puro, a las mismas concentraciones en la superficie, consideradas en el caso I. Las figuras 2.11 y 2.12, los perfiles de concentración de N en las fases ϵ , γ' y α , para las mismas concentraciones en las superficie y tiempos consideradas en el caso I.

2.3.3 Equilibrio $\epsilon/\gamma/\alpha$.

La resolución analítica de la segunda ley de Fick y del balance de materia en las interfases $\lambda_{\epsilon\gamma'}$ y $\lambda_{\gamma\alpha}$, se presenta en el anexo B.3. Los perfiles de concentración son predichos por las relaciones:

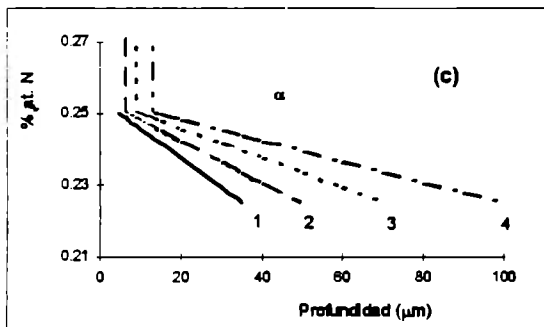
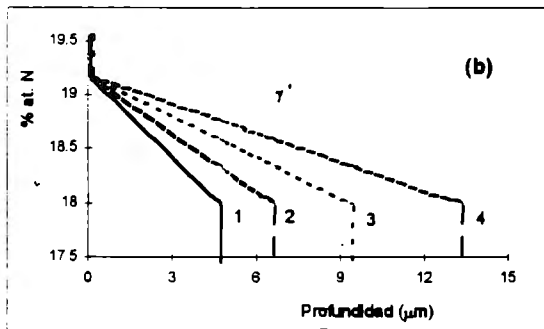
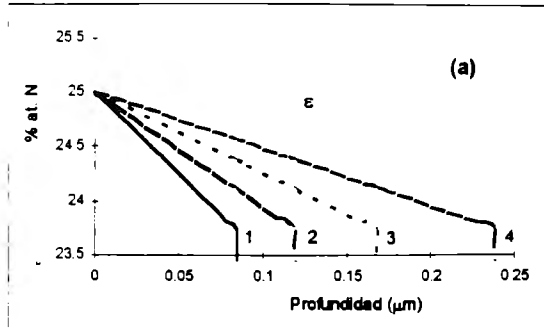


Figura 2.8. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ' y c) α , para $C_s = 25$; en acero SAE-AISI 1010. 1) 30 min, 2) 60 min, 3) 120 min y 4) 240 min.

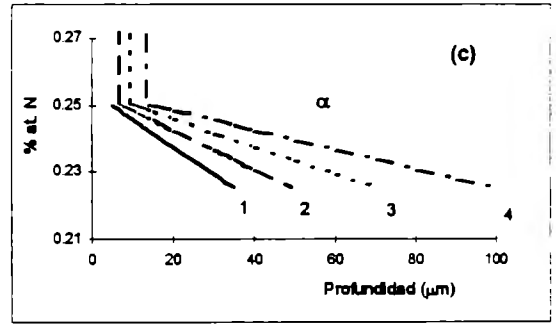
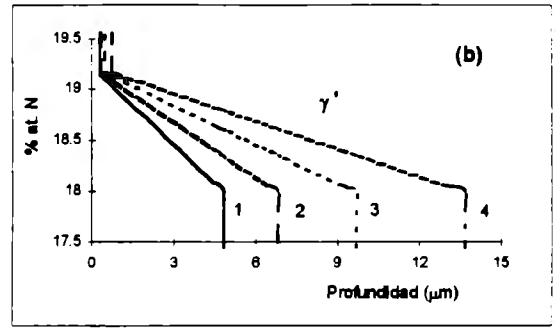
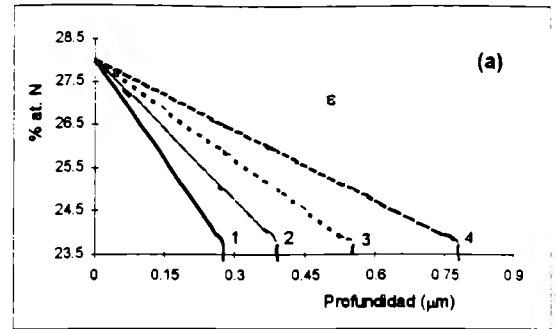


Figura 2.9. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ' y c) α ; para $C_s = 28$, en acero SAE-AISI 1010. 1) 30 min, 2) 60 min, 3) 120 min y 4) 240 min.

$$C_{\varepsilon}^*(x,t) = C_s - (C_s - C_{2\varepsilon\gamma}) \left\{ \frac{\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon}t}}\right)}{\Theta(\varepsilon)} \right\}, 0 < x < \lambda_{\varepsilon\gamma} \quad \dots(2.5a)$$

$$C_{\gamma}(x,t) = C_{2\gamma\alpha} - \frac{(C_{1\varepsilon\gamma} - C_{2\gamma\alpha})}{\Theta(\gamma) - \Theta\left(\sqrt{\varepsilon \frac{D_{\varepsilon}}{D_{\gamma}}}\right)} \left[\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma}t}}\right) - \Theta(\gamma) \right], \lambda_{\varepsilon\gamma} < x < \lambda_{\gamma\alpha} \quad \dots(2.5b)$$

$$C_{\alpha}(x,t) = C_o + (C_{1\gamma\alpha} - C_o) \left\{ \frac{1 - \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}t}}\right)}{1 - \Theta\left(\gamma \sqrt{\frac{D_{\gamma}}{D_{\alpha}}}\right)} \right\}, \lambda_{\gamma\alpha} < x < \infty \quad \dots(2.5c)$$

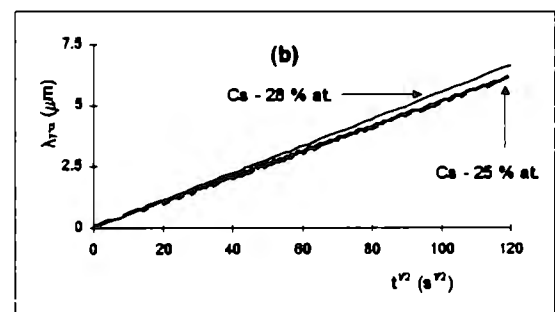
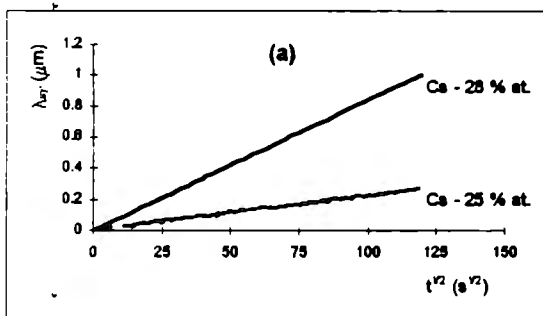


Figura 2.10. Evolución de las interfases: a) $\lambda_{\varepsilon\gamma}$ y b) $\lambda_{\gamma\alpha}$; en hierro puro.

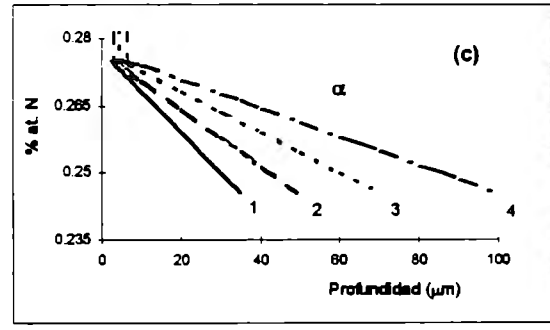
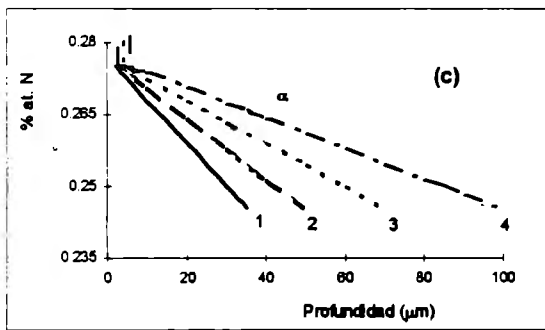
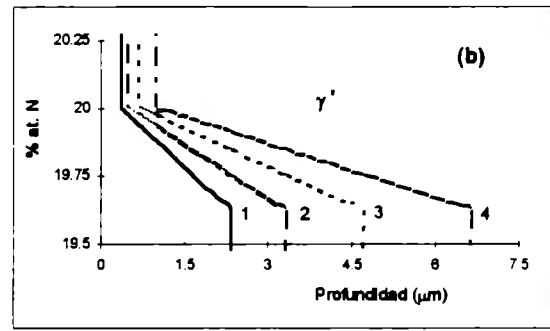
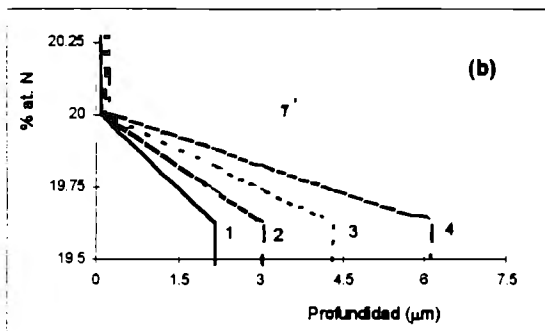
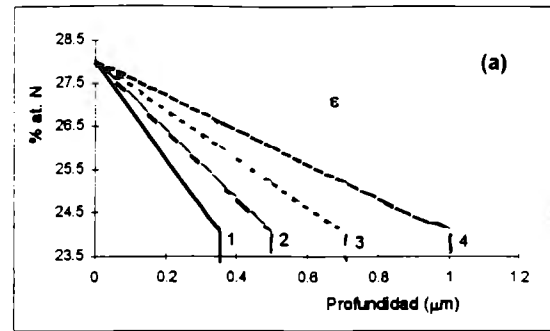
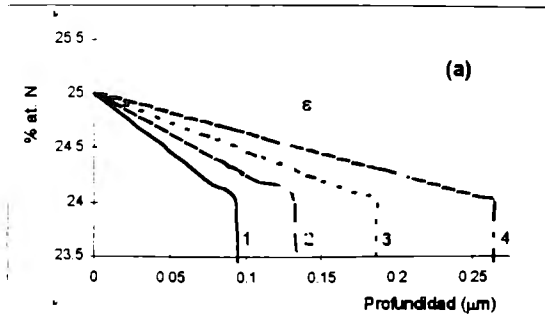


Figura 2.11. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ' y c) α , para Cs - 25; en hierro puro. 1) 30 min, 2) 60 min, 3) 120 min y 4) 240 min.

Figura 2.12. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ' y c) α ; para Cs - 28, en hierro puro. 1) 30 min, 2) 60 min, 3) 120 min y 4) 240 min.

El balance de materia sobre ambas interfases, nos conduce a las ecuaciones acopladas:

$$\frac{(C_s - C_{2\epsilon\gamma})}{\Theta(\epsilon)} \cdot \sqrt{\frac{D_\epsilon}{D_\gamma}} \cdot e^{-\epsilon^2} = \sqrt{\frac{D_\epsilon}{D_\gamma}} \cdot \epsilon \sqrt{\pi} (C_{2\epsilon\gamma} - C_{1\epsilon\gamma}) + \frac{(C_{1\epsilon\gamma} - C_{2\gamma\alpha}) e^{-\epsilon^2 \frac{D_\epsilon}{D_\gamma}}}{\Theta(\gamma) - \Theta\left(\epsilon \sqrt{\frac{D_\epsilon}{D_\gamma}}\right)} \quad \dots(2.6a)$$

$$\frac{(C_{1\gamma\alpha} - C_o)}{1 - \Theta\left(\gamma \sqrt{\frac{D_\gamma}{D_\alpha}}\right)} \cdot \frac{e^{-\gamma^2 \frac{D_\gamma}{D_\alpha}}}{\sqrt{\frac{D_\gamma}{D_\alpha}}} = -\gamma \sqrt{\pi} (C_{2\gamma\alpha} - C_{1\gamma\alpha}) + \frac{(C_{1\epsilon\gamma} - C_{2\gamma\alpha}) \cdot e^{-\gamma^2}}{\left(\Theta(\gamma) - \Theta\left(\epsilon \sqrt{\frac{D_\epsilon}{D_\gamma}}\right)\right)} \quad \dots(2.6b)$$

La figura 2.13, muestra la evolución de las interfases $\lambda_{\epsilon\gamma}$ y $\lambda_{\gamma\alpha}$. En la simulación matemática, se consideraron concentraciones de N en las superficie extremas, esto es, próxima al equilibrio $\gamma+\epsilon/\epsilon$ y dentro de ϵ : 22.5 y 25 % at.

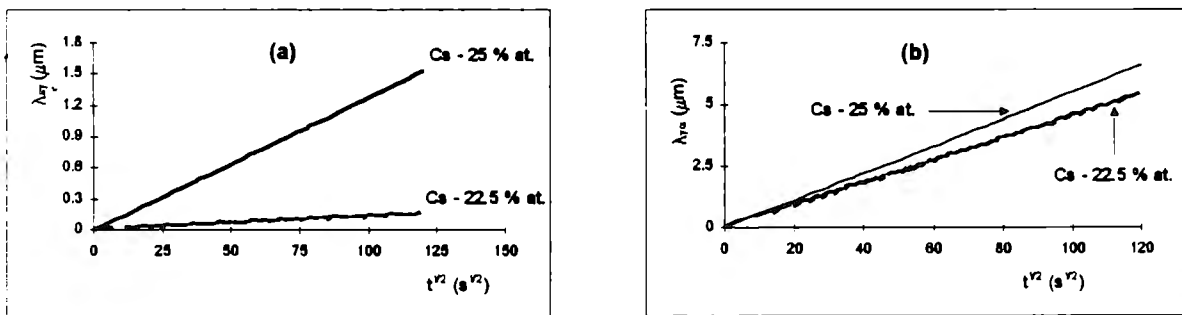


Figura 2.13. Evolución de las interfase a) $\lambda_{\epsilon\gamma}$ y b) $\lambda_{\gamma\alpha}$; en acero SAE - AISI 1010.

Las figuras 2.14 y 2.15, muestran los perfiles de concentración de N a través de las fases ε , γ y α ; considerando las concentraciones del N en la superficie de 22.5 y 25 % at., respectivamente; a tiempos de 30, 60 120 y 240 min.

2.3.4 Equilibrio $\varepsilon/\gamma'/\alpha$.

La resolución analítica de la segunda ley de Fick y del balance de materia en las interfases $\lambda_{\varepsilon\gamma}$, $\lambda_{\gamma'\gamma}$ y $\lambda_{\gamma\alpha}$, se presenta en el anexo B.4. Los perfiles de concentración son predichos por las relaciones:

$$C_{\varepsilon}(x,t) = C_s - (C_s - C_{2\varepsilon\gamma'}) \frac{\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon}t}}\right)}{\Theta(\varepsilon)}, \quad 0 < x < \lambda_{\varepsilon\gamma'} \quad \dots(2.7a)$$

$$C_{\gamma'}(x,t) = C_{2\gamma'\gamma} - \frac{(C_{1\varepsilon\gamma'} - C_{2\gamma'\gamma}) \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'}t}}\right)}{\Theta(\gamma') - \Theta\left(\varepsilon \sqrt{\frac{D_{\varepsilon}}{D_{\gamma'}}}\right)}, \quad \lambda_{\varepsilon\gamma'} < x < \lambda_{\gamma'\gamma} \quad \dots(2.7b)$$

$$C_{\gamma}(x,t) = C_{2\gamma\alpha} - \frac{(C_{1\gamma'\gamma} - C_{2\gamma\alpha})}{\Theta(\gamma) - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_{\gamma}}}\right)} \left(\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma}t}}\right) - \Theta(\gamma) \right), \quad \lambda_{\gamma'\gamma} < x < \lambda_{\gamma\alpha} \quad \dots(2.7c)$$

$$C_\alpha(x,t) = C_o + (C_{1\gamma\alpha} - C_o) \left[\frac{1 - \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right)}{1 - \Theta\left(\gamma \sqrt{\frac{D_\gamma}{D_\alpha}}\right)} \right], \lambda_{\gamma\alpha} < x < \infty \quad \dots(2.7d)$$

El balance de materia sobre ambas interfases, nos conduce a las ecuaciones acopladas:

$$\frac{(C_s - C_{2\epsilon\gamma'})}{\Theta(\epsilon)} \sqrt{\frac{D_\epsilon}{D_{\gamma'}}} e^{-\epsilon^2} = \epsilon \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{D_\epsilon}{D_{\gamma'}}} (C_{2\epsilon\gamma'} - C_{1\epsilon\gamma'}) + \frac{(C_{1\epsilon\gamma'} - C_{2\gamma'\gamma}) e^{-\epsilon^2 \frac{D_\epsilon}{D_{\gamma'}}}}{\Theta(\gamma') - \Theta\left(\epsilon \sqrt{\frac{D_\epsilon}{D_{\gamma'}}}\right)} \quad \dots(2.8a)$$

$$\frac{(C_{1\epsilon\gamma'} - C_{2\gamma'\gamma})}{\Theta(\gamma') - \Theta\left(\epsilon \sqrt{\frac{D_\epsilon}{D_{\gamma'}}}\right)} e^{-\gamma'^2} = \gamma' \sqrt{\pi} (C_{2\gamma'\gamma} - C_{1\gamma'\gamma}) + \frac{(C_{1\gamma'\gamma} - C_{2\gamma\alpha}) e^{-\gamma'^2 \frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}}}{\sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}} \left[\Theta(\gamma) - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}}\right) \right]} \quad \dots(2.8b)$$

$$\frac{(C_{1\gamma\alpha} - C_o) e^{-\gamma'^2 \frac{D_\gamma}{D_\alpha}}}{1 - \Theta\left(\gamma \sqrt{\frac{D_\gamma}{D_\alpha}}\right) \sqrt{\frac{D_\gamma}{D_\alpha}}} = -\gamma \sqrt{\pi} (C_{2\gamma\alpha} - C_{1\gamma\alpha}) + \frac{(C_{1\gamma'\gamma} - C_{2\gamma\alpha}) e^{-\gamma'^2}}{\Theta(\gamma) - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}}\right)} \quad \dots(2.8c)$$

La figura 2.16, muestra la evolución de las interfases $\lambda_{\epsilon\gamma}$, $\lambda_{\gamma\gamma}$ y $\lambda_{\gamma\alpha}$. En la simulación matemática, se consideraron concentraciones de N en las superficie extremas, esto es, próxima al equilibrio $\gamma'+\epsilon/\epsilon$ y dentro de ϵ : 24 y 30 % at.

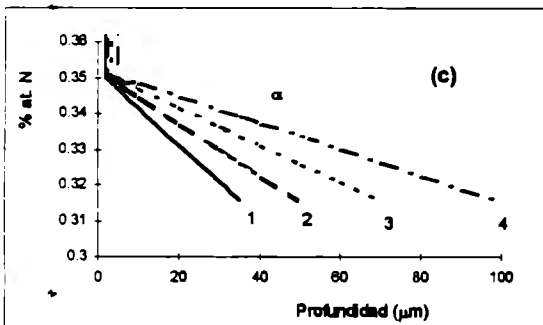
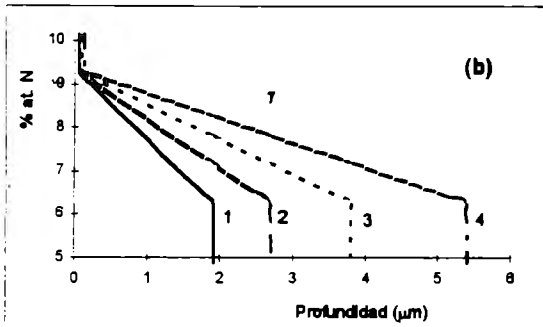
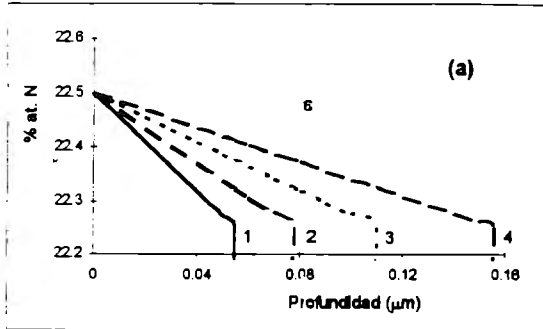


Figura 2.14. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ y c) α , para Cs - 22.5; en acero SAE - AISI 1010. 1) 30 min, 2) 60 min, 3) 120 min y 4) 240 min.

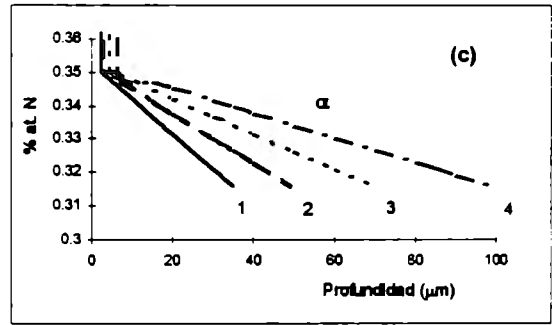
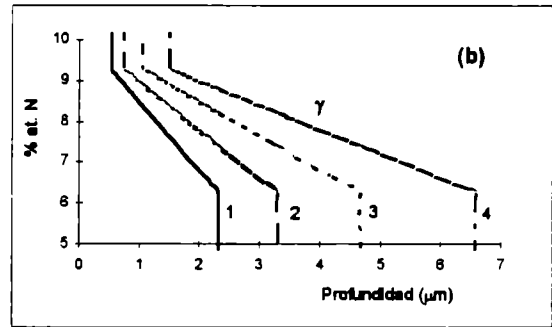
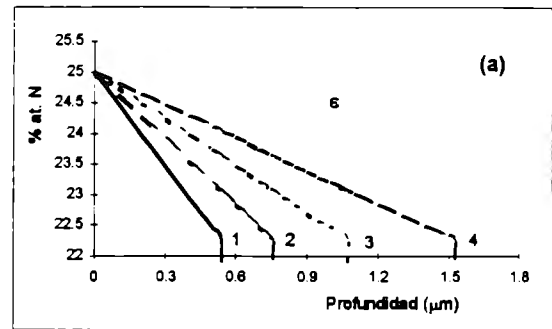


Figura 2.15. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ y c) α ; para Cs - 25; en acero SAE - AISI 1010. 1) 30 min, 2) 60 min, 3) 120 min y 4) 240 min.

Las figuras 2.17 y 2.18, muestran los perfiles de concentración de N a través de las fases ϵ , γ' , γ y α ; considerando las concentraciones del N en la superficie de 24 y 30 % at., respectivamente; a tiempos de 30, 60 120 y 240 min.

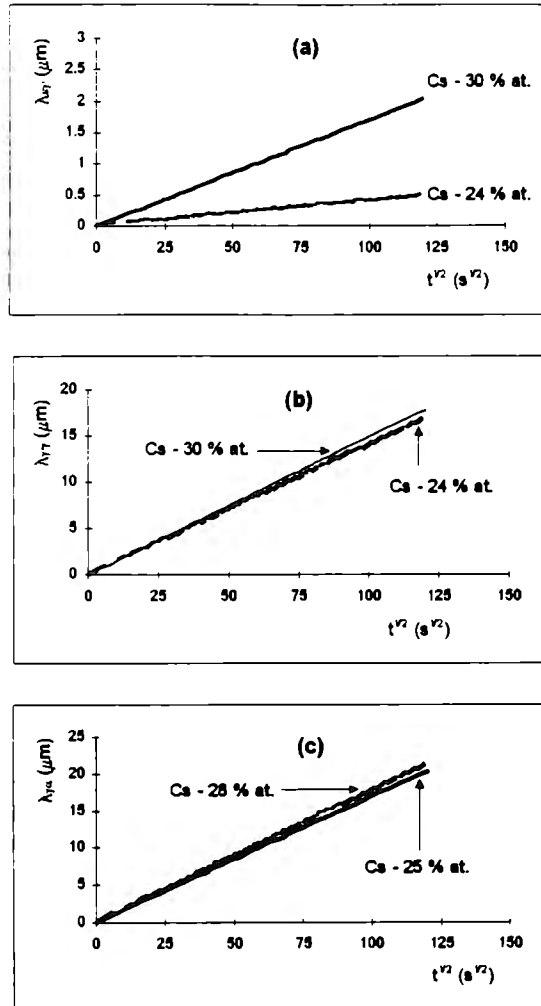


Figura 2.16. Evolución de las interfases: a) $\lambda_{\epsilon\gamma}$, b) $\lambda_{\gamma\gamma}$ y c) $\lambda_{\gamma\alpha}$; en hierro puro.

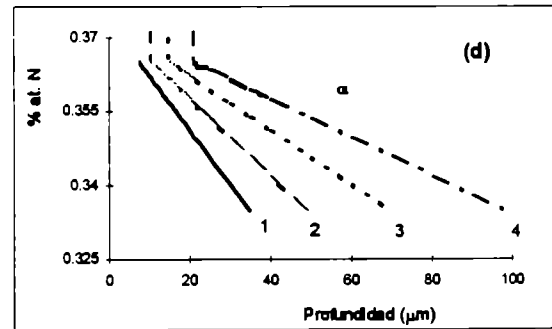
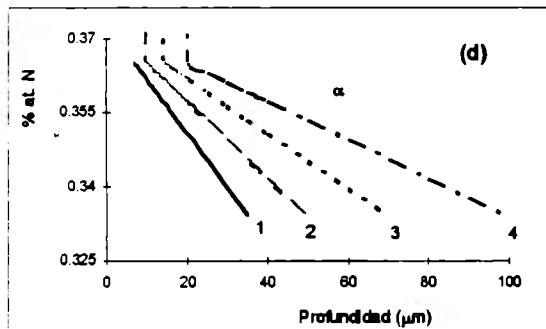
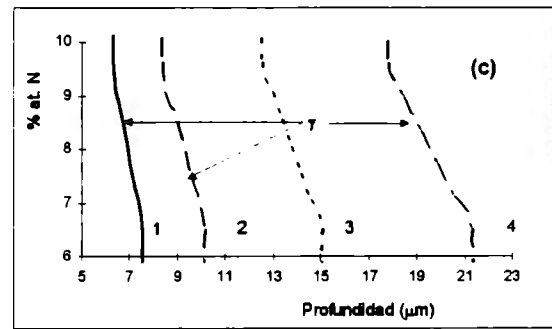
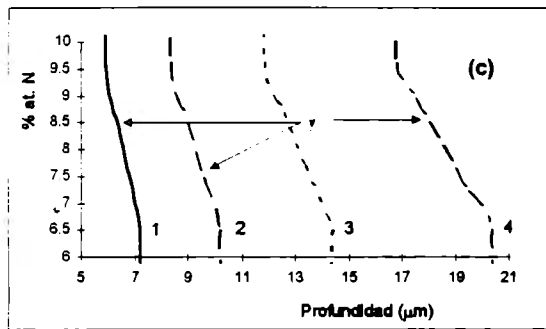
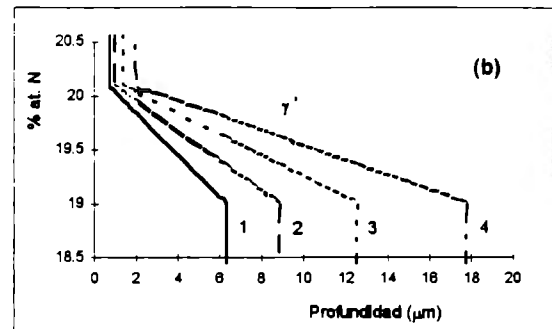
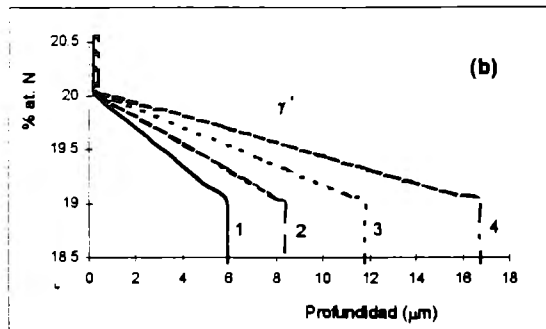
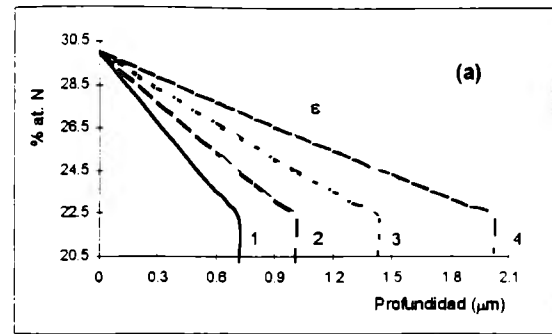
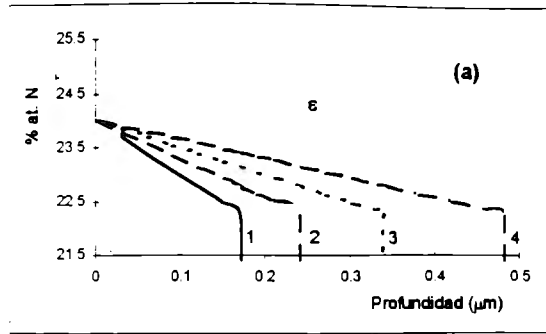


Figura 2.17. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ' , c) γ y c) α , para $C_s = 24$. 1) 30 min, 2) 60 min, 3) 120 min y 4) 240 min.

Figura 2.18. Evolución del perfil de concentraciones del N en las fases: a) ϵ , b) γ' , c) γ y d) α ; para $C_s = 30$. 1) 30 min, 2) 60 min, 3) 120 min y 4) 240 min.

2.4 Discusiones del capítulo.

El modelo matemático propuesto se basa en la consideración de un medio sólido homogéneo y libre de defectos, para los casos de difusión en un medio semi-infinito. El ajuste que exista entre el modelo matemático y los datos experimentales, dependerá de la precisión de los datos tomados de la bibliografía y del efecto que las variables asociadas del proceso tengan sobre la evolución de la concentración del N en la superficie expuesta; principalmente en las etapas iniciales del proceso.

El modelo matemático, es una opción para determinar los coeficientes de difusión para los casos que se ajusten a las suposiciones asumidas, tomando como base datos experimentales del crecimiento de capas, como el caso de la nitruración de hierros y aceros no aleados y de bajo carbono.

La aplicación del modelo matemático al sistema Fe - N y Fe - C - N, muestra que el potencial de nitrógeno en equilibrio con la superficie y la temperatura de la muestra son las variables más importantes para la transferencia de masa. Este efecto es marcadamente notable sobre la fase expuesta a la atmósfera nitrurante y sobre la zona de difusión en el hierro - α , sobre todo a temperaturas inferiores a la del eutectoide. La presencia de la austenita, en equilibrio con las otras fases, reporta crecimiento de capas concomitantes superiores a las estimadas cuando no está presente. Además, pequeños contenidos de carbono, presentes en solución sólida o formando agregados, limitan ligeramente el crecimiento de las capas concomitantes y la difusión del N.

El campo de solubilidad de la fase γ , relativamente más amplio en relación al del nitruro γ' , explica la diferencia de los coeficientes de difusión en favor de este último y por que el espesor de la austenita es mayor. En relación al nitruro ϵ , esta influencia no es tan clara. En los equilibrios ensayados bajo el modelo matemático, el espesor del nitruro ϵ , en relaciona las demás fases, es mínimo.

Capítulo 3

Estudio experimental de la nitruración iónica y con tratamiento post-descarga en hierros y aceros bajo con carbono.

El capítulo anterior, permite analizar el proceso de nitruración en hierros y aceros con bajo carbono, tomando como base la resolución analítica de las ecuaciones de Fick e introduciendo datos de diversos autores al modelo resultante. Se analizan diversos equilibrios del sistema binario Fe - N y ternario Fe - C - N.

En el presente capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos con procesos de nitruración en fase plasma y con un tratamiento de post-descarga, indicados en el capítulo 1. Los parámetros fijados en los tratamientos permiten discutir los resultados obtenidos con los de la simulación matemática.

La sección 3.1, presenta un análisis general de las variables que rigen el proceso de nitruración, primero en forma general, posteriormente particularizado para los procesos usados y para finalmente definir el diseño experimental propuesto.

Las secciones 3.2 y 3.3, presentan el desarrollo experimental y los resultados obtenidos en la nitruración con un plasma débilmente ionizado y por el tratamiento post-descarga micro-ondas, respectivamente.

3.1 Diseño Experimental.

La difusión del nitrógeno en el hierro es función de la temperatura, del tiempo y de la composición química del sustrato, entre otros parámetros. Los dos primeros, son parámetros independientes, y normalmente se controlan durante el proceso. La composición del sustrato relaciona termodinámicamente las posibilidades de reacción entre los elementos y las diversas interfases presentes en el estado sólido o en las reacciones gas - sólido. La cinética de las reacciones, depende de las actividades de los elementos y especies presentes.

Los procesos difusivos, a su vez, son dependientes de diversos parámetros físico-metalúrgicos, tales como: tamaño de grano, segregaciones, texturas; los cuales no siempre son controlados [25].

Las variables involucradas en la nitruración son muy diversas y dependen de la tecnología empleada. El análisis de estas variables, así como el diseño experimental propuesto, son presentados a continuación.

3.1.1 Nitruración iónica con un plasma débilmente ionizado - Análisis de variables.

El proceso de nitruración iónica, involucra las variables que se enumeran a continuación:

1. Presiones parciales del N_2 , H_2 y Ar.
2. Caída de potencia real aplicado (ΔV_{real}^1).
3. Temperatura.
4. Duración del ensayo.
5. Tiempo de residencia de las especies.

¹ El término usado en las referencias de lengua inglesa es "bias voltage".

6. Densidad de corriente (ρ_{corr})

7. Composición y constitución físico - metalúrgica del sustrato (material).

La mayoría de las propiedades básicas del plasma (densidad del gas, temperatura vibracional y rotacional, etcétera) no se toman en cuenta, y se considera que están involucradas en los parámetros del proceso de nitruración iónica (ρ_{corr} , presiones parciales de las especies, ΔV_{real}).

La naturaleza técnica del proceso de nitruración iónica obliga a las observaciones siguientes:

1) La temperatura depende de la geometría de la muestra y de la densidad de especies activas. Las pérdidas de calor de la muestra tratada dependen de la geometría, puesto que éstas son generadas principalmente por radiación.

2) La evolución de las presiones parciales de las especies reactivas en las etapas iniciales del proceso, son asociadas a la evolución del potencial de nitruración en la superficie de la muestra, y dependen de los parámetros de nitruración iónica. Sin embargo, debido a que se carece de medios para ponderar esta evolución y puesto que no es el objetivo central del presente trabajo el estimarla, se asumirá que el potencial de nitruración es constante desde el inicio.

3) Los factores físico-metalúrgicos asociados al material, son equivalentes para un conjunto de muestras cuando éstas son tomadas del mismo material base.

3.1.2 Nitruración por tratamiento post-descarga micro-ondas . Análisis de variables.

El proceso de nitruración asistido con un tratamiento post-descarga micro-ondas, involucra las variables que se enumeran a continuación:

1. Presiones parciales del N_2 , H_2 y Ar.

2. Potencia transferida.

3. Impedancia del acoplamiento tubo - cavidad.
4. Tiempo de residencia de las especies².
5. Temperatura.
6. Duración del ensayo.
7. Composición y constitución físico - metalúrgica del sustrato (material).

Las interacciones entre las especies reactivas y las paredes del tubo no se consideran por asumirlas despreciables [13]. Las siguientes observaciones deben considerarse:

- 1) La temperatura, a diferencia de la nitruración iónica, no depende de la geometría de la muestra y de la densidad de especies activas. La muestra se calienta con una unidad adicional de calor (ver figuras F.2-3, del anexo F). Puesto que la muestra está expuesta a una mezcla de gases que inciden a una velocidad alta sobre la muestra, y por las probables interacciones entre las especies reactivas y ésta, se llevo a cabo un mapeo de temperaturas (anexo F).
- 2) La densidad de especies reactivas se mantiene constante en la interfase gas-sólido de la muestra.
- 3) Los factores físico-metalúrgicos asociados al material, son equivalentes para un conjunto de muestras cuando éstas son tomadas del mismo material base.
- 4) El tiempo de residencia de las especies reactivas depende de: a) la rapidez con que son transportadas desde la región de la post-descarga hasta la pieza; y b) la reacción de las especies excitadas con las paredes del reactor (consideradas despreciables [13]). Por lo tanto, la rapidez del transporte dependerá de la configuración y dimensiones del dispositivo: 1) diámetro del tubo de cuarzo donde se realiza la descarga; 2) longitud de la región de de-excitación; 3) posición de la pieza, 4) diámetro del tubo de cuarzo donde se realiza la post-descarga; y 5) caudal de la mezcla.

² El tiempo de residencia de las especies que arriban a la pieza a nitrurar, depende de la vida media de las mismas. Ésto es asociado a la geometría y dimensiones del tubo de la descarga y de la post-descarga.

3.1.3 Experimento propuesto.

El análisis de los factores involucrados llevado a cabo, nos permite proponer el modelo de diseño experimental, mostrado en la Tabla 3.1. Las variables particulares de cada proceso no se especifican aquí.

Tabla 3.1. Diseño experimental propuesto.

VARIABLES INDEPENDIENTES	DESCRIPCIÓN
Procesos	1. Nitruración iónica 2. Tratamiento post-descarga
Material ³	1. Hierro puro 2. Acero SAE - AISI 1010
Temperatura	1. $T_1 > T_{\text{eutectoide}}$ 2. $T_2 < T_{\text{eutectoide}}$
Duración del ensayo ⁴	1. 30 min 2. 60 min 3. 120 min 4. 240 min
Mezcla de gases ⁵	Constante
Caudal ³	Constante
Presión total ³	Constante
Potencial de nitruración ⁶	Constante

³ El acero SAE - AISI 1010 se seleccionó porque por arriba del eutectoide el equilibrio de fases es $\epsilon/\gamma/\alpha$.

⁴ En nitruración asistida con un tratamiento post-descarga, se adicionó un quinto nivel correspondiente a un tratamiento de 15 min.

⁵ Los valores de esta variable son constantes y particulares de cada proceso seleccionado.

⁶ El potencial de nitruración en equilibrio con la superficie fue aproximadamente constante para ambos procesos: dentro del equilibrio de la fase ϵ .

Las variables que afectan el potencial de nitruración, tales como: mezcla de gases, caudal, presión total; se fijaron experimentalmente para alcanzar un potencial de nitruración dentro de la región de equilibrio del nitruro ϵ .

Las variables dependientes a evaluarse son el desplazamiento de las interfases (λ_{ij}) y la variación de masa antes y después de cada tratamiento (Δm). La selección de estas variables permite inferir la correlación entre el modelo matemático y los resultados experimentales y la comparación entre los procesos usados.

3.2 Nitruración con un plasma débilmente ionizado.

3.2.1 Desarrollo experimental.

Material

Se usaron piezas de hierro puro y de acero SAE - AISI 1010 de 11 mm de diámetro y 8 mm de espesor. La composición química se presenta en la tabla 3.2. El material no presentaba textura por trabajado en frío, por lo que no se consideró necesario someterlas a recocido.

Tabla 3.2. Composición de los materiales usados en el presente trabajo.

	C	Mn	P	S
Hierro ARMCO (ppm)	200	800	200	150
Acero SAE-AISI 1010 (% másico)	0.11	0.36	0.02	0.018

Las piezas se sometieron a un tratamiento de niquelado, siendo revestidas con capas de hasta 5 μm de espesor. Con el propósito de generar un sólo frente de difusión, una

de las secciones transversales se desbasto hasta malla 600 en SiC y se pulió en pasta de diamante de 6 μm .

Equipo

Las piezas se nitruran en un reactor experimental que trabaja con plasmas débilmente ionizados, el cual se describe en el anexo E. El caudal y las fracciones volumétricas de la mezcla de gases empleada, se seleccionó con base en los resultados obtenidos por M. Muñoz [26]. Las condiciones operacionales se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones operacionales de los tratamientos de nitruración iónica.

Temperatura de nitruración (K)	823, 898
Tiempo de nitruración (h)	0.5, 1, 2, 4
Presión total (Pa)	645
Mezcla N_2 - H_2 (% vol.)	52 - 48
Caudal de la mezcla (Ncm^3/min)	210
Voltaje aplicado (V) ⁷	565, 645
Enfriamiento (K/min)	10

Medición de temperatura

La medición indirecta de la temperatura (T_{ref}) se hizo introduciendo un termopar tipo K en una muestra de referencia, como se describe en el anexo E. El espécimen tarda aproximadamente 40 min en calentarse de manera homogénea (figura E.4 del anexo E). Se ajustaron curvas de ΔV_{real} vs T_{ref} , para controlar por ΔV_{real} la temperatura, para la mezcla de gases y caudal usado.

⁷ El valor de ρ_{comente} fue similar para todos los tratamientos y el control se realizó con base en la caída de voltaje real ánodo-cátodo (ΔV_{real})

La desviación de la temperatura de referencia con relación a la real se determinó experimentalmente. Muestras de acero SAE - AISI 1010 y hierro puro, cuya reacción eutectoide se presenta a los 843 y 863 K, respectivamente; fueron nitruradas a distintas temperaturas de referencia como función de ΔV_{real} (figura E.5, anexo E). La presencia de austenita transformada en éstas, permitió determinar la desviación de la temperatura real en relación a la de referencia que fue 25 K, igual para las temperaturas de tratamiento (823 y 898 K).

Preparación metalográfica

Los especímenes preparados para nitruración fueron sujetos a un limpiado ultrasónico en acetona industrial, para posteriormente pesarlos en una balanza OHAUS GA200 (sensibilidad de ± 0.0001 g). Las muestras nitruradas fueron enfriadas en el interior del reactor en un vacío de 300 - 350 Pa para posteriormente pesarlas a la temperatura ambiente en la misma balanza.

Para la observación de las capas, las muestras se seccionaron perpendicularmente a la superficie nitrurada y se encapsularon en bakelita. Se desbastaron en lijas abrasivas de 240, 320, 400 y 600; prepulidas en pasta de diamante de 3 μm y finalmente pulidas con silica coloidal. Las muestras fueron atacadas en nital al 4 %, por alrededor de 10 s.

Mediciones de espesores de capa

Las mediciones de los espesores de capa se llevaron a cabo en un microscopio Versamet 2 Union, bajo campo claro a 400X. Cada valor de espesor de capa es el promedio de 14 mediciones a distancias paralelas a la superficie de la capa.

3.2.2 Resultados.

La figura 3.1, muestra la evolución del espesor de las capas compactas de nitruros, en muestras de hierro, nitruradas a 823 K, temperatura inferior al punto de transformación

eutectoide. En esta figura se observa la formación de una capa compacta de nitruros ϵ seguida de una capa de nitruros γ' , seguida de una zona de difusión del nitrógeno en la ferrita. En esta zona se observa la precipitación de nitruros γ' y α'' .

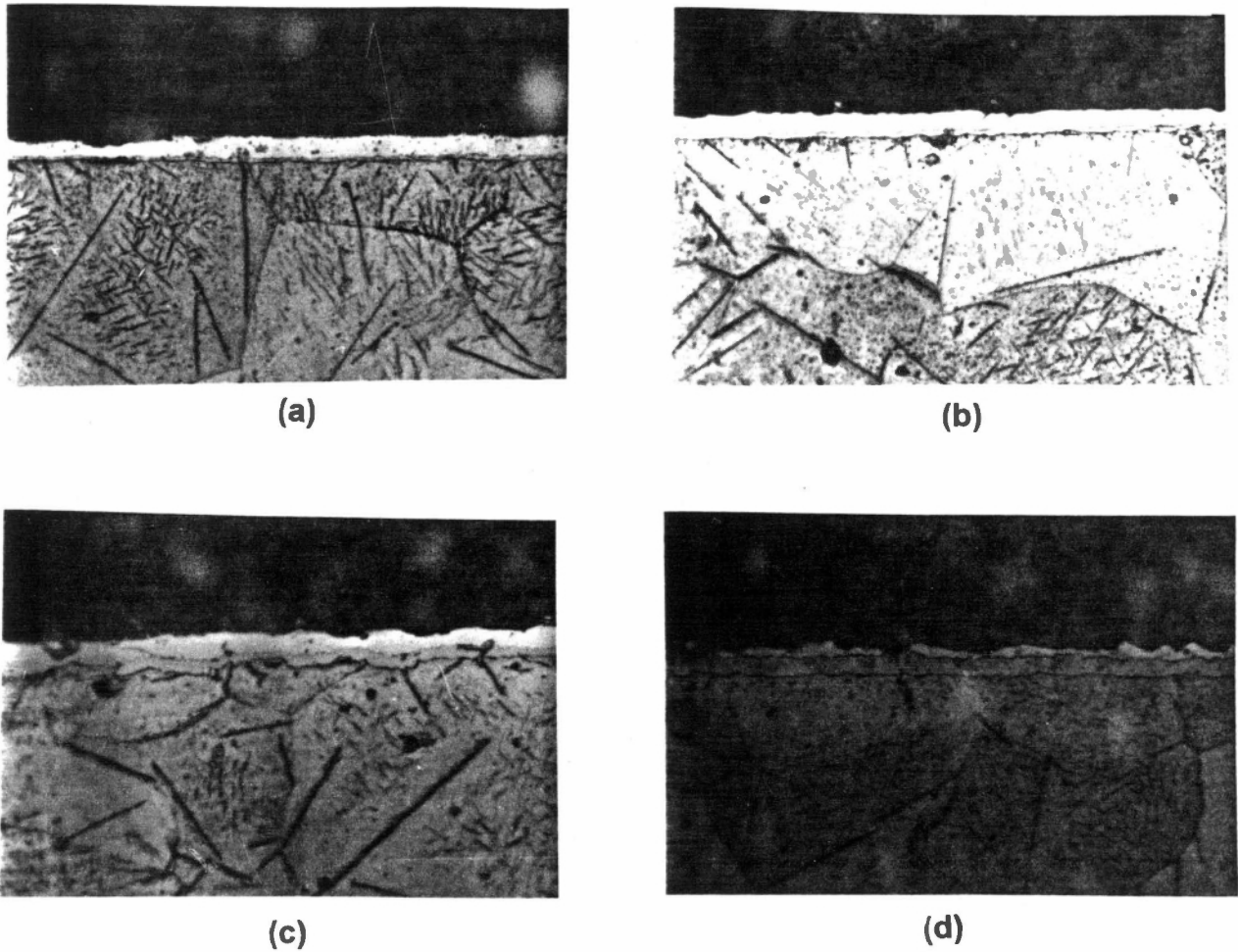


Figura 3.1. Evolución de las capas compactas de nitruros en hierro puro. La nitruación se realizó con un plasma débilmente ionizado, los parámetros operacionales se citan en la tabla 3.3. Temperatura: 823 K. Duración del tratamiento: (a) 30 min, (b) 1 h, (c) 2 h y (d) 4 h. 400X.

La figura 3.2, muestra la evolución del espesor de capas compactas de nitruros en muestras de hierro, nitruadas a 898 K, temperatura superior al punto de transformación eutectoide.

En la figura se observan la formación de tres regiones (o capas en equilibrio) seguida de una zona de difusión, compuesta esta última, de una precipitación de nitruros γ' y α'' en una matriz de hierro α . El equilibrio de las tres capas a la temperatura de tratamiento, corresponde al de una capa de nitruros ε seguida de una capa de nitruros γ' , y por una capa de austenita. La austenita se transforma en un conglomerado laminar de nitruro γ' y hierro α , de acuerdo a la transformación eutectoide durante el enfriamiento.

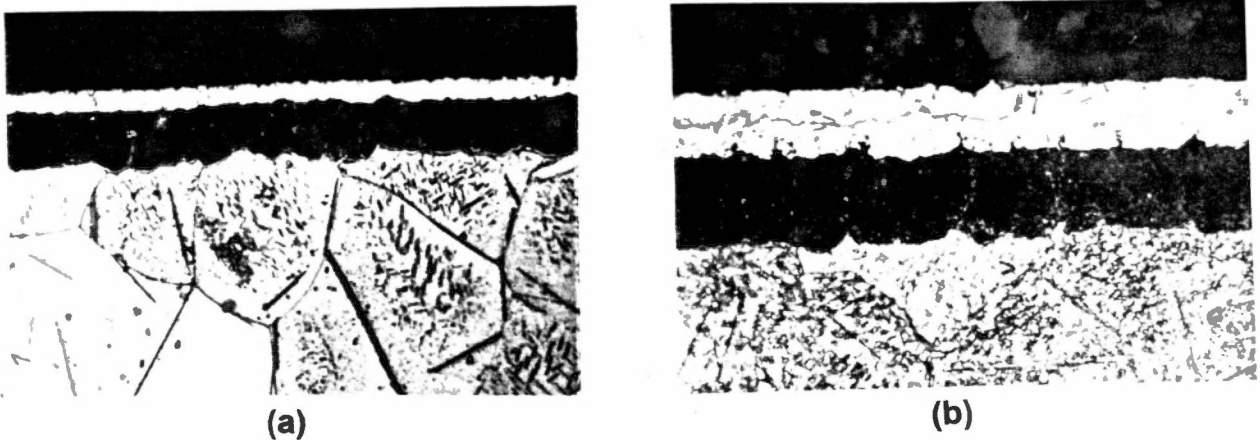


Figura 3.2. Evolución de las capas compactas de nitruros en hierro puro. La nitruración se realizó con un plasma débilmente ionizado, los parámetros operacionales se citan en la tabla 3.3. Temperatura: 898 K. Duración del tratamiento: (a) 30 min y (b) 1 h. 400X.

La figura 3.3, muestra la evolución de capas de nitruros en muestras de acero SAE - AISI 1010. La temperatura de tratamiento es de 823 K. Como se observa en la figura 3.3, la definición de estas capas no es clara. Análisis por difracción de rayos X, figura 3.4, permite identificar la presencia de nitruros ε y γ' , lo que permite deducir que la capa externa es de nitruros ε , seguida por una pequeña capa de nitruros γ' y una zona de difusión, como las ya descritas.

La figura 3.5, muestra la evolución de capas de nitruros en el acero SAE - AISI 1010, tratado a 898 K. El equilibrio formado a esa temperatura fue el de una capa de nitruros

ϵ , seguido de una capa de austenita (γ). La capa de nitruros ϵ , en equilibrio por arriba del eutectoide, se transforma a una mezcla de nitruros ϵ y γ' durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente, como se aprecia en la muestra tratada por 60 min (figura 3.5b). Por otra parte, la austenita se transforma parcialmente a la mezcla eutectoide de nitruros γ' y hierro α . Como se aprecia en las fotomicrografías, existen islotes de austenita retenida (γ) embebidas dentro de la austenita transformada. La presencia de austenita retenida, indica que el enfriamiento de las muestras no fue lo suficientemente lento como transformarla. Adicionalmente existe un efecto estabilizador del carbono de la misma austenita.

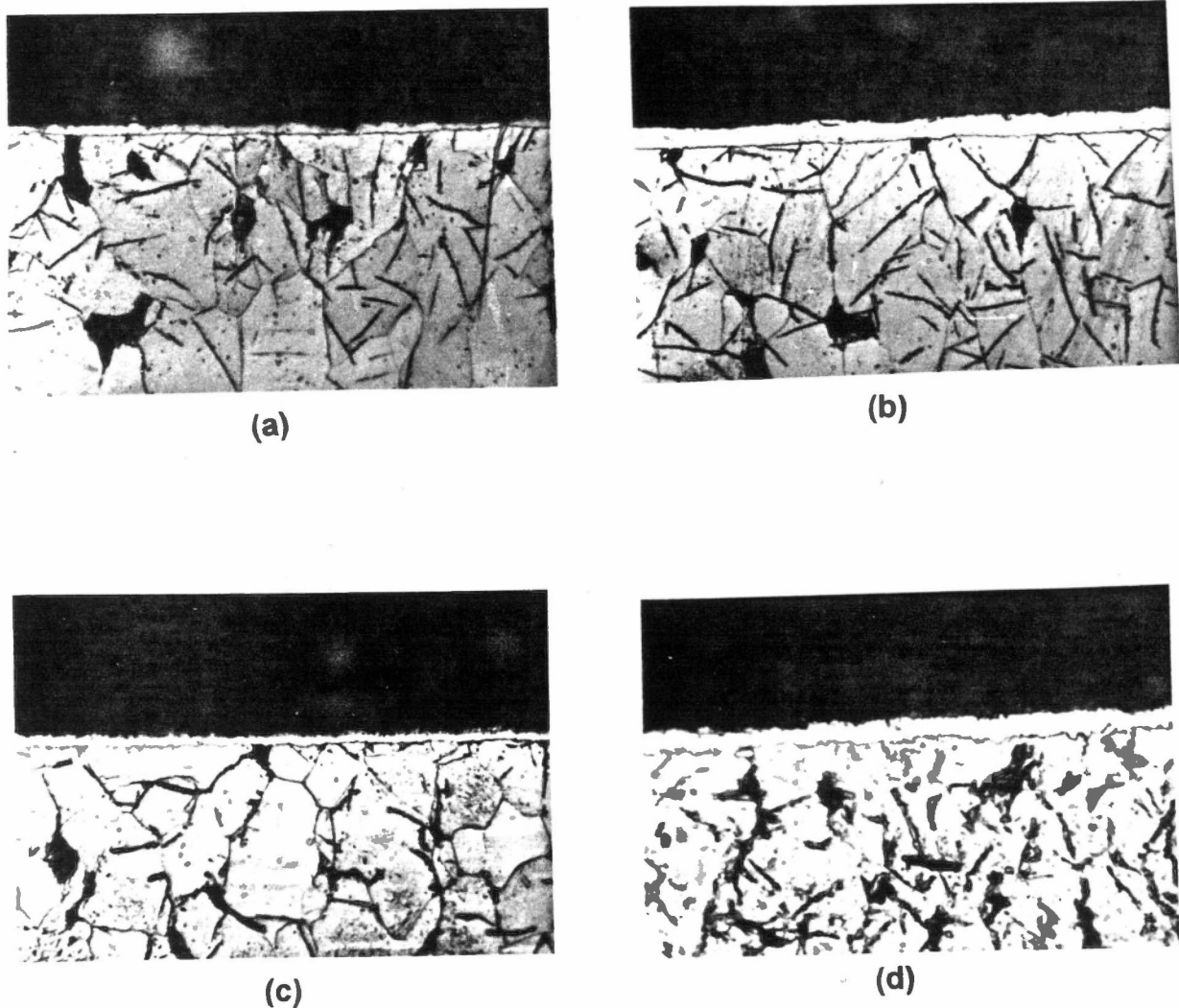


Figura 3.3. Evolución de las capas compactas de nitruros en acero SAE - AISI 1010. La nitruración se realizó con un plasma débilmente ionizado, los parámetros operacionales se citan en la tabla 3.3. Temperatura: 823 K. Duración del tratamiento: (a) 30 min, (b) 1 h, (c) 2 h y (d) 4 h. 400X.

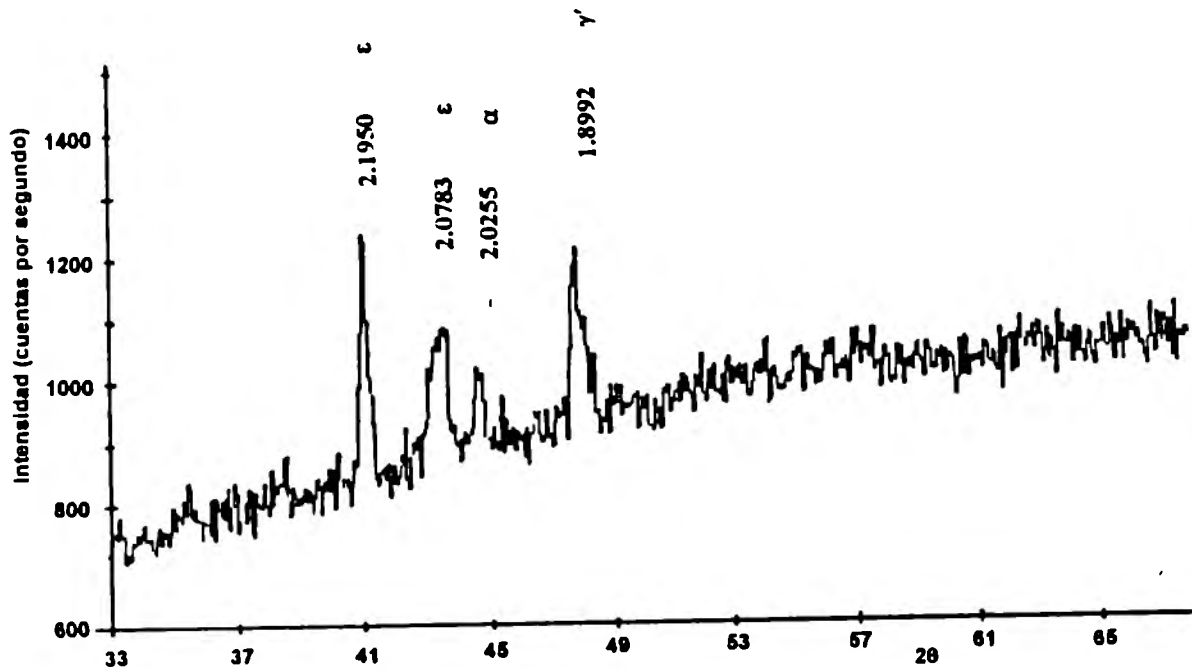


Figura 3.4. Espectro de difracción de rayos - X tomado de la superficie de la muestra de acero SAE - AISI 1010, nitrurada a 823 K por 60 min. Ánodo: $\lambda_{Cu} = 0.154$ nm.

3.2.3 Comentarios.

La Figura 3.6, muestra la variación de la masa de las muestras nitruradas con un plasma débilmente ionizado. En estas curvas se observa sistemáticamente la pérdida de masa cuando se tiene la formación de γ' .

La pérdida de masa debido a la pulverización de la superficie es más importante que el incremento de masa debido a la incorporación y difusión de nitrógeno en el material. Sin embargo, para temperaturas elevadas, cuando se forma austenita, se observa un máximo en la variación de la masa. Marchand [9], realizó un balance de materia en la

superficie para nitruración en fase plasma, incluyendo el término de pulverización y mostró la existencia de un máximo en la ganancia de masa como el que se observa en el presente trabajo.

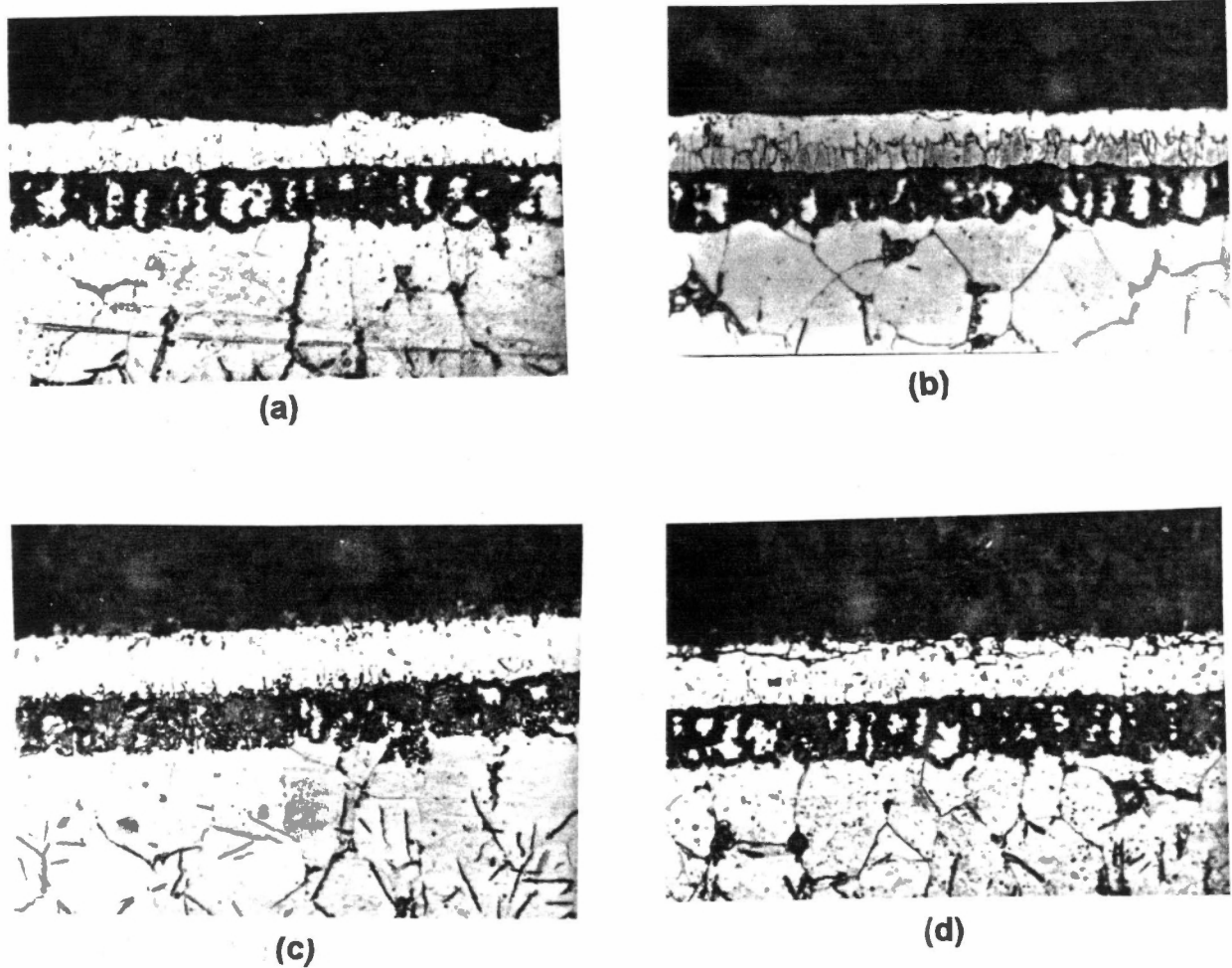


Figura 3.5. Evolución de las capas compactas de nitruros en acero SAE - AISI 1010. La nitruración se realizó con un plasma débilmente ionizado, los parámetros operacionales se citan en la tabla 3.3. Temperatura: 898 K. Duración del tratamiento: (a) 30 min, (b) 1 h, (c) 2 h y (d) 4 h. 400X.

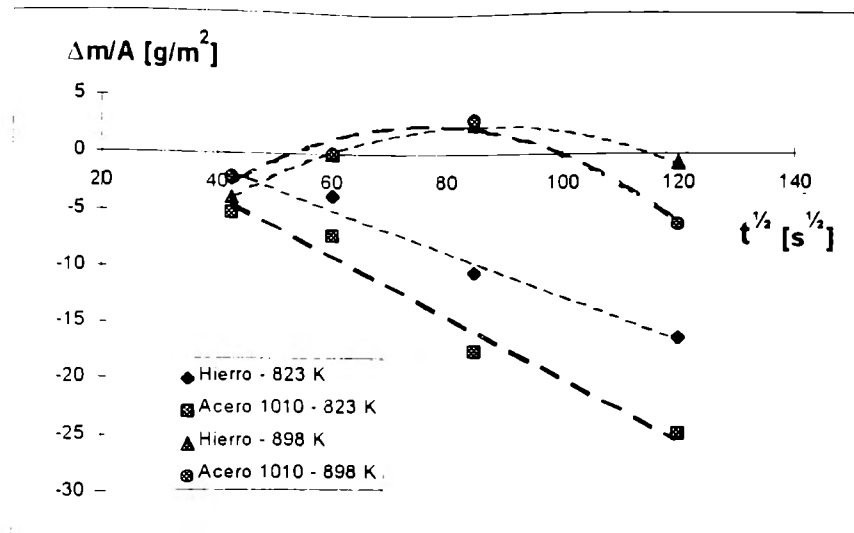


Figura 3.6. Variación de masa de las muestras nitruradas con un plasma débilmente ionizado.

3.3 Nitruración por el tratamiento post-descarga micro-ondas.

3.3.1 Desarrollo experimental.

Material

Las piezas de hierro puro y acero SAE - AISI 1010, son de las misma forma y dimensiones a las usadas en nitruración iónica.

Equipo

Las piezas se nitruran en un reactor experimental que trabaja con plasmas generados por la propagación de una onda electromagnética de ultra alta frecuencia: 2450 MHz, el cual se describe en el anexo F. Los parámetros de la mezcla de gases, fracciones volumétricas y caudal, se seleccionaron con base en una serie de pruebas experimentales. A diferencia de la mezcla empleada en nitruración iónica, en el

tratamiento post-descarga, se incorporaron pequeñas cantidades de Ar que ayudan a sostener la descarga.

Se emplearon dos mezclas de gases. La primera de ellas, usada durante el calentamiento de la muestra hasta su estabilización (30 min), consistente de una relación $N_2 - Ar - H_2$, se utilizó para inhibir las reacciones de oxidación en la interfase gas-sólido en este período. Esta mezcla no posee el potencial de nitruración suficiente como para iniciar los procesos de adsorción y difusión de nitrógeno. La segunda mezcla es una relación N_2 , Ar e H_2 , que para ciertas condiciones operacionales, desarrolló un potencial de nitruración en equilibrio con la superficie de la muestra dentro de la región de equilibrio de ϵ . Las condiciones operacionales se muestran en la tabla 3.4.

Medición de la temperatura

La muestra se calentó empleando una mufla de resistencia eléctrica, que mostraba gradientes de temperatura a lo largo de la misma. Se llevó a cabo un mapeo de temperaturas en las condiciones operacionales próximas a las empleadas, como se explica en el anexo F, lo que nos permitió definir la posición de las muestras dentro del horno. Las muestras se colocaron a 10 cm de la salida del tubo de la post-descarga (posición B del horno, figura F.4, anexo F).

Las piezas colocadas en la posición B, muestran que 30 minutos después de que el control de temperatura de la mufla es alcanzado, la pieza homogeneiza su temperatura (figura F.5, anexo F). La desviación de la temperatura real en la muestra en relación a la del control de la mufla, fue medida para las mezclas de gases de calentamiento y tratamiento. Para la primera, ésta fue de 75 ± 5 K. Para la segunda, la desviación no se mostró constante a las temperaturas de tratamiento: a 823 K fue de $+ 75 \pm 5$ K y a 898 K de $+ 65 \pm 5$ K.

Preparación metalográfica

Análoga a la de las piezas nitruradas con un plasma débilmente ionizado.

Mediciones de espesores de capa

El procedimiento y equipo fue análogo al usado a las mediciones de las piezas nitruradas con un plasma débilmente ionizado.

Tabla 3.4. Condiciones operacionales de los tratamientos post-descarga.

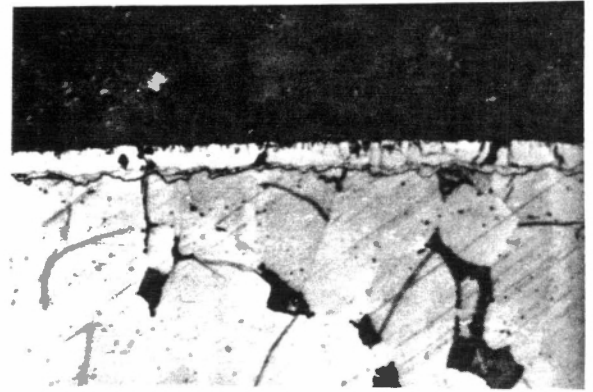
Temperatura de nitruración (K)	823, 898
Duración del tratamiento (h)	0.25, 0.5, 1, 2, 4
Presión total (Pa)	880
Mezcla N ₂ - Ar - H ₂ - tratamiento (Ncm ³ /min)	300 - 10 - 200
Mezcla N ₂ - Ar - H ₂ - calentamiento (Ncm ³ /min)	150 - 10 - 225
Caudal de la mezcla - tratamiento (Ncm ³ /min)	510
Velocidad de la mezcla al llegar a la muestra (m/s)	0.0245
Potencia aplicada (W)	100
Potencia reflejada (W)	< 25
Distancia de la muestra desde la zona de la descarga hasta la muestra (cm)	76
Posición de la muestra desde la salida del tubo de descarga (cm)	10
Enfriamiento (K/min)	10

3.3.2 Resultados.

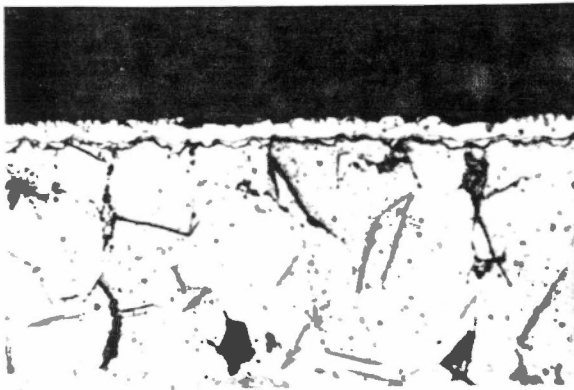
La Figura 3.7, muestra la evolución de las capas compactas de nitruros, correspondiente a las muestras acero SAE - AISI 1010, nitruradas con una post-descarga, la temperatura del tratamiento, inferior al eutectoide, fue de 823 K. La muestra tratada por 15 min, figura 3.7a, sólo presenta difusión de nitrógeno en la ferrita. Sin embargo, a tiempos mayores (30 min a 4 h) se detecta la evolución de una capa de nitruros ϵ seguida por una capa de nitruros γ' .



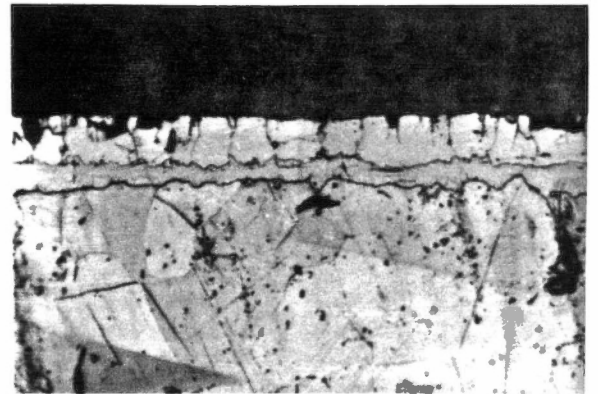
(a)



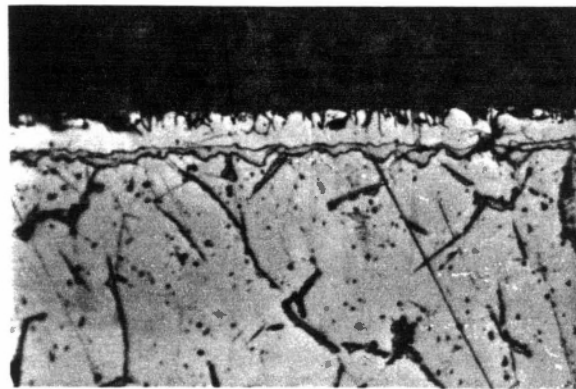
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3.7. Evolución de las capas compactas de nitruros en acero SAE - AISI 1010. La nitruración se realizó con un tratamiento post-descarga, los parámetros operacionales se citan en la tabla 3.4. Temperatura: 823 K. Duración del tratamiento: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 1 h, (d) 2 h y (e) 4 h. 400X.

En las fotomicrografías no se detecta la zona de difusión posterior a la capa de nitruros γ' , debido a que ésta se halla a mayor profundidad. Esta región aparentemente libre de

precipitación de nitruros γ' y α'' , probablemente se formó por el enfriamiento lento de las piezas, generando la difusión del nitrógeno hacia el interior, el que pierde más lentamente calor. Nótese la fragilidad de la capa de nitruros ϵ .

La figura 3.8, muestra la evolución del espesor de las capas compactas de nitruros, la evolución corresponde a muestras del mismo acero nitruradas con el tratamiento post-descarga. La temperatura de nitruración fue de 898 K, superior al punto de transformación eutécticoide.

En las fotomicrografías, se observa la formación de una capa compacta de nitruros ϵ , así como, una zona de transformación de nitruros $\epsilon + \gamma'$ generados durante el enfriamiento de la pieza. Se observa también una capa de austenita transformada y una zona de difusión del nitrógeno en la ferrita. Nótese la fragilidad de la capa de nitruros ϵ en relación a la zona de transformación de nitruros $\epsilon + \gamma'$.

La figura 3.9, muestra las micrografías para las muestras de hierro puro, nitruradas a 823 K. Las piezas ya tratadas fueron revestidas con níquel para evitar el desprendimiento de la capa de nitruros. Se observa que a períodos de tratamiento cortos, 15 y 30 min, no se forman capas de nitruros continuas, aunque si se detecta una zona de difusión de nitrógeno. Tiempo de tratamiento mayores, permiten la evolución de capas de nitruros ϵ , seguida por una capa de nitruros γ' y una zona de difusión.

Como se puede observar, Las figuras 3.9c-e, el frente de las capas de nitruros no es plano, aun a períodos de tiempo largos. La zona de difusión consiste de nitruros γ' aciculares y precipitados en el límite de grano, lo que indica un enfriamiento relativamente rápido.

La figura 3.10, muestra las micrografías para las muestras de hierro puro, nitruradas a 898 K y a tiempos de 60, 120 y 240 min. Las piezas ya tratadas fueron revestidas con níquel para evitar el desprendimiento de la capa de nitruros. La capa externa de nitruros ϵ es seguida por una capa de nitruros γ' , una capa de austenita transformada y una zona de difusión. Como se observa, el frente de las capas de nitruros ϵ y γ' es prácticamente plano, no así el formado por la austenita a altas temperaturas.

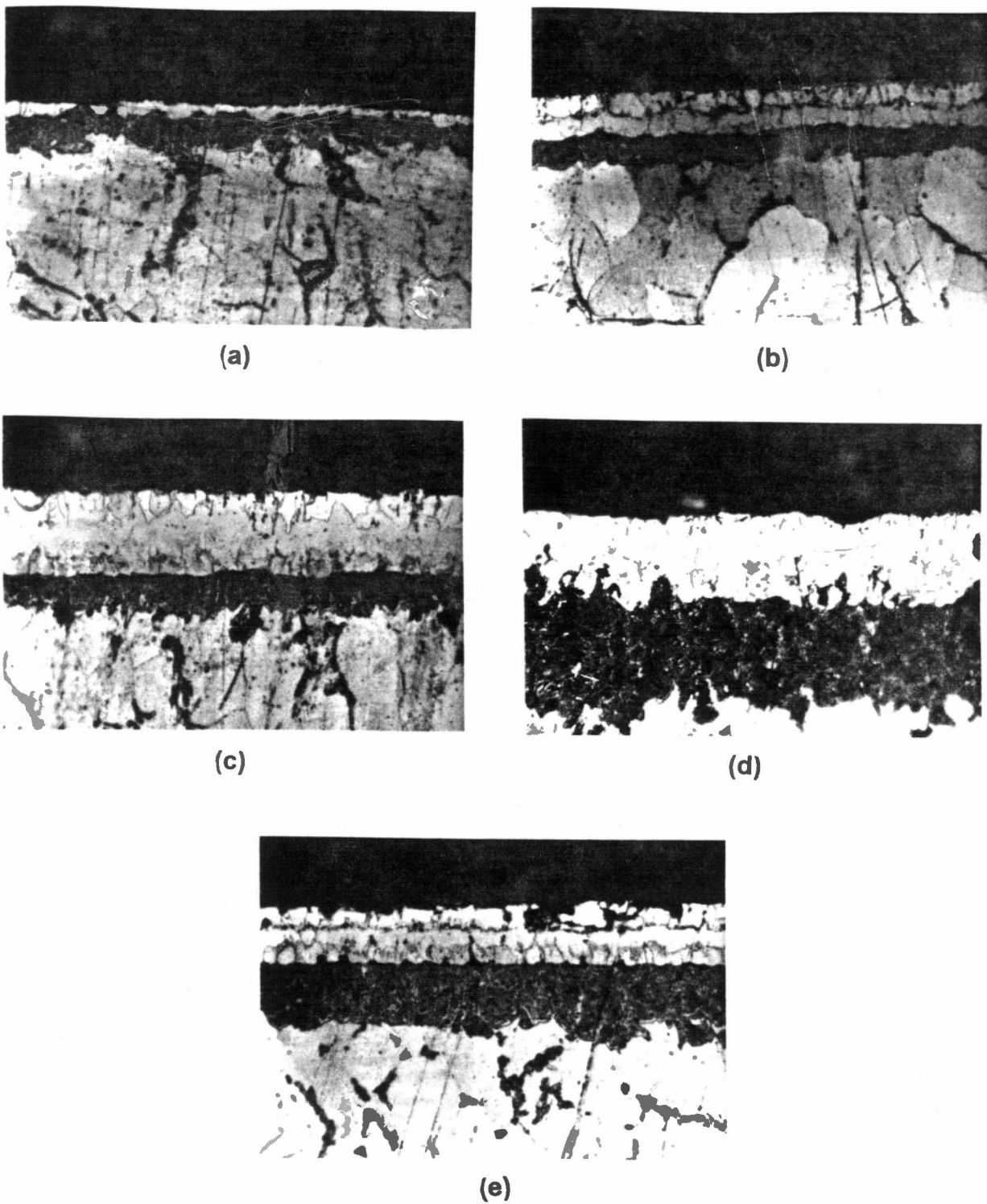


Figura 3.8. Evolución de las capas compactas de nitruros en acero SAE - AISI 1010. La nitruración se realizó con un tratamiento post-descarga, los parámetros operacionales se citan en la tabla 3.4. Temperatura: 898 K. Duración del tratamiento: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 1 h, (d) 2 h y (e) 4 h. 400X.

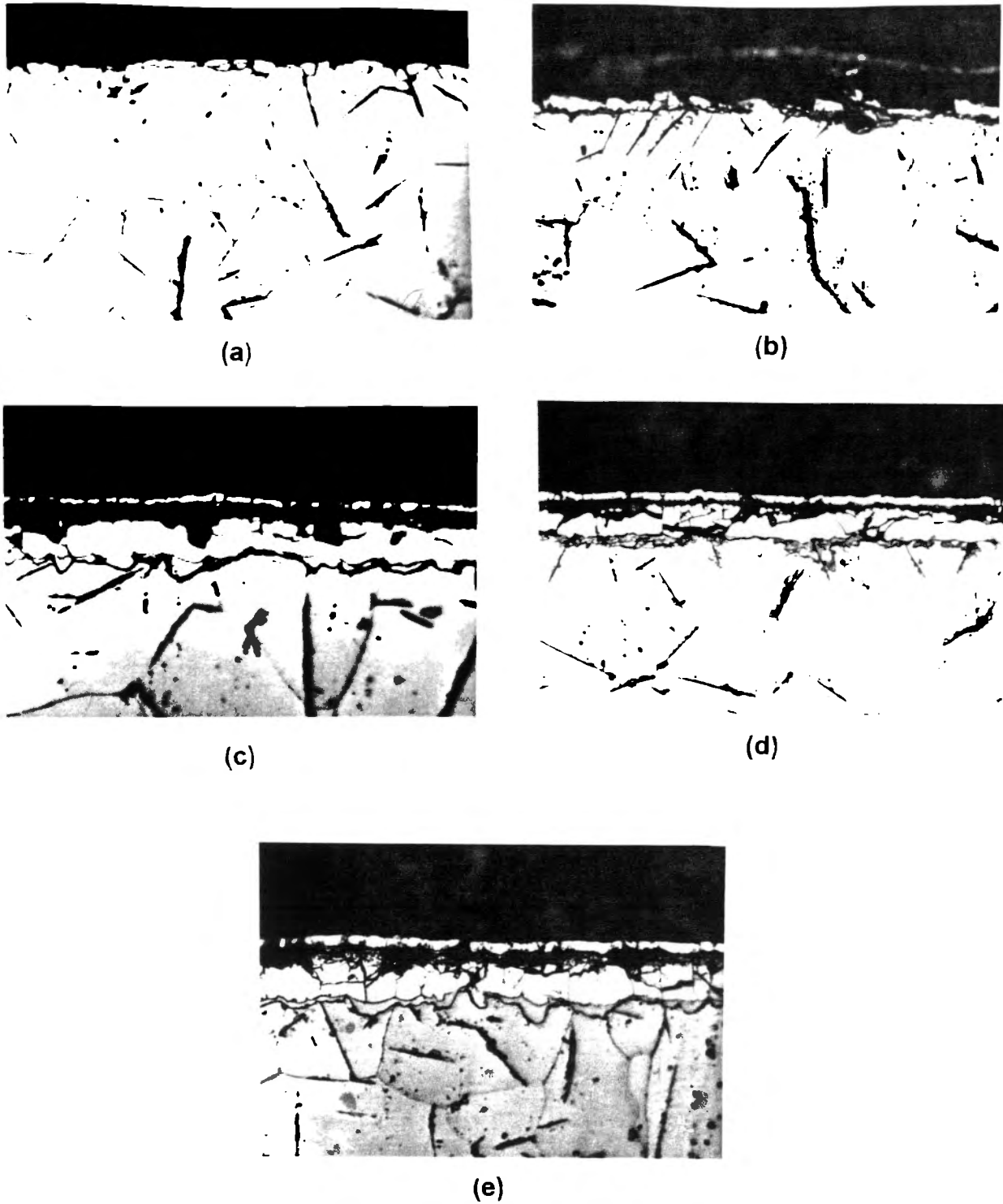


Figura 3.9. Evolución de las capas compactas de nitruros en hierro. La nitruración se realizó con un tratamiento post-descarga, los parámetros operacionales se citan en la tabla 3.4. Temperatura: 823 K. Duración del tratamiento: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 1 h, (d) 2 h y (e) 4 h. 400X.

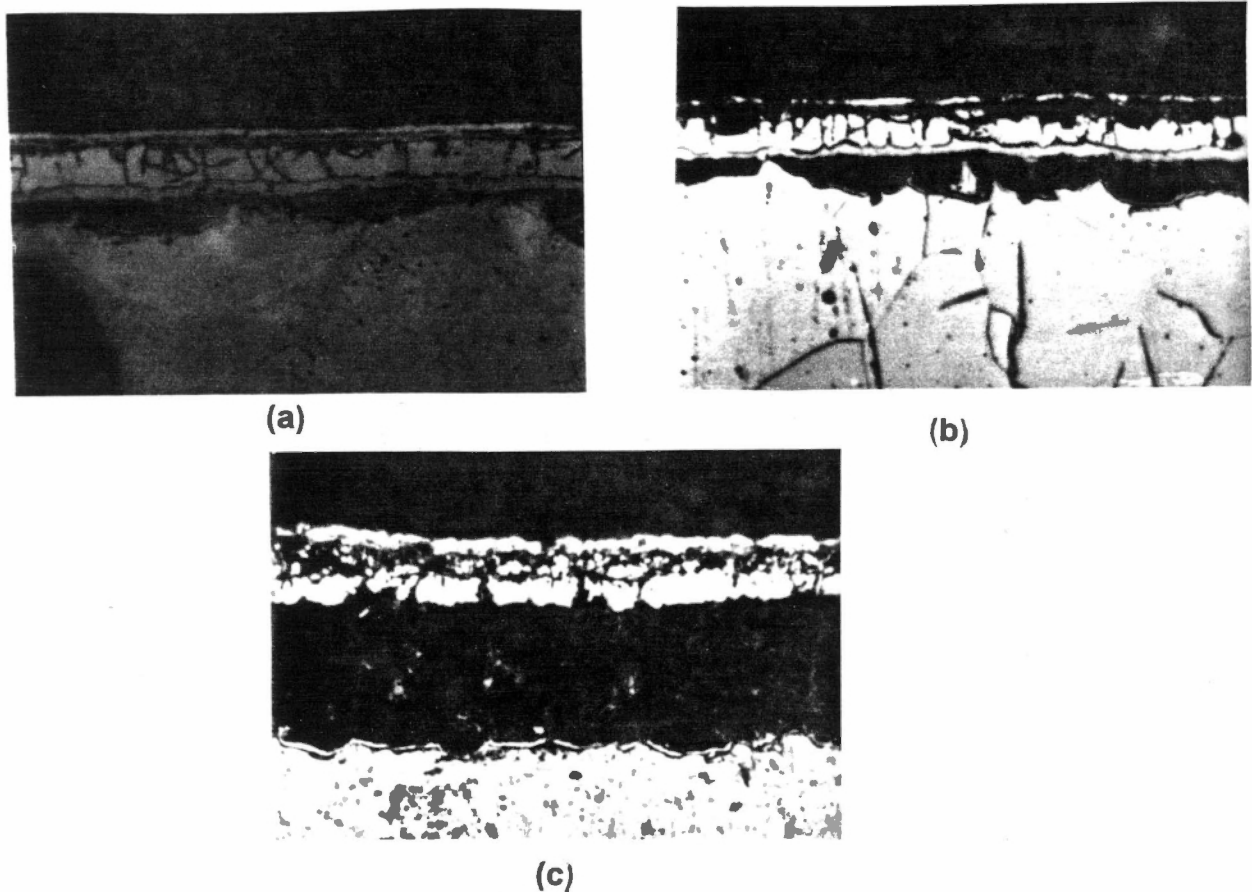


Figura 3.10. Evolución de las capas compactas de nitruros en hierro. La nitruración se realizó con un tratamiento post-descarga, los parámetros operacionales se citan en la tabla 3.4. Temperatura: 898 K. Duración del tratamiento: (a) 1 h, (b) 2 h y (c) 4h. 400X.

3.3.3 Comentarios.

La figura 3.11, muestra la variación de la masa para muestras nitruradas en condiciones de post-descarga con micro-ondas. En contraste con los datos correspondientes a la nitruración iónica, en esta figura se observa un incremento continuo en la masa del material. Obsérvese que el perfil se aproxima a un régimen de difusión mucho más rápido que el difusional. Somers y Mittemeijer [8] han observado esta tendencia para la nitruración gaseosa con amoníaco. Metin e Inal [19] observaron también la misma tendencia para el caso de la nitruración asistida por un plasma débilmente ionizado. Para tiempos cortos, cuando la capa de nitruros no es compacta,

se tiene un transporte de materia en tres direcciones, este transporte continua hasta que la capa es compacta. Cuando la capa es compacta la evolución del perfil es parabólico.

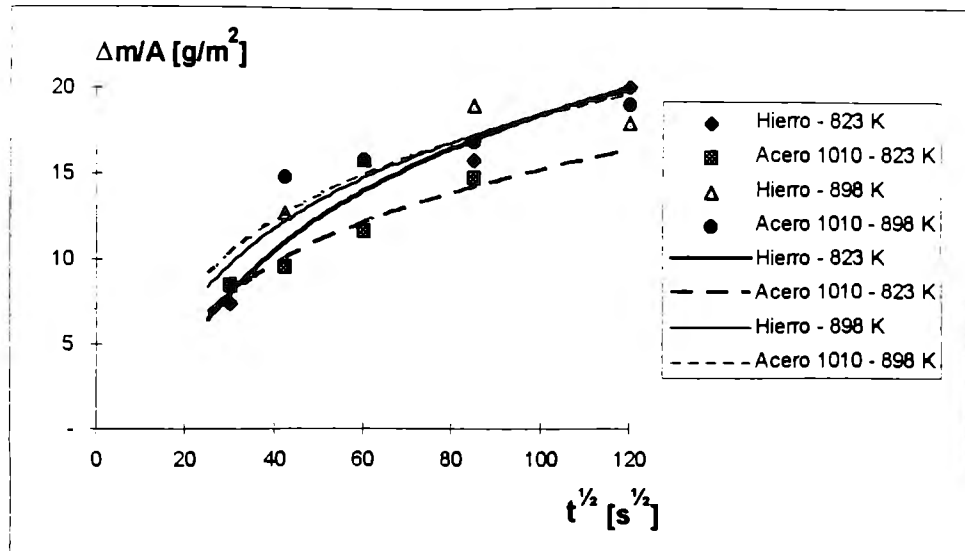


Figura 3.11. Variación de la masa de las muestras nitruradas en post-descarga de nitrógeno.

3.4 Discusiones del capítulo.

El experimento propuesto, fue diseñado para involucrar sólo las variables que rigen los procesos difusionales en estado sólido: temperatura, duración del tratamiento, composición química del sustrato y tecnología de aporte de especies reactivas. Las variables operacionales se fijaron para tener condiciones de nitruración donde la concentración del nitrógeno en la superficie estuviera dentro de la región de equilibrio con el nitruro ϵ .

En el caso de nitruración iónica, el experimento está limitado por el dispositivo de medición de temperatura. En el caso de nitruración por el tratamiento post-descarga, está limitado por la posición de la pieza a lo largo de la unidad de calor.

El análisis metalográfico de las muestras nitruradas con el tratamiento post-descarga, nos muestra que no se generan porosidades en las capas de nitruros relativamente grandes, lo que implica que el nitrógeno disuelto no evoluciona a nitrógeno molecular, por lo menos para los tiempos de tratamiento ejecutados. Esta observación requiere de una confirmación experimental más rigurosa.

La generación de capas relativamente grandes no representa ventaja tecnológica, puesto que son muy frágiles. Por otra parte, a tiempos cortos de tratamiento, las capas no evolucionan con un frente plano. Ésto es particularmente marcado en las muestras sujetas al tratamiento post-descarga.

Las mediciones de la variación de masa efectuadas en las piezas tratadas por nitruración iónica, muestran comportamientos disímiles. Por una parte, se observa la pérdida sistemática de masa cuando se tiene la formación de γ' . Sin embargo, a temperaturas elevadas con la formación de austenita, se observa un máximo y un incremento en la masa. Marchand [9], desarrolló un modelo en donde se incluyen términos de reacción, pulverización y difusión, de manera que dependiendo de las condiciones de tratamiento se explican ambos comportamientos.

Los especímenes sujetos al tratamiento post-descarga, muestran una ganancia sistemática de masa a bajas y elevadas temperaturas. Se observa que la ganancia en masa, a períodos de tiempos cortos, no sigue un comportamiento parabólico.

Capítulo 4

Análisis de resultados.

En el presente capítulo se discuten ampliamente los resultados teórico - experimentales obtenidos en los capítulos 2 y 3.

En la sección 4.1, se discute la correlación de la simulación y los datos experimentales. En esta sección se hace énfasis en los factores que limitaron tanto la simulación como el desarrollo experimental. También, se discuten la consistencia de los coeficientes de difusión en las fases γ , γ' , ε y α , reportados en la bibliografía y el comportamiento no parabólico del crecimiento de capas de nitruros ε .

En la sección 4.2, se discute la cinética de crecimiento de las capas como una función de la tecnología de nitruración y de la composición química del sustrato.

4.1 Concordancia entre el modelo matemático y los resultados experimentales.

La tabla 4.1, muestra los valores de los espesores de capa pronosticados por los modelos matemáticos con los datos de la tabla 2.3 (capítulo 2). La tabla 4.2, muestra

los resultados de las mediciones de capa en las muestras tratadas experimentalmente (capítulo 3). Como se puede notar, el grado de concordancia entre ambos conjuntos de resultados es bajo, lo que puede deberse a tres tipos de causas:

- La dispersión de los valores de los coeficientes de difusión reportados.
- Transporte de masa para tiempos cortos.
- Fuentes experimentales de error.

1. Coeficientes de difusión

La simulación matemática se basó en datos experimentales de los coeficientes de difusión reportados por diversos autores [8, 16, 22, 23, 24, 27]. La confiabilidad del coeficiente de difusión del nitrógeno en hierro α (D_α) fue confirmada por Wasz y McLellan [28], quienes encontraron un buen ajuste en los valores de D_α reportados por diversos autores, incluyendo el de Fast y Verrijp [22].

El coeficiente de difusión del nitrógeno en austenita [D_γ] se estimó con base en la relación tipo Arrhenius reportada por Grieveson y Turkdogan [23]. Esta relación es aplicable a temperaturas comprendidas entre 1220 y 1610 K. Los valores empleados, se estimaron por extrapolación. Metin e Inal [24] estimaron el valor de D_γ a una temperatura de 873 K. Existen diferencias en ordenes de magnitud de 10 entre ambos valores, lo que puede apoyar la limitaciones de la relación de Grieveson y Turkdogan (ec. D.2, anexo D) no es aplicable a bajas temperaturas.

El coeficiente de difusión del nitrógeno en el nitruro γ' ($D_{\gamma'}$) se estimó con base en la relación de Marciniak [27]. Comparaciones hechas de valores estimados por esta relación y el reportado por Metin e Inal [24] indica igualdad en ordenes de magnitud. No así con los valores estimados por Somers et al. [8], llegando a diferir hasta en 1000 ordenes de magnitud.

Tabla 4.1. Espesores de capa pronosticados por la simulación matemática (μm).

T (K)	$t^{1/2}$ ($\text{s}^{1/2}$)	Hierro	Acero	Hierro	Acero
I. Austenita transformada (γ_{transf})					
		Concentración en la superficie (% at.)			
		Cs - 24	Cs - 22.5	Cs - 30	Cs - 25
898	42	1.26	1.84	1.24	1.78
	60	1.80	2.63	1.77	2.54
	85	2.55	3.72	2.51	3.59
	120	3.61	5.26	3.54	5.07
II. Nitruro γ'					
		Concentración en la superficie (% at.)			
		Cs - 24(25) ¹	Cs - 25	Cs - 30(28)	Cs - 28
898	42	5.7	-	5.52	-
	60	8.15	-	7.88	-
	85	11.55	-	11.17	-
	120	16.3	-	15.77	-
823	42	2.06	4.6	1.98	4.5306
	60	2.94	6.58	2.83	6.4723
	85	4.16	9.32	4.01	9.1690
	120	5.87	13.15	5.66	12.9445
III. Nitruro ϵ					
		Concentración en la superficie (% at.)			
		Cs - 24(25)	Cs - 22.5(25)	Cs - 30(28)	Cs - 25(28)
898	42	0.17	0.05	0.71	0.54
	60	0.24	0.08	1.02	0.76
	85	0.34	0.11	1.44	1.08
	120	0.48	0.16	2.03	1.53
823	42	0.09	0.08	0.35	0.27
	60	0.13	0.12	0.50	0.39
	85	0.19	0.17	0.71	0.55
	120	0.27	0.24	1.01	0.78

¹ La concentración entre parentesis es para hierro puro nitrurado a 823 K.

Tabla 4.2. Espesores de capa medidos experimentalmente (μm).

		Nitruración iónica		Tratam. post-descarga	
T (K)	$t^{1/2}$ ($\text{s}^{1/2}$)	Hierro	Acero	Hierro	Acero
I. Austenita transformada (γ_{transf})					
898	30	-	-	7.94	5.5
	42	13.8	10.6	-	8.2
	60	17.9	12.6	4.31	9
	85	-	13.1	10.36	19.335
	120	-	13.1	34.15	17.17
II. Nitruro γ'					
898	30	-	-	-	-
	42	4.57	-	-	-
	60	8.54	-	2.63	-
	85	6.64	-	3.53	-
	120	8.38	-	5.44	-
823	30	-	-	-	-
	42	1.1	2.13	-	1.3
	60	2.15	2.625	0.95	3.6
	85	1.4	2.47	1.047	3.66
	120	4.17	-	1.58	2.67
III. Nitruro ϵ					
898	30	-	-	-	5.85
	42	4.21	11.73	-	13.5
	60	4.57	12.73	8.55	23
	85	7.43	13.07	8.16	16.3
	120	-	13.9	7.76	17.1
823	30	-	-	-	-
	42	2.6	2.5	-	5.44
	60	2.53	-	5.08	7.3
	85	5.29	-	6.27	7.67
	120	2.6	2.6	9.78	8.2

Los valores del coeficiente de difusión del nitrógeno en el nitruro ϵ (D_ϵ) se estimaron indirectamente (anexo D). La bibliografía no reporta relaciones para estimar D_ϵ . De hecho, no existe concordancia en la bibliografía respecto a la dependencia de D_ϵ de la concentración [7, 29].

Los valores de D_γ y D_ϵ reportados por Somers et al. [8], fueron usados en un ejercicio de simulación paralelo al del presente trabajo². La comparación de los resultados con los experimentales, mostraron una falta total de concordancia.

Los resultados de la simulación matemática llevada a cabo, muestran sistemáticamente que el espesor de las capas de nitruros γ' es superior a los del nitruro ϵ y, a elevadas temperaturas, mayor al de la capa de austenita. La evidencia experimental presentada en el capítulo 3, contradice los resultados del modelo. Ésta discrepancia es confirmada por la evidencia experimental presentada por otros autores, utilizando diferentes tecnologías de nitruración pero a condiciones de presión y temperaturas análogas [8, 12, 14, 16, 21, 24, 30, 31].

La simulación pronostica también que el espesor de las capas de nitruro ϵ son menores a las de la austenita. Sin embargo, los espesores de capa de nitruro pronosticados para duraciones de tratamiento de hasta 4 h, está entre 0.5 y 2 μm , lo que es contrario a la evidencia experimental presentada en el capítulo 3 y por otros autores [8, 12, 14, 16, 21, 24, 30, 31].

La figura 4.1, muestra la evolución de la capa de nitruros γ' , para el hierro a ambas temperaturas de tratamiento para los dos procesos de nitruración. Las líneas discontinuas corresponden a las pronosticadas por el modelo. Como se observa, la descripción es satisfactoria y la extrapolación de las líneas pasa por el origen. En la simulación, se asumieron los equilibrios $\gamma'/\gamma/\alpha^3$ y γ'/α . Para el equilibrio $\gamma'/\gamma/\alpha$, las concentraciones en la superficie usadas en la simulación fueron de 19.4 % at. de N para el tratamiento post-descarga y 19.95 % at. de N para nitruración iónica. Las concentraciones en las discontinuidades y los coeficientes de difusión usados son

² Los resultados no se reportan en el presente trabajo.

³ En este trabajo no se presenta el modelo desarrollado, pero es equivalente al del equilibrio $\epsilon/\gamma'/\alpha$ y $\epsilon/\gamma/\alpha$.

presentados en la tabla 2.3 (capítulo 2). Para el equilibrio γ'/α , los datos introducidos en el modelo fueron presentados en dicha tabla (capítulo 2).

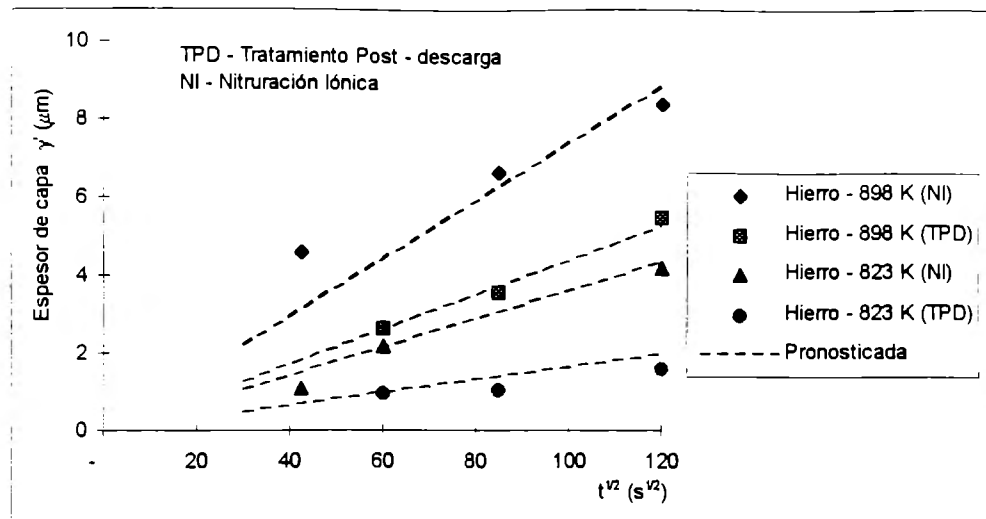


Figura 4.1. Evolución de las capas compactas de nitruros γ' .

2: Transporte de masa al inicio del tratamiento

La figura 4.2 muestra la evolución de la capa de nitruro ϵ en acero SAE-AISI 1010, tratados a 823 y 898 K por nitruración iónica y por tratamiento post-descarga. La extrapolación de las curvas obtenidas no cruzan el origen, lo que indica que el transporte de masa en períodos de tiempos cortos es mucho más rápido que un régimen parabólico. Las figuras 3.6 y 3.11 (capítulo 3), muestra que la ganancia en peso no sigue un comportamiento parabólico. Existe evidencia experimental que concuerda con lo anterior para el caso de nitruración iónica [12, 32] aunque este comportamiento puede estar sujeto a las condiciones de nitruración.

Por otra parte, diversos estudios sobre las etapas iniciales de la formación y crecimiento de capas de nitruros divergen en los mecanismos de adsorción y reacción de nitrógeno en esas etapas [7, 8, 10, 11, 12]. El período de tiempo en que la

nucleación de nitruración de nitruros evoluciona hasta su crecimiento y coalescencia para formar una capa continua (no necesariamente compacta)⁴ depende de la rapidez con que el potencial de nitruración evoluciona hasta un valor crítico. Este proceso es relativamente lento en nitruración gaseosa es de 15 a 120 min.⁵, dependiendo de la presión parcial del nitrógeno. Durante este período, en donde no es aplicable el régimen parabólico, se tiene un período de incubación (≈ 350 s, Somers y Mittemeijer [8]) para la nucleación de los nitruros. Posterior a esta etapa, nuevos núcleos se forman y a la vez crecen lateralmente hasta formar una capa continua.

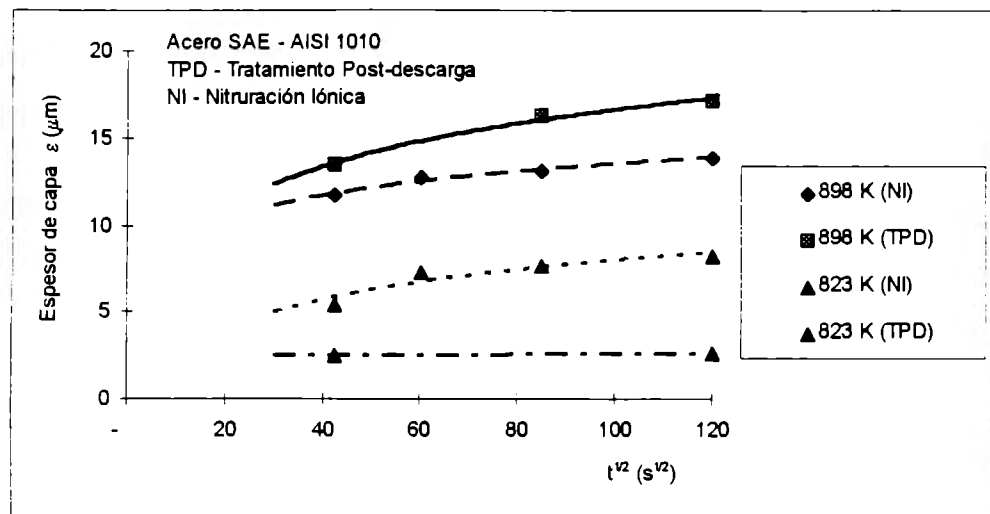


Figura 4.2. Evolución de la capa de nitruros ϵ , la extrapolación de las curvas no pasa por el origen.

En nitruración iónica, existe evidencia experimental que indica que el proceso de formación de una capa continua de nitruros, puede tomar sólo unas cuantas decenas de segundos [12]. M. Palacios et al. [10, 11]⁶ ha demostrado que la nucleación de nitruros y su crecimiento hasta la conformación de una capa continua es un proceso

⁴ La capa continua difiere de la capa compacta en que la primera todavía muestra crecimiento lateral de nitruros.

⁵ H. F. C. Rozendaal, E. J. Mittemeijer, P. F. Colijn y P. J. Van der Schaaf: Metallurgical Transactions, volume 14A, March 1983, 395 - 99.

⁶ Investigación paralela al presente trabajo.

rápido, que puede tomar unos cuantos segundos. La formación de la bicapa ϵ/γ compacta en hierro, a temperaturas menores a la eutectoide, puede tomar alrededor de 100 s. Es decir, el período en que el régimen parabólico no es aplicable al crecimiento de capas compactas de nitruros es prácticamente despreciable en relación a la duración de los tratamientos en el presente trabajo.

Otra importante característica de la cinética de crecimiento de capas de nitruros por implantación iónica, es que los frentes de las capas son prácticamente planas en comparación a los obtenidos en los tratamientos post-descarga micro-ondas (figuras 3.1-3 y 3.5, capítulo 3).

Las características mencionadas para la nitruración iónica, hacen pensar que las condiciones experimentales se aproximan a las suposiciones asumidas en la deducción del modelo matemático. Sin embargo, los resultados contradicen esta conclusión. Se considera que la desviación se debe a la pulverización de la superficie y la relación que guarda con los términos de reacción y difusión, asumiendo el modelo propuesto de Marchand [9]. Sin embargo, si el término de pulverización fuera significativo, se esperaría una cinética de crecimiento más lenta a la parabólica, contradiciendo los resultados obtenidos.

Metin e Inal [12], asumen que la cinética de crecimiento de la capa de nitruros por arriba de la parabólica, puede deberse a la siguiente combinación de factores: la formación intensiva de núcleos que coalescen por el crecimiento lateral dejando una alta densidad de límites de grano. A su vez, la difusión a través de los límites de grano⁷ es un factor adicional en el incremento de la cinética de nitruración. Ambos factores se cree que están relacionados al bombardeo iónico.

La medición de la variación de masa en las etapas iniciales del proceso es difícil. Los resultados mostrados en el capítulo 3, indican que las condiciones de tratamiento influyen en el balance de los términos de pulverización contra los de reacción-difusión, como lo explica el modelo de por Marchand [9].

⁷ Metin e Inal toman una referencia de A. R. Wazzan, para indicar que la difusión en el límite de grano es 10^9 veces más rápida que a lo largo del retículo a bajas temperaturas.

En la nitruración por tratamiento post-descarga micro-ondas los resultados experimentales muestran un comportamiento no parabólico, tanto en la ganancia de masa así como en la evolución de los espesores de capa nitruros ϵ . De hecho, se observa que la cinética de crecimiento de capas es más rápida que el régimen parabólico. La evidencia mostrada en este trabajo indica que el proceso de conformación de capas de nitruros es por nucleación y crecimiento, más del tipo generado por nitruración gaseosa que por nitruración iónica. Las especies reactivas que difunden desde la superficie, nuclean nitruros o segundas fases (austenita) de acuerdo a la evolución de la concentración de nitrógeno en la superficie. No poseemos evidencia experimental para inferir si estos núcleos se formaron de forma aleatoria en la superficie, como en nitruración iónica, o en sitios preferenciales. Las nuevas fases crecen rápidamente en tres direcciones, lo que genera frentes no planos de las capas compactas durante un período de tiempo posterior a la formación de capas continuas (figuras 3.7-10, capítulo 3). Las muestras tratadas a altas temperaturas, donde se forma austenita, muestran que el crecimiento lateral de los nitruros ϵ y γ' es más rápido que el de las "colonias" de austenita, de manera que estas capas compactas se forman antes de que se conforme la capa de austenita.

Las características mencionadas para el tratamiento post-descarga, implican que durante un período de tiempo el régimen parabólico no gobierna el crecimiento de capas.

3. Fuentes experimentales de error

El éxito de todo trabajo experimental depende de los dispositivos de medición, de control de los equipos principales y de las limitaciones propias de la tecnología aplicada. Normalmente, los resultados tienen asociados un cierto grado de desviación por estas limitaciones.

En los experimentos desarrollados para el presente trabajo, se detectaron probables fuentes de error, los que se intentaron cuantificar y mantener dentro de límites admisibles. Estas fuentes de error se mencionan a continuación.

Nitruración iónica.

- a) El parámetro de densidad de corriente no fue controlado. En su lugar, se controló la caída de voltaje real⁸, manteniendo aproximadamente constante el área expuesta.
- b) La medición de temperatura de la muestra se hizo indirectamente en una muestra de referencia. La muestra de referencia tenía dimensiones análogas a la de tratamiento.
- c) Las muestras se niquelaron y sólo una de las caras fue expuesta al proceso difusivo. Se asume despreciable la masa pulverizada del recubrimiento de níquel en relación a la de la contribución de la cara nitrurada.

Nitruración por tratamiento post-descarga micro-ondas.

- a) El proceso se mostró particularmente sensible a pequeños cambios en la presión total y a la presencia de oxígeno en la mezcla reactiva.
- b) Se detectaron gradientes de temperatura a través de la unidad de calentamiento. Se realizó un mapeo de temperaturas a lo largo de esta unidad, fijando, con base en éste, la posición de todas las piezas tratadas.
- c) Se registraron interrupciones de la descarga durante los tratamientos.

Un problema común a las muestras tratadas con ambas tecnologías, fue que la concentración de nitrógeno en la superficie de las muestras no se determinó. Ésto limitó la aplicación de los modelos teóricos y la explicación de algunas de las estructuras obtenidas.

4.2 Comparación entre las tecnologías de nitruración.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, muestran que en términos generales, la evolución de las capas de nitruros o de austenita es mayor en el tratamiento post-descarga que en nitruración iónica. Sin embargo, los resultados no son totalmente concordantes en las muestras de hierro, en donde los resultados indican lo contrario

⁸ "bias voltage" en inglés.

(figura 4.2). Las muestras tratadas con el tratamiento post-descarga, los frentes de las capas son particularmente heterogéneos, errores inherentes pudieron reflejarse en los resultados. Se recomienda la comprobación de estas experiencias.

La evolución de la capa de nitruros ϵ , es más rápida en el tratamiento post-descarga que en nitruración iónica. Creemos que la tecnología aplicada juega un papel importante en esto como se explica a continuación. En párrafos atrás se discutió las diferencias que existen en las etapas iniciales de la formación y crecimiento de las capas compactas de nitruros. Los tratamientos post-descarga, se han diseñado para generar una fuente de especies reactivas, independiente del sustrato, excitadas para el tratamiento superficial de estos sustratos [13, 14, 15, 16, 33]. La conducción de estas especies reactivas hacia donde se halla la muestra, todavía excitadas, aporta un potencial de nitruración constante en la interfase gas-sólido y evita la pulverización del sustrato debido al bombardeo iónico (nitruración iónica). Lo anterior puede explicar, por un lado, por que la cinética de crecimiento de las capas de nitruros en tratamientos post-descargas es, en términos generales, mayor a la de nitruración iónica. Por otra parte, el término de pulverización limita el crecimiento de la capa externa en relación a las capas interiores. Este efecto de la pulverización es observado por Metin e Inal [12]. Las anteriores inferencias, están limitadas por el hecho de que desconocemos la concentración de nitrógeno en la superficie de la muestra.

Porosidad durante el crecimiento de capas de nitruros

En ambos procesos, nitruración iónica y tratamiento post-descarga, la evolución de espesores de capa de nitruros es mayor que en los procesos de nitruración con amoníaco. Las capas compactas no muestran la evolución de nitrógeno atómico a molecular y, por ende, no hay evidencia de porosidades. Sin embargo, Shi Li et al. [21] reportan para nitruración iónica del acero, una superficie altamente porosa, a la que denominan "la estructura abierta de una pieza de coral". En el mismo trabajo, Shi Li et al. reportan la presencia de poros en muestras enfriadas lentamente. En las muestras nitruradas por tratamiento post-descarga, tratadas hasta por 4h, no se aprecia la presencia de porosidad analizadas hasta 1000X en microscopía óptica.

Capítulo 5

Conclusiones.

La simulación de la evolución de capas compactas de nitruros basada en la resolución de las leyes de Fick en un medio semi-infinito, permite estudiar diversos equilibrios de fases a altas y bajas temperaturas de hierro y aceros al carbono.

La resolución del sistema de ecuaciones acopladas resultante es sensible a los valores de los coeficientes de difusión y a las concentraciones correspondientes al equilibrio de fases.

La aplicación de los modelos está limitada por los datos de los coeficientes de difusión, los cuales muestran una dispersión importante dependiendo del autor. Particularmente, no existe una relación del tipo Arrhenius para estimar el coeficiente de difusión del nitrógeno en el nitruro ϵ .

El proceso de evolución de capas compactas en nitruración iónica y por tratamiento post-descarga, se da fuera de equilibrio en relación a las suposiciones hechas para resolver las ecuaciones de Fick.

En las etapas iniciales de nucleación y crecimiento de capas compactas de nitruros se observa una cinética de crecimiento superior al régimen parabólico.

En el caso de nitruración iónica, se observa que las capas de nitruros forman frentes planos de crecimiento. Una vez superada las etapas iniciales de formación y crecimiento de las capas de nitruros, la cinética de crecimiento es descrita satisfactoriamente por el modelo de frente plano.

El frente no plano, en el caso de nitruración con tratamiento post-descarga, es porque el crecimiento a lo largo de la dirección normal a la superficie, probablemente a través del límite de grano, excede el espesor correspondiente a la evolución de la capa en condiciones de equilibrio termodinámico.

En el caso de nitruración iónica, la variación de masa depende de las condiciones de los tratamientos de nitruración, las cuales afectan el término de pulverización en relación a los de aporte de masa: reacción - difusión.

El crecimiento de la capa de nitruros en equilibrio con la atmósfera, en nitruración iónica, crece continuamente a períodos de tiempo cortos, pero a períodos de tiempo largos, el crecimiento está limitado por la pulverización debido al bombardeo iónico.

En los tratamientos post-descarga, la variación de masa muestra una ganancia sistemática. La evolución de la ganancia de masa contra el tiempo, se observa que es más rápida que el comportamiento parabólico.

Los tratamientos post-descarga muestran una cinética de crecimiento de capas mayor a la de nitruración iónica. Sin embargo, también se mostró sensible a pequeñas variaciones de las condiciones de tratamiento. La comparación de ambos procesos se realiza desconociendo la concentración de nitrógeno en la superficie para cada caso, parámetro importante para este fin.

El crecimiento de espesores grandes de capas de nitruros $\epsilon + \gamma'$, enfriados lentamente, no muestra la evolución de porosidades al ser analizados por microscopía óptica (1000X).

Las experiencias del presente trabajo, para corto y mediano plazo, pueden ser tomadas para estimar experimentalmente el coeficiente de difusión del nitrógeno en el nitruro ϵ ; estudiar la cinética de crecimiento de capas de nitruros en otros materiales; estudiar las etapas iniciales de la formación de nitruros en los tratamientos post-descarga y

hacer un estudio más profundo de la presencia de porosidades en capas de nitruros desarrolladas por esta tecnología.

La simulación matemática de las etapas iniciales de formación y crecimiento de capas de nitruros puede involucrar nuevas técnicas de solución de las ecuaciones de Fick o involucrar nuevos modelos ajenos a las ecuaciones de Fick.

En el proceso de nitruración iónica, se genera una descarga eléctrica entre el sustrato a tratar y las paredes del reactor. Los sustratos participan en la generación y en el sostenimiento del plasma. El plasma aporta la potencia que permite sostener a la temperatura deseada al sustrato y genera, además, las especies necesarias para que reaccionen con la superficie del sustrato. El enlace entre la generación de especies reactivas y el calentamiento del material a tratar, caracteriza el tratamiento de nitruración iónica y es a la vez su limitación.

El proceso de tratamiento post-descarga micro-ondas es diseñado para separar las especies reactivas (o excitadas neutras) de las especies eléctricamente cargadas. El bombardeo con micro-ondas de estas últimas, aporta la energía necesaria para iniciar su proceso de conversión a especies reactivas, principalmente nitrógeno atómico. Este proceso se da durante el traslado de las especies desde la región de descarga hasta el reactor, donde se halla el sustrato. De esta manera, la generación de especies reactivas es independiente del aspecto térmico del sustrato, el cual se realiza con una unidad adicional.

La independencia de la temperatura y de la densidad de especies activas es una ventaja del proceso de nitruración en post-descarga microondas en relación a la nitruración iónica.

La adición de un termopar alterno al reactor de nitruración iónica fue necesaria para estimar las temperaturas de las muestras. El dispositivo de tratamiento post-descarga, fue montado y optimado para trabajar a presiones entre 500 y 1000 Pa. Atmósferas neutras y reactivas (nitrurantes) se produjeron con mezclas que circulaban a alta velocidad a lo largo del sistema.

5.1 Perspectivas.

1. Desarrollo de modelos matemáticos que no sólo se basen en la resolución a las ecuaciones de Fick, como el presentado por Xia Lifang y Yan Mufu [32], S. Tsuji [34, 35], V. C. Anchev y V. S. Simeonov [36], entre otros. O bien, buscar métodos alternos para la resolución de las ecuaciones de Fick [37] para nitruración iónica.
2. Estudios de las etapas iniciales de nucleación y formación de las capas de nitruros para el tratamiento post-descarga.
3. Estudio de la fenomenología en la interfase atmósfera reactiva - sólido y simulación matemática de la atmósfera reactiva para el tratamiento post-descarga.
4. Simulación matemática de las etapas iniciales de la formación y crecimiento de las capas de nitruros.
5. Estudiar la presencia de porosidades por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido de muestras nitruradas por tratamiento post-descarga.
6. Estimación de coeficientes de difusión del nitrógeno γ' y ε , tomando en cuenta las experiencias del presente trabajo.
7. Estudiar la relación entre las especies activas y la transferencia de masa.
8. Estudiar el efecto del tamaño de grano de las capas de nitruros sobre los procesos de difusión.

ANEXO A

Demostración a la solución general de la segunda ley de Fick (solución analítica).

La segunda ley de Fick en su caso general [38] es representada por la ecuación siguiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \text{ grad } C) \quad \dots(\text{A.1})$$

Dado que para desarrollar el modelo matemático hemos asumido que el coeficiente de difusión solo es dependiente de la temperatura, la ecuación (A.1) se reduce a

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \text{ div grad } C = D \Delta C \quad \dots(\text{A.2})$$

Donde Δ es el operador de laplace: $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Puesto que consideramos el caso de difusión en un medio semi-infinito, en donde la difusión se expresa como el avance en equilibrio termodinámico de capas concomitantes, el problema se reduce al caso de difusión en una sola dirección, perpendicular a la superficie de la muestra (dirección x).

La ecuación (A.2) se reduce a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots(\text{A.3})$$

que es una ecuación diferencial de orden 2.

Considerando que la difusión es un proceso independiente de la posición e inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, podemos proponer el siguiente cambio de variable [39]:

$$\mu(x,t) = \frac{x}{2\sqrt{t}} \quad \dots(\text{A.4})$$

Por lo tanto, si la concentración en función de $\mu(x,t)$, tenemos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial t} = \frac{x}{4t^{3/2}} \cdot \frac{\partial C}{\partial \mu} \quad \dots(\text{A.5a})$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{1}{4t^{1/2}} \cdot \frac{\partial C}{\partial \mu} \quad \dots(\text{A.5b})$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{4t} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial \mu^2} \quad \dots(\text{A.5c})$$

Sustituyendo A.5a-c en la ecuación (A.3), ésta última se reduce a:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial \mu^2} + \frac{2\mu}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial \mu} = 0 \quad \dots(\text{A.6})$$

La ecuación (A.2), se ha simplificado a una ecuación diferencial en donde la concentración es función de una nueva variable. Un nuevo cambio de variable simplifica, aún más la ecuación (A.6). Sea $K = \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial \mu}$; entonces la ecuación (A.6) se transforma:

$$\frac{\partial K}{\partial \mu} + \frac{2\mu}{D} K = 0 \quad \dots(\text{A.7})$$

La ecuación (A.7) es una ecuación diferencial de orden 1, la que se puede resolverse por separación de variables. Tenemos que:

$$\frac{dK}{K} = -\frac{2\mu}{D} d\mu \quad \dots(\text{A.8a})$$

$$K = B_1 e^{-\frac{\mu^2}{D}} \quad \dots(\text{A.8b})$$

Puesto que $K = \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial \mu}$; entonces

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial \mu} = B_1 e^{-\frac{\mu^2}{D}} \quad \dots(\text{A.9a})$$

$$d\mathcal{C} = B_1 e^{-\frac{\mu^2}{D}} d\mu \quad \dots(\text{A.9b})$$

La ecuación (A.9a) no se resuelve directamente, pero con el cambio de variable adecuado puede ser asociada a la función de error. Sea: $v = \frac{\mu}{\sqrt{D}}$; $dv = \frac{d\mu}{\sqrt{D}}$, entonces, la ecuación (A.9b) se transforma en:

$$C(v) = A + \frac{\sqrt{\pi D}}{2} B_1 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^v e^{-v^2} dv \quad \dots(\text{A.10a})$$

Puesto que π y D son constantes: $B = \frac{\sqrt{\pi D}}{2} B_1$, y ya que $\mu = \frac{x}{2\sqrt{t}}$; es decir, $v = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, tenemos:

$$C(x,t) = A + B \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dv \quad \dots(\text{A.10 b})$$

ó bien:

$$C(x,t) = A + B \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \dots(\text{A.11})$$

donde:

$$\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dv \quad \dots(\text{A.12})$$

es la función de error.

La ecuación (A.11) es la solución analítica general a la segunda ley de Fick. Las dos constantes A y B se obtienen al aplicar las condiciones en la frontera propias del caso en cuestión, restringidas por las suposiciones asumidas al obtener la misma.

ANEXO B

Modelos analíticos propuestos para los sistemas en equilibrio Fe - N y Fe - C - N.

Los modelos matemáticos que se presentan se deducen tomando como base las suposiciones siguientes:

- 1) El transporte de materia satisface las ecuaciones fenomenológicas de Fick.
- 2) Se asume que las fases en las interfases están en equilibrio termodinámico. Las composiciones en la superficie y en las interfases se asumen que son constantes durante la nitruración.
- 3) Se asume que las capas compactas evolucionan con un frente plano y que los volúmenes específicos de las capas y del sustrato son iguales.
- 4) Los coeficientes de difusión son independientes de la composición.
- 5) El avance de la interfases ocurre por el movimiento de los átomos intersticiales; es decir, el flujo de átomos metálicos es despreciable. Esta suposición se asume válida puesto que en la mayoría de las fases intersticiales $D_{inters.} \gg D_{metal}$ y la tasa entre éstos varía de 60 - 100.

Las capas que crecen simultáneamente manifiestan un intercambio másico a través de las interfaces que las separan dado por la relación siguiente:

$$\phi_{ent}^i - \phi_{sal}^j = (C_{2ij} - C_{1ij}) \frac{d\lambda_{ij}}{dt} \quad \dots(B.1)$$

donde ϕ'_{ent} y ϕ'_{sal} ; son las densidades de flujo másico que entra de la fase i y que sale hacia la fase j, respectivamente. Los índices ij; pueden ser $\epsilon\gamma'$, $\epsilon\gamma$, $\gamma'\gamma$, $\gamma'\alpha$ y $\gamma\alpha$; respectivamente C_{2ij} y C_{1ij} son las concentraciones en equilibrio termodinámico en los límites superiores (subíndice 2) e inferiores (subíndice 1) en la mezcla de fases i + j, del diagrama de equilibrio. Las densidades de flujo másico están dadas por la primera ley de Fick:

$$\phi_i = -D_i \left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{\lambda_{ij}} \quad \dots(B.2)$$

en donde D_i es el coeficiente de autodifusión de la fase i, y C_i es la función que define el perfil de concentración de N en la fase i.

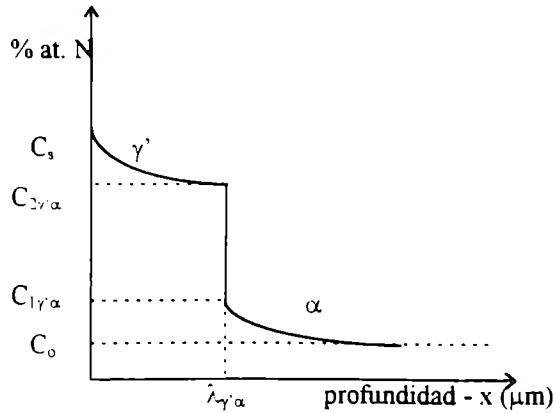
Anexo B.1

Equilibrio γ'/α

El caso del crecimiento de capas concomitantes en el equilibrio $\gamma'\alpha$, se presenta en la nitruración de hierros y aceros con un contenido alrededor de 0.10 % másico de C, a temperaturas inferiores a la del eutectoide y para un potencial de nitrógeno, en equilibrio en la superficie, dentro de la región de estabilidad de la fase γ' del diagrama correspondiente. La figura B.1.1, esquematiza el perfil de concentraciones contra la profundidad de la superficie y las condiciones en la frontera para el caso.

La discontinuidad $\lambda_{\gamma'\alpha}$ evoluciona con la raíz cuadrada del tiempo:

$$\lambda_{\gamma'\alpha} = 2\gamma' \sqrt{D_{\gamma'} t} \quad \dots(B.1.2)$$



Condiciones en la frontera .

$$t > 0; x = 0; C = C_s \dots(\text{B.1.1a})$$

$$x = \lambda_{\gamma'\alpha}; C = C_{2\gamma'\alpha} \dots(\text{B.1.1b})$$

$$x = \lambda_{\gamma'\alpha}; C = C_{1\gamma'\alpha} \dots(\text{B.1.1c})$$

$$x = \infty; C = C_0 \dots(\text{B.1.1d})$$

$$t = 0, \forall x; C = C_0$$

Fig. B1.1 Perfil de concentraciones. Evolución de las capas concomitantes

donde γ' es la constante de proporcionalidad para la evolución de $\lambda_{\gamma'\alpha}$.

Considerar $C_{\gamma'}(x,t)$ y $C_{\alpha}(x,t)$, los perfiles de concentración de N en las fases γ' y α , respectivamente, como una función de la posición y el tiempo. Estos perfiles se asumen que satisfacen la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_{\gamma'}}{\partial t} = D_{\gamma'} \frac{\partial^2 C_{\gamma'}}{\partial x^2}; \text{ para } 0 < x < \lambda_{\gamma'\alpha} \dots(\text{B.1.3a})$$

$$\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial t} = D_{\alpha} \frac{\partial^2 C_{\alpha}}{\partial x^2}; \text{ para } \lambda_{\gamma'\alpha} < x < \infty \dots(\text{B.1.3b})$$

Donde $D_{\gamma'}$ y D_{α} son los coeficientes de difusión del N en las fases γ' y α , respectivamente.

La ecuación diferencial definida por la segunda ley de Fick (ec. A.3, anexo A), es del mismo tipo a las ecuaciones B.1.3a-b. Por lo tanto, la solución general a la ecuación A.3 del anexo A (ec. A.11) puede ser aplicada para determinar $C_{\gamma'}(x,t)$ y $C_{\alpha}(x,t)$.

Aplicando las condiciones en la frontera B.1.1a-b a la ec.A.11 del anexo A, tenemos:

$$C_s = A$$

$$C_{2\gamma\alpha} = C_s + B\Theta\left(\frac{\lambda_{\gamma\alpha}}{2\sqrt{D_\gamma t}}\right)$$

resolviendo para la constante B:

$$B = \frac{C_{2\gamma\alpha} - C_s}{\Theta(\gamma')}$$

por lo tanto:

$$C_\gamma(x,t) = C_s - \frac{(C_s - C_{2\gamma\alpha})}{\Theta(\gamma')} \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\gamma t}}\right) \quad \dots(\text{B.1.4a})$$

Aplicando B.1.1c-d a la ec. A.11 del anexo A, tenemos:

$$C_{1\gamma\alpha} = A + B\Theta\left(\frac{\lambda_{\gamma\alpha}}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right)$$

$$C_o = A + B$$

La resolución de este sistema de ecuaciones, tomando en cuenta la ec. B.1.2, tenemos:

$$A = C_o - \frac{C_{1\gamma'\alpha} - C_o}{\Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}}\right) - 1} \text{ y } B = \frac{C_{1\gamma'\alpha} - C_o}{\Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}}\right) - 1}$$

Por lo tanto:

$$C_\alpha(x,t) = C_o + (C_{1\gamma\alpha} - C_o) \left[\frac{1 - \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right)}{1 - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}}\right)} \right] \quad \dots(\text{B.1.4b})$$

El balance de masa en la discontinuidad (ec. B.1 y B.2) aplicados a este caso, esta dado por:

$$(C_{2\gamma'\alpha} - C_{1\gamma'\alpha}) \frac{d\lambda_{\gamma'\alpha}}{dt} = -D_{\gamma'} \frac{\partial C_{\gamma'}}{\partial x} \Big|_{\lambda_{\gamma'\alpha}} + D_\alpha \frac{\partial C_\alpha}{\partial x} \Big|_{\lambda_{\gamma'\alpha}} \quad \dots(\text{B.1.5})$$

La derivada del lado izquierdo de la ec. B.1.5, se deduce a partir de la ec. B.1.2:

$$\frac{d\lambda_{\gamma'\alpha}}{dt} = \gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{t}} \quad \dots(\text{B.1.6})$$

Las derivadas parciales del lado derecho de la ec. B.1.5, se deducen a partir de las ecuaciones B.1.4a-b, y tomando en cuenta la ec. B.1.2 y la definición de la función de error (ec. A.12, anexo A):

$$\left. \frac{\partial C_{\gamma'}}{\partial x} \right|_{\lambda_{\gamma'\alpha}} = -\frac{C_s - C_{2\gamma'\alpha}}{\Theta(\gamma')} \cdot \frac{e^{-\gamma'^2}}{\sqrt{\pi D_{\gamma'} t}} \quad \dots(\text{B.1.7a})$$

$$\left. \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial x} \right|_{\lambda_{\gamma'\alpha}} = -\frac{C_{1\gamma'\alpha} - C_o}{1 - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_{\alpha}}}\right)} \cdot \frac{e^{-\gamma'^2 \frac{D_{\gamma'}}{D_{\alpha}}}}{\sqrt{\pi D_{\alpha} t}} \quad \dots(\text{B.1.7b})$$

Substituyendo B.1.6 y B.1.7a-b, en B.1.5, tenemos

$$(C_{2\gamma'\alpha} - C_{1\gamma'\alpha})\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{t}} = -\frac{(C_s - C_{2\gamma'\alpha})}{\Theta(\gamma')} \cdot \frac{D_{\gamma'} e^{-\gamma'^2}}{\sqrt{\pi D_{\gamma'} t}} - \frac{(C_{1\gamma'\alpha} - C_o) \cdot D_{\alpha}}{1 - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_{\alpha}}}\right)} \cdot \frac{e^{-\gamma'^2 \frac{D_{\gamma'}}{D_{\alpha}}}}{\sqrt{\pi D_{\alpha} t}}$$

Eliminando términos comunes, tenemos la ecuación que describe la evolución del espesor de γ' y de la zona de difusión:

$$\left(\frac{C_s - C_{2\gamma'\alpha}}{\Theta(\gamma')}\right) \cdot \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_{\alpha}}} \cdot e^{-\gamma'^2} = \gamma' \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_{\alpha}}} (C_{2\gamma'\alpha} - C_{1\gamma'\alpha}) + \frac{(C_{1\gamma'\alpha} - C_o) e^{-\gamma'^2 \frac{D_{\gamma'}}{D_{\alpha}}}}{1 - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_{\alpha}}}\right)} \quad \dots(\text{B.1.8})$$

Anexo B.2

Equilibrio $\varepsilon/\gamma'/\alpha$

El caso del crecimiento de capas concomitantes en el equilibrio $\varepsilon/\gamma'/\alpha$, se presenta en la nitruración de hierro y acero con contenidos menores a 0.10 % másico de C; a temperaturas superiores a la del eutectoide y para un potencial de N, en equilibrio en la superficie, dentro de la región de estabilidad de la fase ε del diagrama Fe-N ó Fe-C-N.

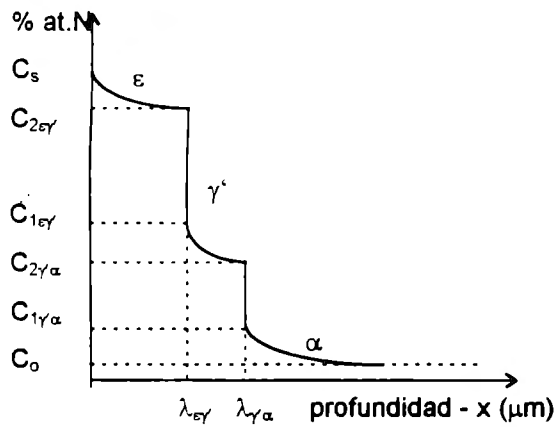
La figura B.2:1, esquematiza el perfil de concentraciones contra la profundidad desde la superficie y las condiciones en la frontera para el caso.

Las discontinuidades en las posiciones $\lambda_{\epsilon\gamma'}$ y $\lambda_{\gamma'\alpha}$, se asumen que evolucionan con la raíz cuadrada del tiempo:

$$\lambda_{\epsilon\gamma'} = 2\epsilon\sqrt{D_\epsilon t} \quad \dots(\text{B.2.2a})$$

$$\lambda_{\gamma'\alpha} = 2\gamma'\sqrt{D_{\gamma'} t} \quad \dots(\text{B.2.2b})$$

donde ϵ y γ' son constantes de proporcionalidad para la evolución de $\lambda_{\epsilon\gamma'}$ y $\lambda_{\gamma'\alpha}$, respectivamente.



Condiciones en la frontera

$$t > 0; x = 0; C = C_s \quad \dots(\text{B.2.1a})$$

$$x = \lambda_{\epsilon\gamma'}; C = C_{2\epsilon\gamma'} \quad \dots(\text{B.2.1b})$$

$$x = \lambda_{\epsilon\gamma'}; C = C_{1\epsilon\gamma'} \quad \dots(\text{B.2.1c})$$

$$x = \lambda_{\gamma'\alpha}; C = C_{2\gamma'\alpha} \quad \dots(\text{B.2.1d})$$

$$x = \lambda_{\gamma'\alpha}; C = C_{1\gamma'\alpha} \quad \dots(\text{B.2.1e})$$

$$x = \infty; C = C_0 \quad \dots(\text{B.2.1f})$$

$$t = 0, \forall x; C = C_0$$

Fig. B2.1 Perfiles de concentración. Evolución de las capas concomitantes.

Considerar $C_\epsilon(x,t)$, $C_{\gamma'}(x,t)$ y $C_\alpha(x,t)$, los perfiles de concentración de N en las fases ϵ , γ' y α , respectivamente, como una función de la posición y el tiempo. Estos perfiles se asumen que satisfacen la segunda ley de Fick

$$\frac{\partial C_\varepsilon}{\partial t} = D_\varepsilon \frac{\partial^2 C_\varepsilon}{\partial x^2}; \text{ para } 0 < x < \lambda_{\varepsilon\gamma'} \quad \dots(\text{B.2.3a})$$

$$\frac{\partial C_{\gamma'}}{\partial t} = D_{\gamma'} \frac{\partial^2 C_{\gamma'}}{\partial x^2}; \text{ para } \lambda_{\varepsilon\gamma'} < x < \lambda_{\gamma'\alpha} \quad \dots(\text{B.2.3b})$$

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} = D_\alpha \frac{\partial^2 C_\alpha}{\partial x^2}; \text{ para } \lambda_{\gamma'\alpha} < x < \infty \quad \dots(\text{B.2.3c})$$

donde D_ε , $D_{\gamma'}$ y D_α , son los coeficientes de difusión de N en las fases ε , γ' y α respectivamente.

La aplicación de las condiciones en la frontera B.2.1a-b, a la solución general a la segunda ley de Fick (ec. A.11, anexo A) y tomando en cuenta B.2.2a, se deduce la función que define el perfil de concentración de N en la fase ε , para $0 < x < \lambda_{\varepsilon\gamma'}$:

$$C_\varepsilon(x,t) = C_s - (C_s - C_{2\varepsilon\gamma'}) \left\{ \frac{\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\varepsilon t}}\right)}{\Theta(\varepsilon)} \right\} \quad \dots(\text{B.2.4a})$$

La aplicación de las condiciones en la frontera B.2.1c-d, a la solución general a la segunda ley de Fick (ec. A.11, anexo A) y tomando en cuenta B.2.2a-b, se deduce la función que define el perfil de concentración de N en la fase γ' , para $\lambda_{\varepsilon\gamma'} < x < \lambda_{\gamma'\alpha}$:

$$C_{\gamma'}(x,t) = C_{2\gamma'\alpha} - \frac{(C_{1\varepsilon\gamma'} - C_{2\gamma'\alpha})}{\Theta(\gamma') - \Theta\left(\sqrt{\varepsilon \frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}}\right)} \left[\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}}\right) - \Theta(\gamma') \right] \quad \dots(\text{B.2.4b})$$

La aplicación de las condiciones en la frontera B.2.1e-f, a la solución general a la segunda ley de Fick (ec. A.11, anexo A) y tomando en cuenta B.2.2b, se deduce la función que define el perfil de concentración de N en la fase α , para $\lambda_{\gamma\alpha} < x < \infty$:

$$C_{\alpha}(x,t) = C_o + (C_{1\gamma'\alpha} - C_o) \left\{ \frac{1 - \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}t}}\right)}{1 - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_{\alpha}}}\right)} \right\} \quad \dots(\text{B.2.4c})$$

El balance de masa en las discontinuidades (ver ec. B.1 y B.2) esta dado por:

$$(C_{2\epsilon\gamma'} - C_{1\epsilon\gamma'}) \frac{d\lambda_{\epsilon\gamma'}}{dt} = -D_{\epsilon} \frac{\partial C_{\epsilon}}{\partial x} \Big|_{\lambda_{\epsilon\gamma'}} + D_{\gamma'} \frac{\partial C_{\gamma'}}{\partial x} \Big|_{\lambda_{\epsilon\gamma'}} \quad \dots(\text{B.2.5a})$$

$$(C_{2\gamma'\alpha} - C_{1\gamma'\alpha}) \frac{d\lambda_{\gamma'\alpha}}{dt} = -D_{\gamma'} \frac{\partial C_{\gamma'}}{\partial x} \Big|_{\lambda_{\gamma'\alpha}} + D_{\alpha} \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial x} \Big|_{\lambda_{\gamma'\alpha}} \quad \dots(\text{B.2.5b})$$

Las derivadas del lado izquierdo de las ecuaciones B.2.5a-b, se deducen de las ecuaciones B.2.2a-b. Esto es:

$$\frac{d\lambda_{\epsilon\gamma'}}{dt} = \epsilon \sqrt{\frac{D_{\epsilon}}{t}} \quad \dots(\text{B.2.6a})$$

$$\frac{d\lambda_{\gamma'\alpha}}{dt} = \gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{t}} \quad \dots(\text{B.2.6b})$$

Las derivadas del lado derecho de las ecuaciones B.2.5a-b; se deducen de las ecuaciones B.2.4a-c. Esto es

$$\left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right|_{\lambda_{\sigma'}} = -\frac{C_s - C_{2\sigma'}}{\Theta(\varepsilon)} \cdot \frac{e^{-\varepsilon^2}}{\sqrt{\pi D_\varepsilon t}} \quad \dots(\text{B.2.7a})$$

$$\left. \frac{\partial \gamma'}{\partial x} \right|_{\lambda_{\sigma'}} = \frac{C_{2\gamma'\alpha} - C_{1\sigma'}}{\Theta(\gamma') - \Theta\left(\varepsilon \sqrt{\frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}}\right)} \cdot \frac{e^{-\varepsilon^2 \frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}}}{\sqrt{\pi D_{\gamma'} t}} \quad \dots(\text{B.2.7b})$$

$$\left. \frac{\partial \gamma'}{\partial x} \right|_{\lambda_{\gamma'}} = \frac{C_{2\gamma'\alpha} - C_{1\sigma'}}{\Theta(\gamma') - \Theta\left(\varepsilon \sqrt{\frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}}\right)} \cdot \frac{e^{-\gamma'^2}}{\sqrt{\pi D_{\gamma'} t}} \quad \dots(\text{B.2.7c})$$

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial x} \right|_{\lambda_{\gamma'\alpha}} = -\frac{(C_{1\gamma'\alpha} - C_o) \cdot e^{-\gamma'^2 \frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}}}{1 - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}}\right)} \quad \dots(\text{B.2.7d})$$

Substituyendo B.2.7a-b en B.2.5a, B.2.7c-d en B.2.5 y reduciendo términos, tenemos las ecuaciones que describen la evolución del espesor de ε , γ' y de la zona de difusión:

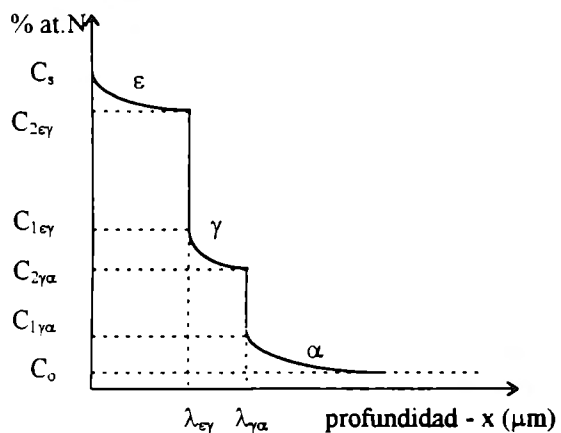
$$\frac{(C_s - C_{2\sigma'})}{\Theta(\varepsilon)} \cdot \sqrt{\frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}} \cdot e^{-\varepsilon^2} = \sqrt{\frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}} \cdot \varepsilon \sqrt{\pi} (C_{2\sigma'} - C_{1\sigma'}) + \frac{(C_{1\sigma'} - C_{2\gamma'\alpha}) e^{-\varepsilon^2 \frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}}}{\Theta(\gamma') - \Theta\left(\varepsilon \sqrt{\frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}}\right)} \quad \dots(\text{B.2.8a})$$

$$\frac{(C_{1\gamma'\alpha} - C_o) \cdot e^{-\gamma'^2 \frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}}}{1 - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}}\right)} \cdot \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\alpha}} = -\gamma' \sqrt{\pi} (C_{2\gamma'\alpha} - C_{1\gamma'\alpha}) + \frac{(C_{1\sigma'} - C_{2\gamma'\alpha}) \cdot e^{-\gamma'^2}}{\left(\Theta(\gamma') - \Theta\left(\varepsilon \sqrt{\frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}}\right)\right)} \quad \dots(\text{B.2.8b})$$

Anexo B.3

Equilibrio $\epsilon/\gamma/\alpha$

El caso del crecimiento de capas concomitantes en el equilibrio $\epsilon/\gamma/\alpha$, se presenta en la nitruración de acero con contenidos cercanos (o superiores) al 0.10 % másico de C a temperaturas superiores a las del entectoide y para un potencial de N, en equilibrio en la superficie, dentro de la región de estabilidad de la fase ϵ del diagrama Fe-C-N. La fig. B.3.1, esquematiza el perfil de concentraciones contra la profundidad desde la superficie y las condiciones en la frontera para el caso:



Condiciones en la frontera

$$t > 0; x = 0; C = C_s \quad \dots(\text{B.3.1a})$$

$$x = \lambda_{\epsilon\gamma}; C = C_{2\epsilon\gamma} \quad \dots(\text{B.3.1b})$$

$$x = \lambda_{\epsilon\gamma}; C = C_{1\epsilon\gamma} \quad \dots(\text{B.3.1c})$$

$$x = \lambda_{\gamma\alpha}; C = C_{2\gamma\alpha} \quad \dots(\text{B.3.1d})$$

$$x = \lambda_{\gamma\alpha}; C = C_{1\gamma\alpha} \quad \dots(\text{B.3.1e})$$

$$x = \infty; C = C_0 \quad \dots(\text{B.3.1f})$$

Fig. B.3.1 Perfiles de concentración. Evolución de las capas concomitantes.

Las discontinuidades $\lambda_{\epsilon\gamma}$ y $\lambda_{\gamma\alpha}$, se asumen que evolucionan con la raíz cuadrada del tiempo

$$\lambda_{\epsilon\gamma} = 2\epsilon\sqrt{D_\epsilon t} \quad \dots(\text{B.3.2a})$$

$$\lambda_{\gamma\alpha} = 2\gamma\sqrt{D_\gamma t} \quad \dots(\text{B.3.2b})$$

donde ε y γ son constantes de proporcionalidad para la evolución de $\lambda_{\varepsilon\gamma}$ y $\lambda_{\gamma\alpha}$, respectivamente

Considerar $C_\varepsilon(x,t)$, $C_\gamma(x,t)$ y $C_\alpha(x,t)$, los perfiles de concentración de N en la fase ε , γ y α , respectivamente, como una función de la posición y del tiempo. Estos perfiles se asume que satisface la segunda Ley de Fick:

$$\frac{\partial C_\varepsilon}{\partial t} = D_\varepsilon \frac{\partial^2 C_\varepsilon}{\partial x^2}; \text{ para } 0 < x < \lambda_{\varepsilon\gamma} \quad \dots(\text{B.3.3a})$$

$$\frac{\partial C_\gamma}{\partial t} = D_\gamma \frac{\partial^2 C_\gamma}{\partial x^2}; \text{ para } \lambda_{\varepsilon\gamma} < x < \lambda_{\gamma\alpha} \quad \dots(\text{B.3.3b})$$

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} = D_\alpha \frac{\partial^2 C_\alpha}{\partial x^2}; \text{ para } \lambda_{\gamma\alpha} < x < \infty \quad \dots(\text{B.3.3c})$$

donde D_ε , D_γ y D_α , son los coeficientes de difusión del N en las fases ε , γ y α respectivamente.

La resolución de la segunda ley de Fick con base en la solución general, aplicando B.3.1a-f, a la ecuaciones B.3.3a-c, tomando en cuenta B.3.2a-b, es totalmente análoga a lo presentado en el anexo B.2, salvo que áquel es para el equilibrio $\varepsilon/\gamma/\alpha$. Así los perfiles de concentración dentro de cada fase son:

Para $0 < x < \lambda_{\varepsilon\gamma}$:

$$C_\varepsilon(x,t) = C_s - (C_s - C_{2\varepsilon\gamma}) \frac{\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\varepsilon t}}\right)}{\Theta(\varepsilon)} \quad \dots(\text{B.3.4a})$$

Para $\lambda_{\varepsilon\gamma} < x < \lambda_{\gamma\alpha}$:

$$C_\gamma(x,t) = C_{2\gamma\alpha} - \frac{(C_{1\epsilon\gamma} - C_{2\gamma\alpha})}{\Theta(\gamma) - \Theta\left(\sqrt{\frac{D_\epsilon}{D_\gamma}}\right)} \left[\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\gamma t}}\right) - \Theta(\gamma) \right] \quad \dots(\text{B.3.4b})$$

Para $\lambda_{\gamma\alpha} < x < \infty$:

$$C_\alpha(x,t) = C_o + (C_{1\gamma\alpha} - C_o) \left\{ \frac{1 - \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right)}{1 - \Theta\left(\gamma \sqrt{\frac{D_\gamma}{D_\alpha}}\right)} \right\} \quad \dots(\text{B.3.4c})$$

El balance de masa en las discontinuidades esta dado por

$$(C_{2\epsilon\gamma} - C_{1\epsilon\gamma}) \frac{d\lambda_{\epsilon\gamma}}{dt} = -D_\epsilon \frac{\partial C_\epsilon}{\partial x} \Big|_{\lambda_{\epsilon\gamma}} + D_\gamma \frac{\partial C_\gamma}{\partial x} \Big|_{\lambda_{\epsilon\gamma}} \quad \dots(\text{B.3.5a})$$

$$(C_{2\gamma\alpha} - C_{1\gamma\alpha}) \frac{d\lambda_{\gamma\alpha}}{dt} = -D_\gamma \frac{\partial C_\gamma}{\partial x} \Big|_{\lambda_{\gamma\alpha}} + D_\alpha \frac{\partial C_\alpha}{\partial x} \Big|_{\lambda_{\gamma\alpha}} \quad \dots(\text{B.3.5b})$$

La obtención de las derivadas de las ecuaciones B.3.5a-b, a partir de las relaciones B.3.4a-c, son análogas a las presentadas en el anexo B.2, salvo que en áquel son para el equilibrio $\epsilon/\gamma'/\alpha$. De esta manera, tenemos ecuaciones que describen la evolución del espesor de ϵ , γ y de la zona de difusión:

$$\frac{(C_s - C_{2\epsilon\gamma})}{\Theta(\epsilon)} \cdot \sqrt{\frac{D_\epsilon}{D_\gamma}} \cdot e^{-\epsilon^2} = \sqrt{\frac{D_\epsilon}{D_\gamma}} \cdot \epsilon \sqrt{\pi} (C_{2\epsilon\gamma} - C_{1\epsilon\gamma}) + \frac{(C_{1\epsilon\gamma} - C_{2\gamma\alpha}) e^{-\frac{\epsilon^2 D_\epsilon}{D_\gamma}}}{\Theta(\gamma) - \Theta\left(\epsilon \sqrt{\frac{D_\epsilon}{D_\gamma}}\right)} \quad \dots(\text{B.3.6a})$$

$$\frac{(C_{1\gamma\alpha} - C_o)}{1 - \Theta\left(\gamma\sqrt{\frac{D_\gamma}{D_\alpha}}\right)} \cdot \frac{e^{-\gamma^2 \frac{D_\gamma}{D_\alpha}}}{\sqrt{\frac{D_\gamma}{D_\alpha}}} = -\gamma\sqrt{\pi}(C_{2\gamma\alpha} - C_{1\gamma\alpha}) + \frac{(C_{1\varepsilon\gamma} - C_{2\gamma\alpha})e^{-\gamma^2}}{\left(\Theta(\gamma) - \Theta\left(\varepsilon\sqrt{\frac{D_\varepsilon}{D_\gamma}}\right)\right)} \quad \dots(\text{B.3.6b})$$

Anexo B.4

Equilibrio $\varepsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$

El caso del crecimiento de capas concomitantes en el equilibrio $\varepsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$, se presenta en la nitruración de hierro, a temperaturas superiores a la del eutectoide y para un potencial de nitrógeno, en equilibrio en la superficie, dentro de la región de estabilidad de la fase ε del diagrama Fe-N.

La fig. B.4.1 esquematiza el perfil de concentraciones versus, la profundidad donde la superficie y las condiciones de la frontera para el caso.

Las discontinuidades $\lambda_{\varepsilon\gamma'}$, $\lambda_{\gamma'\gamma}$ y $\lambda_{\gamma\alpha}$, se asumen que evolucionan con la raíz cuadrada del tiempo:

$$\lambda_{\varepsilon\gamma'} = 2\varepsilon\sqrt{D_\varepsilon t} \quad \dots(\text{B.4.2a})$$

$$\lambda_{\gamma'\gamma} = 2\gamma'\sqrt{D_{\gamma'} t} \quad \dots(\text{B.4.2b})$$

$$\lambda_{\gamma\alpha} = 2\gamma\sqrt{D_\gamma t} \quad \dots(\text{B.4.2c})$$

donde ε, γ' y γ , son las constantes de proporcionalidad para la evolución de $\lambda_{\varepsilon\gamma'}$, $\lambda_{\gamma'\gamma}$ y $\lambda_{\gamma\alpha}$, respectivamente.

Considerar $C_\varepsilon(x,t)$, $C_{\gamma'}(x,t)$, $C_\gamma(x,t)$ y $C_\alpha(x,t)$; los perfiles de concentraciones en las fases ε , γ' , γ y α , respectivamente, como una función de la posición y el tiempo. Estos perfiles se asumen que satisfacen la segunda ley de Fick, por ende los siguientes equilibrios se satisfacen:

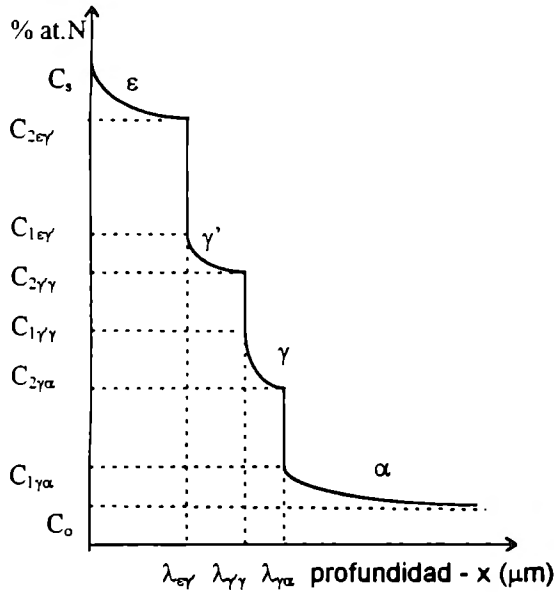
$$\frac{\partial C_\varepsilon}{\partial t} = D_\varepsilon \frac{\partial^2 C_\varepsilon}{\partial x^2}; \text{ para } 0 < x < \lambda_{\varepsilon\gamma'} \quad \dots(\text{B.4.3a})$$

$$\frac{\partial C_{\gamma'}}{\partial t} = D_{\gamma'} \frac{\partial^2 C_{\gamma'}}{\partial x^2}; \text{ para } \lambda_{\varepsilon\gamma'} < x < \lambda_{\gamma'\gamma} \quad \dots(\text{B.4.3b})$$

$$\frac{\partial C_\gamma}{\partial t} = D_\gamma \frac{\partial^2 C_\gamma}{\partial x^2}; \text{ para } \lambda_{\gamma'\gamma} < x < \lambda_{\gamma\alpha} \quad \dots(\text{B.4.3c})$$

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} = D_\alpha \frac{\partial^2 C_\alpha}{\partial x^2}; \text{ para } \lambda_{\gamma\alpha} < x < \infty \quad \dots(\text{B.4.3d})$$

donde D_ε , $D_{\gamma'}$, D_γ , y D_α , son los coeficientes de difusión del nitrógeno en las fases ε , γ' , γ y α , respectivamente.



Condiciones en la frontera

$$t > 0; x = 0; C = C_s \quad \dots(\text{B.4.1a})$$

$$x = \lambda_{\varepsilon\gamma'}; C = C_{2\varepsilon\gamma'} \quad \dots(\text{B.4.1b})$$

$$x = \lambda_{\varepsilon\gamma'}; C = C_{1\varepsilon\gamma'} \quad \dots(\text{B.4.1c})$$

$$x = \lambda_{\gamma'\gamma}; C = C_{2\gamma'\gamma} \quad \dots(\text{B.4.1d})$$

$$x = \lambda_{\gamma'\gamma}; C = C_{1\gamma'\gamma} \quad \dots(\text{B.4.1e})$$

$$x = \lambda_{\gamma\alpha}; C = C_{2\gamma\alpha} \quad \dots(\text{B.4.1f})$$

$$x = \lambda_{\gamma\alpha}; C = C_{1\gamma\alpha} \quad \dots(\text{B.4.1g})$$

$$x = \infty; C = C_0 \quad \dots(\text{B.4.1g})$$

$$t = 0, \forall x; C = C_0$$

Fig. B.4.1 Perfiles de concentración. Evolución de las capas concomitantes.

Aplicando las condiciones en la frontera B.4.1a-b a la solución general a la segunda ley de Fick (ec. A.11, anexo A); se obtiene la función que describe el perfil de la concentración de N en la capa de nitruro ε , para $0 < x < \lambda_{\varepsilon\gamma'}$:

$$C_{\varepsilon}(x, t) = C_s - (C_s - C_{2\varepsilon\gamma'}) \frac{\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon}t}}\right)}{\Theta(\varepsilon)} \quad \dots(\text{B.4.4a})$$

Aplicando B.4.1c-d a la solución general a la segunda ley de Fick (ec. A.11, anexo A), se obtiene la función que describe el perfil de concentración de N en la capa de nitruro γ' , para $\lambda_{\varepsilon\gamma'} < x < \lambda_{\gamma'\gamma}$:

$$C_{\gamma'}(x, t) = C_{2\gamma'\gamma} - \frac{(C_{1\varepsilon\gamma'} - C_{2\gamma'\gamma}) \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'}t}}\right)}{\Theta(\gamma') - \Theta\left(\varepsilon \sqrt{\frac{D_{\varepsilon}}{D_{\gamma'}}}\right)} \quad \dots(\text{B.4.4b})$$

Aplicando B.4.1e-f a la solución general a la segunda ley de Fick (ec. A.11, anexo A), se obtiene la función que describe el perfil de concentración de N en la austenita γ , para $\lambda_{\gamma'\gamma} < x < \lambda_{\gamma\alpha}$:

$$C_{\gamma}(x, t) = C_{2\gamma\alpha} - \frac{(C_{1\gamma'\gamma} - C_{2\gamma\alpha})}{\Theta(\gamma) - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_{\gamma}}}\right)} \left(\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma}t}}\right) - \Theta(\gamma) \right) \quad \dots(\text{B.4.4c})$$

Finalmente, la aplicación de B.4.1g-h, a la solución general de la segunda ley de Fick (ec. A.11, anexo A) permite obtener la función que describe el perfil de concentración de N en la ferrita α , para $\lambda_{\gamma\alpha} < x < \infty$:

$$C_{\alpha}(x, t) = C_o + (C_{1\gamma\alpha} - C_o) \frac{\left[1 - \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}t}}\right) \right]}{\left[1 - \Theta\left(\gamma \sqrt{\frac{D_{\gamma}}{D_{\alpha}}}\right) \right]} \quad \dots(\text{B.4.4d})$$

Los balances de masa (ec. B.1 y B.2) para las discontinuidades $\lambda_{\epsilon\gamma'}$, $\lambda_{\gamma'\gamma}$ y $\lambda_{\gamma\alpha}$, son:

$$(C_{2\epsilon\gamma'} - C_{1\epsilon\gamma'}) \frac{d\lambda_{\epsilon\gamma'}}{dt} = -D_{\epsilon} \left. \frac{\partial C_{\epsilon}}{\partial x} \right|_{\lambda_{\epsilon\gamma'}} + D_{\gamma'} \left. \frac{\partial C_{\gamma'}}{\partial x} \right|_{\lambda_{\epsilon\gamma'}} \quad \dots(\text{B.4.5a})$$

$$(C_{2\gamma'\gamma} - C_{1\gamma'\gamma}) \frac{d\lambda_{\gamma'\gamma}}{dt} = -D_{\gamma'} \left. \frac{\partial C_{\gamma'}}{\partial x} \right|_{\lambda_{\gamma'\gamma}} + D_{\gamma} \left. \frac{\partial C_{\gamma}}{\partial x} \right|_{\lambda_{\gamma'\gamma}} \quad \dots(\text{B.4.5b})$$

$$(C_{2\gamma\alpha} - C_{1\gamma\alpha}) \frac{d\lambda_{\gamma\alpha}}{dt} = -D_{\gamma} \left. \frac{\partial C_{\gamma}}{\partial x} \right|_{\lambda_{\gamma\alpha}} + D_{\alpha} \left. \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial x} \right|_{\lambda_{\gamma\alpha}} \quad \dots(\text{B.4.5c})$$

Los términos diferenciales del lado izquierdo de las ecuaciones B.4.5a-c, se deducen de las ecuaciones B.4.2a-c. Estos es

$$\frac{d\lambda_{\epsilon\gamma'}}{dt} = \epsilon \sqrt{\frac{D_{\epsilon}}{t}} \quad \dots(\text{B.4.6a})$$

$$\frac{d\lambda_{\gamma'\gamma}}{dt} = \gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{t}} \quad \dots(\text{B.4.6b})$$

$$\frac{d\lambda_{\gamma\alpha}}{dt} = \gamma \sqrt{\frac{D_\gamma}{t}} \quad \dots(\text{B.4.6c})$$

Tomando en cuenta las ecuaciones B.4.4a-c, se estiman las derivadas parciales del lado derecho de las ecuaciones B.4.5a-c. Esto es

$$\left. \frac{\partial \mathcal{C}_\varepsilon}{\partial x} \right|_{\lambda_{\varepsilon'}} = - \frac{(C_s - C_{2\varepsilon'})}{\Theta(\varepsilon)} \frac{e^{-\varepsilon^2}}{\sqrt{\pi D_\varepsilon t}} \quad (\text{B.4.7a})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{C}_{\gamma'}}{\partial x} \right|_{\lambda_{\varepsilon'}} = \frac{(C_{2\gamma'\gamma} - C_{1\varepsilon'})}{\left[\Theta(\gamma') - \Theta\left(\varepsilon \sqrt{\frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}}\right) \right]} \frac{e^{-\varepsilon^2 \frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}}}{\sqrt{\pi D_{\gamma'} t}} \quad (\text{B.4.7b})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{C}_{\gamma'}}{\partial x} \right|_{\lambda_{\gamma\gamma}} = \frac{(C_{2\gamma'\gamma} - C_{1\varepsilon'})}{\left[\Theta(\gamma') - \Theta\left(\varepsilon \sqrt{\frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}}\right) \right]} \frac{e^{-\gamma'^2}}{\sqrt{\pi D_{\gamma'} t}} \quad (\text{B.4.7c})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{C}_\gamma}{\partial x} \right|_{\lambda_{\gamma\gamma}} = \frac{(C_{2\gamma\alpha} - C_{1\gamma'\gamma})}{\left[\Theta(\gamma) - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\gamma}}\right) \right]} \frac{e^{-\gamma'^2 \frac{D_{\gamma'}}{D_\gamma}}}{\sqrt{\pi D_\gamma t}} \quad (\text{B.4.7d})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{C}_\gamma}{\partial x} \right|_{\lambda_{\gamma\alpha}} = \frac{(C_{2\gamma\alpha} - C_{1\gamma'\gamma})}{\left[\Theta(\gamma) - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\gamma}}\right) \right]} \frac{e^{-\gamma'^2}}{\sqrt{\pi D_\gamma t}} \quad (\text{B.4.7e})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{C}_\alpha}{\partial x} \right|_{\lambda_{\gamma\alpha}} = - \frac{(C_{1\gamma\alpha} - C_o)}{\left[1 - \Theta\left(\gamma \sqrt{\frac{D_\gamma}{D_\alpha}}\right) \right]} \frac{e^{-\gamma^2 \frac{D_\gamma}{D_\alpha}}}{\sqrt{\pi D_\alpha t}} \quad (\text{B.4.7f})$$

Substituyendo B.4.6a-c y B.4.7a-f en las relaciones B.4.5a-c y reduciendo términos, tenemos las ecuaciones que describen la evolución del espesor de ε , γ' , γ y de la zona de difusión:

$$\frac{(C_s - C_{2\varepsilon\gamma'})}{\Theta(\varepsilon)} \sqrt{\frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}} e^{-\varepsilon^2} = \varepsilon \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}} (C_{2\varepsilon\gamma'} - C_{1\varepsilon\gamma'}) + \frac{(C_{1\varepsilon\gamma'} - C_{2\gamma'\gamma}) e^{-\varepsilon^2 \frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}}}{\Theta(\gamma') - \Theta\left(\varepsilon \sqrt{\frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}}\right)} \quad \dots(B.4.8a)$$

$$\frac{(C_{1\varepsilon\gamma'} - C_{2\gamma'\gamma})}{\Theta(\gamma') - \Theta\left(\varepsilon \sqrt{\frac{D_\varepsilon}{D_{\gamma'}}}\right)} e^{-\gamma'^2} = \gamma' \sqrt{\pi} (C_{2\gamma'\gamma} - C_{1\gamma'\gamma}) + \frac{(C_{1\gamma'\gamma} - C_{2\gamma\alpha}) e^{-\gamma'^2 \frac{D_{\gamma'}}{D_\gamma}}}{\sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\gamma}} \left[\Theta(\gamma) - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\gamma}}\right) \right]} \quad \dots(B.4.8b)$$

$$\frac{(C_{1\gamma\alpha} - C_o)}{1 - \Theta\left(\gamma \sqrt{\frac{D_\gamma}{D_\alpha}}\right)} \frac{e^{-\gamma^2 \frac{D_\gamma}{D_\alpha}}}{\sqrt{\frac{D_\gamma}{D_\alpha}}} = -\gamma \sqrt{\pi} (C_{2\gamma\alpha} - C_{1\gamma\alpha}) + \frac{(C_{1\gamma'\gamma} - C_{2\gamma\alpha}) e^{-\gamma^2}}{\Theta(\gamma) - \Theta\left(\gamma' \sqrt{\frac{D_{\gamma'}}{D_\gamma}}\right)} \quad \dots(B.4.8c)$$

Anexo C

Programas de “*Mathematica for Windows v.2.2.1*”.

La resolución de los modelos matemáticos propuestos en el anexo B, se realizó con el paquete computacional “*Mathematica for Windows v. 2.2.1*”. Los códigos editados para ejecutar esta tarea se muestran de manera abreviada y solo un ejemplo de los resultados como los reporta Mathematica es presentado. El código se programó para emplear el método numérico de Newton para aproximar una solución. La precisión de la máquina en la estimación numérica fue de 10^{-6} a 10^{-5} . Los datos usados a diferentes condiciones de equilibrio, se tomaron de diversas fuentes bibliográficas [22, 23, 24, 27, 30, 40], que se explican en el anexo D.

Equilibrio γ'/α . El anexo C.1 muestra el código utilizado para obtener la constante γ' a partir de la ecuación B.1.8. El código consta de dos partes:

Parte I. Se definen los valores de las concentraciones en equilibrio, los coeficientes de difusión y se introduce y resuelve la función acoplada (ec. B.1.8). Adicionalmente, se muestra el gráfico de convergencia de esta función.

Parte II. Se presenta el desplazamiento de la discontinuidad $\lambda_{\gamma\alpha}$ y el perfil de concentración del N en el nitruro γ' y de la ferrita (α), ecuaciones B.1.4a-b, respectivamente.

Equilibrios $\epsilon/\gamma'/\alpha$, $\epsilon/\gamma/\alpha$ y $\epsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$. Los anexos C.2, C.3 y C.4 muestran los códigos para resolver las constantes como se muestra a continuación:

Equilibrio	Constantes	Ecuaciones
$\varepsilon/\gamma'/\alpha$	ε, γ'	B.2.8a-b
$\varepsilon/\gamma/\alpha$	ε, γ	B.3.6a-b
$\varepsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$	$\varepsilon, \gamma', \gamma$	B.4.8a-c

El equilibrio $\varepsilon/\gamma'/\alpha$, es el caso de hierros y aceros con bajos contenidos de C nitrurados a temperaturas menores a la del eutectoide (p. ej., contenidos menores 0.2 % a 823 K). El equilibrio $\varepsilon/\gamma/\alpha$, es el caso de aceros nitrurados a temperaturas superiores a la del eutectoide (p. ej., contenidos mayores a 0.1 % de C a 898 K). El equilibrio $\varepsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$, es el caso de hierros nitrurados a temperaturas superiores a la del eutectoide.

Los códigos constan de 5 partes, descritas a continuación con base en el anexo C.4 (equilibrio $\varepsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$)¹.

Parte I. Se definen las concentraciones en equilibrio, los coeficientes de difusión y se introducen y resuelven las funciones acopladas. Como se puede observar, la solución no tiene sentido físico real, ya que las constantes γ' y γ (valores "y" y "z") son negativas.

Parte II. El análisis de las ecuaciones acopladas se realiza de manera particular. La ecuación B.4.8a y B.4.8b; son manipuladas para que las constantes ε y γ , sean variables independientes como se muestran en I y 4, respectivamente. La ecuación B.4.8a modificada es mostrada en la figura 1. La ecuación B.4.8b, es dividida en dos términos (ver figuras 2 y 3) con la finalidad de analizar cada uno. El análisis de todas estas ecuaciones demuestra que éstas no son funciones continuas en el rango de los reales. Si bien es cierto que todas las ecuaciones, en este ejemplo, tienen raíces, durante las corridas con diferentes datos, se demostró que las soluciones particulares de cada ecuación son altamente sensibles a las concentraciones en equilibrio. La resolución de la ecuación B.4.8c, presenta dos raíces: una negativa y una positiva. Al substituir la primera, como valor inicial de γ (valor "z") se obtiene la misma solución presentada en la parte I. Al substituir la raíz positiva se obtiene una solución real.

¹ Los resultados tipo texto, se despliegan en negritas. Las figuras se enumeraron intencionalmente para facilitar la explicación. Este texto es subrayado para indicar que se adiciono intencionalmente.

Parte III. Se recalcula los valores de las constantes ε , γ' y γ , tomando como el valor inicial de γ la raíz positiva de la ecuación B.4.8c. La solución es real (valores "x", "y" y "z" son positivos; y por ende constantes ε , γ' y γ).

Parte IV. Se muestra la evolución de las discontinuidades $\lambda_{\varepsilon\gamma}$, $\lambda_{\gamma\gamma}$ y $\lambda_{\gamma\alpha}$ para un período de tiempo de 2 h (ver figuras 5-7).

Parte V. Las figuras 8a-d, muestran los perfiles de concentración de N en los nitruros ε y γ' , y en las fases de austenita (γ) y de ferrita (α) para un tiempo de 2 h, ecuaciones B.4.4a-d, respectivamente. El perfil de concentración de N a través del equilibrio $\varepsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$ (figura 9).

Anexo C.1

Equilibrio γ'/α

Parte I:

```
dal=16.65;
dgap=0.1482;
c2gapal=19.625;
c1gapal=0.275;
cs=19.95;
co=0.0;
psi=dgap/dal;
a1[x_]:= (cs-c2gapal)*Exp[-Power[x,2]]/((c2gapal-c1gapal)*Erf[x]*Power[Pi,0.5]);
a2[x_]:= (c1gapal-co)*Exp[-(Power[x,2]*psi)]/((c2gapal-c1gapal)*(1-Erf[Power[psi,0.5]*x])*Sqrt[Pi]);
ToString["A) El valor del parámetro adimensional es:"]
FindRoot[ a1[x]-a2[x]==x, {x, 0.001} ]
a3[x_]:= a1[x]-a2[x]-x
ToString["y su gráfico de convergencia es:"]
Plot[ a3[x], {x, 0.24, 0.26} ]
```

Parte II:

```
xgamap= 0.0874498;
lambda[t_]:= 2*xgamap*Sqrt[ (dgap*t) ];
x1:= lambda[3600];
ToString["B) El avance en la discontinuidad del perfil de concentraciones es:"]
Plot[ lambda[t], {t, 0, 3600}, AxesLabel -> {"time" - s, lambda - um}, GridLines -> Automatic,
PlotRegion -> {{0, 1.0}, {0, 1.0}} ]
tdif=3600;
cbeta[y_]:= cs-((cs-c2gapal)*Erf[y/(2*Sqrt[dgap*tdif])]/Erf[xgamap]);
calfa[y_]:= co+((c1gapal-co)*(1-Erf[y/(2*Sqrt[dal*tdif])]))/(1-Erf[xgamap*psi]);
ToString["C) Los perfiles de concentración son:"]
ToString["i) en Gama Prima:"]
cb=Plot[ cbeta[y], {y, 0, x1}, AxesLabel -> {"depth" - um, "At. % N"}, GridLines -> Automatic]
```

```
ToString["ii) en Ferrita:"]
ca=Plot[ calfa[y], {y, x1, x1+5}, AxesLabel -> {"depth" - um, "At. % N"}, GridLines -> Automatic]
ToString["iii) y el gráfico C vs Profundidad:"]
Show[{cb, ca}, AxesLabel -> {"depth" - um, "At. % N"}, GridLines -> Automatic]
```

Anexo C.2

Equilibrio $\epsilon/\gamma/\alpha$

Parte I:

```
dal=16.65;
dgap=0.1482;
deps=0.0025234;
c2gamal=19.625;
c1gamal=0.275;
c2epsgap=24.0;
c1epsgap=20.0;
cs=25.0;
co=0.0;
psi=dal/dgap;
eps=dgap/deps;
a1[x_]:= (cs-c2epsgap)*Exp[-(Power[x,2])]/(Erf[x]*Sqrt[Pi]*(c2epsgap-c1epsgap));
a2[x_]:= (c1epsgap-c2gamal)*Sqrt[eps]*Exp[-(Power[x,2])/eps]/(Sqrt[Pi]
*(c2epsgap-c1epsgap));
b1[y_]:= (c1gamal-co)*Sqrt[psi]*Exp[-(Power[y,2]/psi)]/((Erfc[y/Sqrt[psi]])
*(c2gamal-c1gamal)*Sqrt[Pi]);
b2[y_]:= (c1epsgap-c2gamal)*Exp[-(Power[y,2])]/(Sqrt[Pi]*(c2gamal-c1gamal));
ToString["SOLUCION I."]
ToString["Los valores obtenidos de epsilon(x) y gama prima (y), son:"]
FindRoot[{a1[x]-a2[x]/(Erf[y]-Erf[x/Sqrt[eps]])==x, b2[y]/(Erf[y]
-Erf[x/Sqrt[eps]])-b1[y]==y},{x,0.001},{y,-1.21354}, MaxIterations -> 150]
```

Parte II:

```
ToString["SOLUCION II."]
ToString["Análisis de las ecuaciones B.2.8a-b formadas al despejar la variable"]
ToString["independiente de cada una."]
ToString[" "]
ToString["Ecuación B.2.8a"]
a3[x_]:= a2[x]/(a1[x]-x)+Erf[x/Sqrt[eps]];
Plot[ a3[x], {x, -1.5, 1.5}, AxesLabel -> {"x", "Erf[y]"}]
ToString["La primer raíz de la ecuación B.2.8a es"]
FindRoot[a3[x], {x, -1.2}]
ToString["La segunda raíz de la ecuación B.2.8a es"]
FindRoot[a3[x], {x, 0.001}]
ToString["La tercer raíz de la ecuación B.2.8a es"]
FindRoot[a3[x], {x, 1.2}]
ToString[" "]
ToString["Ecuación B.2.8b"]
b3[y_]:= Erf[y]-b2[y]/(y+b1[y]);
Plot[ b3[y], {y, -1.8, 0.5}, AxesLabel -> {"y", "Erf[x/Sqrt(eps)"}]
ToString["La primer raíz de la ecuación B.2.8b es"]
FindRoot[b3[y], {y, -0.2}]
ToString["La segunda raíz de la ecuación B.2.8b es"]
```

FindRoot[b3[y], {y, 0.1}]

Parte III:

```
dal=16.65;
dgap=0.1482;
deps=0.0025234;
c2gamal=19.625;
c1gamal=0.275;
c2epsgap=24.0;
c1epsgap=20.0;
cs=25.0;
co=0.0;
psi=dal/dgap;
eps=dgap/deps;
a1[x_]:= (cs-c2epsgap)*Exp[-(Power[x,2])]/(Erf[x]*Sqrt[Pi]*(c2epsgap-c1epsgap));
a2[x_]:= (c1epsgap-c2gamal)*Sqrt[eps]*Exp[-(Power[x,2])/eps]/(Sqrt[Pi]
*(c2epsgap-c1epsgap));
b1[y_]:= (c1gamal-co)*Sqrt[psi]*Exp[-(Power[y,2]/psi)]/(Erfc[y/Sqrt[psi]])
*(c2gamal-c1gamal)*Sqrt[Pi];
b2[y_]:= (c1epsgap-c2gamal)*Exp[-(Power[y,2])]/(Sqrt[Pi]*(c2gamal-c1gamal));
ToString["Los valores obtenidos de epsilon(x) y gama prima (y), son:"]
FindRoot[{a1[x]-a2[x]/(Erf[y]-Erf[x/Sqrt[eps]])==x, b2[y]/(Erf[y]
-Erf[x/Sqrt[eps]])-b1[y]==y},{x, 0.001},{y, 0.064423}, MaxIterations -> 150]
```

Parte IV:

```
xgamap= 0.0664281;
lambda1[t_]:= 2*xgamap*Sqrt[dgap*t];
x2:= lambda1[7200];
ToString["El avance de la discontinuidad gama prima/alfa en 2 h es:"]
Plot[ lambda1[t], {t, 0, 7200}, AxesLabel -> {"time - s", "lambda
gama prima/alfa - um"}, GridLines -> Automatic]
xeps= 0.02199;
lambda2[t_]:= 2*xeps*Sqrt[deps*t];
x1:= lambda2[7200];
ToString[" "]
ToString["El avance de la discontinuidad epsilon/gama prima en 2 h es: "]
Plot[ lambda2[t], {t, 0, 7200}, AxesLabel -> {"time - s", "lambda epsilon/gama
prima - um"}, GridLines -> Automatic]
ToString["El espesor de capa de gama prima es"]
Plot[{lambda1[t] - lambda2[t]}, {t, 0, 7200}, AxesLabel -> {"time - s",
"Espesor - um"}, GridLines -> Automatic]
```

Parte V:

```
tdif=7200;
ceps[x_]:=cs-(cs-c2epsgap)*((Erf[x/(2*Sqrt[deps*tdif])])/(Erf[xeps]));
cgamap[x_]:=c1epsgap-(c1epsgap-c2gamal)*((Erf[x/(2*Sqrt[dgap*tdif])]
-Erf[xeps/Sqrt[eps]])/(Erf[xgamap]-Erf[xeps/Sqrt[eps]]));
calfa[x_]:=co+(c1gamal-co)*((1-Erf[x/(2*Sqrt[dal*tdif])])/(Erfc[xgamap/Sqrt[psi]]));
ToString["PERFILES DE CONCENTRACIÓN PARA CADA CAPA Y EL NÚCLEO"]
ToString["Perfil de concentraciones para gama prima"]
ce=Plot[ ceps[x], {x, 0, x1}, AxesLabel -> {"Profundidad - um", "At. % N"},
GridLines -> Automatic];
ToString["Perfil de concentraciones para gama (austenita)"]
cgp=Plot[ cgamap[x], {x, x1, x2}, AxesLabel -> {"Profundidad - um",
"At. % N"}, GridLines -> Automatic];
ToString["Perfil de concentraciones para alfa (ferrita)"]
```

```

ca=Plot[ calfa[x], {x, x2, x2+5}, AxesLabel -> {"Profundidad - um", "At. % N"},
  GridLines -> Automatic];
ToString["PERFIL DE CONCENTRACIONES NITRURO GAMA PRIMA/AUSTENITA/FERRITA"]
Show[{ce, cgp, ca}, AxesLabel -> {"Profundidad - um", "At. % N"},
  GridLines -> Automatic]

```

Anexo C.3

Equilibrio $\epsilon/\gamma/\alpha$

Parte I:

```

dal=19.87;
dga=0.0152;
deps=3.992;
c2gamal=6.25;
c1gamal=0.35;
c2epsga=22.25;
c1epsga=9.25;
cs=22.5;
co=0.0;
psi=dal/dga;
psip=dga/deps;
a1[x_]:= (cs-c2epsga)*Exp[-(Power[x,2])]/(Erf[x]*Sqrt[Pi]*(c2epsga-c1epsga));
a2[x_]:= (c1epsga-c2gamal)*Sqrt[psip]*Exp[-(Power[x,2])/psip]/(Sqrt[Pi]
  *(c2epsga-c1epsga));
b1[y_]:= (c1gamal-co)*Sqrt[psi]*Exp[-(Power[y,2]/psi)]/((Erfc[y/Sqrt[psi]])
  *(c2gamal-c1gamal)*Sqrt[Pi]);
b2[y_]:= (c1epsga-c2gamal)*Exp[-(Power[y,2])]/(Sqrt[Pi]*(c2gamal-c1gamal));
ToString["SOLUCIÓN I."]
ToString["Los valores obtenidos de epsilon (x) y gama (y), son:"]
FindRoot[{a1[x]-a2[x]/(Erf[y]-Erf[x/Sqrt[psip]])==x, b2[y]/(Erf[y]
  -Erf[x/Sqrt[psip]])-b1[y]==y},{x, 0.001},{y, -1.21354}, MaxIterations -> 150]

```

Parte II:

```

ToString["SOLUCION II."]
ToString["Análisis de las ecuaciones B.3.6a-b formadas al despejar la variable"]
ToString["independiente de cada una."]
ToString[" "]
ToString["Ecuación B.2.6a"]
a3[x_]:= a2[x]/(a1[x]-x)+Erf[x/Sqrt[psip]];
Plot[ a3[x], {x, 1.0, -1.0}, AxesLabel -> {"x", "Erf[y]"}]
ToString["La ecuación 8.2.6a tiene una sola raiz, que es"]
FindRoot[a3[x], {x, 0.001}]
ToString[" "]
ToString["Ecuación 8.2.6b"]
b3[y_]:= Erf[y]-b2[y]/(y+b1[y]);
Plot[ b3[y], {y, -1.8, 0.5}, AxesLabel -> {"y", "Erf[x/Sqrt[psip]"}]
ToString["La primer raiz de la ecuación 8.2.6b es"]
FindRoot[b3[y], {y, 0.2}]
ToString["La segunda raiz de la ecuación 8.2.6b es"]
FindRoot[b3[y], {y, -1.3}]

```

Parte III:

```
dal=19.87;
dga=0.0152;
deps=3.992;
c2gamal=6.25;
c1gamal=0.35;
c2epsga=22.25;
c1epsga=9.25;
cs=22.5;
co=0.0;
psi=dal/dga;
psip=dga/deps;
a1[x_]:= (cs-c2epsga)*Exp[-(Power[x,2])]/(Erf[x]*Sqrt[Pi]*(c2epsga-c1epsga));
a2[x_]:= (c1epsga-c2gamal)*Sqrt[psip]*Exp[-(Power[x,2])/psip]/(Sqrt[Pi]
*(c2epsga-c1epsga));
b1[y_]:= (c1gamal-co)*Sqrt[psi]*Exp[-(Power[y,2]/psi)]/((Erfc[y/Sqrt[psip]])
*(c2gamal-c1gamal)*Sqrt[Pi]);
b2[y_]:= (c1epsga-c2gamal)*Exp[-(Power[y,2])]/(Sqrt[Pi]*(c2gamal-c1gamal));
ToString["Los valores obtenidos de epsilon (x) y gama (y), son:"]
FindRoot[{a1[x]-a2[x]/(Erf[y]-Erf[x/Sqrt[psip]])==x, b2[y]/(Erf[y]
-Erf[x/Sqrt[psip]])-b1[y]==y},{x, 0.001},{y, 0.178387}, MaxIterations -> 150]
```

Parte IV:

```
xgama= 3.84272;
lambda1[t_]:= 2*xgama*Sqrt[dga*t];
x2:=lambda1[7200];
ToString["El avance de la discontinuidad gama/alfa en 2 h es:"]
Plot[ lambda1[t], {t, 0, 7200}, AxesLabel -> {"time - s", "lambda
gama/alfa - um"}, GridLines -> Automatic]
xeps= 0.234557;
lambda2[t_]:= 2*xeps*Sqrt[deps*t];
x1:=lambda2[7200]
ToString[" "]
ToString["El avance de la discontinuidad epsilon/gama en 2 h es:"]
Plot[ lambda2[t], {t, 0, 7200}, AxesLabel -> {"time - s", "lambda epsilon/gama
- um"}, GridLines -> Automatic]
ToString["El espesor de la capa de gama (austenita) es"]
Plot[{lambda1[t] - lambda2[t]}, {t, 0, 7200}, AxesLabel -> {"time - s", +
"Espesor - um"}, GridLines -> Automatic]
```

Parte V:

```
tdif=7200;
ceps[x_]:=cs-(cs-c2epsga)*((Erf[x/(2*Sqrt[deps*tdif])]/(Erf[xeps])));
cgama[x_]:=c1epsga-(c1epsga-c2gamal)*((Erf[x/(2*Sqrt[dga*tdif])]
-Erf[xeps/Sqrt[psip]])/(Erf[xgama]-Erf[xeps/Sqrt[psip]]));
calfa[x_]:=co+(c1gamal-co)*((1-Erf[x/(2*Sqrt[dal*tdif])]/(Erfc[xgama/Sqrt[psip]]));
ToString["PERFILES DE CONCENTRACIÓN PARA CADA CAPA Y EL NÚCLEO"]
ToString["Perfil de concentraciones para epsilon"]
cp=Plot[ ceps[x], {x, 0, x1}, AxesLabel -> {"Profundidad - um", "At. % N"},
GridLines -> Automatic];
ToString["Perfil de concentraciones para gama (austenita)"]
cg=Plot[ cgama[x], {x, x1, x2}, AxesLabel -> {"Profundidad - um",
"At. % N"}, GridLines -> Automatic];
ToString["Perfil de concentraciones para alfa (ferrita)"]
ca=Plot[ calfa[x], {x, x2, x2+5}, AxesLabel -> {"Profundidad - um", "At. % N"},
GridLines -> Automatic];
```

```
ToString["PERFIL DE CONCENTRACIONES NITRURO EPSILON/AUSTENITA/FERRITA"]
Show[{cp, cg, ca}, AxesLabel -> {"Profundidad - um", "At. % N"}].
GridLines -> Automatic]
```

Anexo C.4

Equilibrio $\epsilon/\gamma/\alpha$

Parte I:

```
dal=19.87;
dga=0.0152;
dgap=0.3232;
deps= 0.005503;
c2gamal=6.5;
c1gamal=0.365;
c2gapga=19.0;
c1gapga=9.625;
c2epsgap=22.25;
clepsgap=20;
cs=30;
co=0;
psi1=Sqrt[deps/dgap];
psi2=Sqrt[dgap/dga];
psi3=Sqrt[dga/dal];
a1[x_]:= (cs-c2epsgap)*Exp[-(Power[x,2])]/(Erf[x]*Sqrt[Pi]*(c2epsgap-c1epsgap));
a2[x_]:= (c1epsgap-c2gapga)*Exp[-(Power[(x*psi1),2])]/(psi1*Sqrt[Pi]
*(c2epsgap-c1epsgap));
b1[x_,y_]:= (c1epsgap-c2gapga)*Exp[-(Power[y,2])]/((Erf[y]-Erf[x*psi1])
*(c2gapga-c1gapga)*Sqrt[Pi]);
b2[y_]:= (c1gapga-c2gamal)*Exp[-(Power[(y*psi2),2])]/(Sqrt[Pi]
*(c2gapga-c1gapga)*psi2);
c1[z_]:= (c1gamal-co)*Exp[-(Power[(z*psi3),2])]/(Erfc[z*psi3]
*psi3*(c2gamal-c1gamal)*Sqrt[Pi]);
c2[z_]:= (c1gapga-c2gamal)*Exp[-(Power[z,2])]/(Sqrt[Pi]
*(c2gamal-c1gamal));
ToString["SOLUCIÓN I."]
ToString["Los valores obtenidos de epsilon(x), gama prima(y)"]
ToString["y gama(z), son:"]
FindRoot[{a1[x]-a2[x]/(Erf[y]-Erf[x*psi1])=x, b1[x,y]-b2[y]/(Erf[z]-Erf[y*psi2])=y,
c2[z]/(Erf[z]-Erf[y*psi2])-c1[z]=z},{x, 1.001},{y, 0.001},
{z, 0.17827}, MaxIterations -> 150]
```

SOLUCIÓN I

Los valores obtenidos de epsilon(x), gama prima(y)

y gama(z), son:

```
{x -> 2.83865, y -> -0.170645, z -> -0.399222}
```

Parte II:

```
ToString["SOLUCIÓN II."]
ToString["Análisis de las ecuaciones B.4.8a-c, formadas al"]
ToString["despejar la variable independiente (B.4.8a y c) o"]
ToString["al dividir la ecuación B.4.8b (partes 1 y 2) y -"]
ToString["despejar la variable independiente."]
```

```

ToString[" "]
ToString["ECUACIÓN B.4.8a"]
a3[x_]:= a2[x]/(a1[x]-x)+Erf[x*psi1];
Plot[ a3[x], {x, 4.0, -4.0}, AxesLabel -> {"x", "Erf[y]"}]
ToString["La primer raíz de la ecuación B.4.8a es:"]
FindRoot[a3[x], {x, 3.6}]
ToString["La segunda raíz de la ecuación B.4.8a es:"]
FindRoot[a3[x], {x, 0.001}]
ToString["La tercer raíz de la ecuación B.4.8a es:"]
FindRoot[a3[x], {x, -3.6}]
ToString["ECUACIÓN B.4.8b, Parte 1: x = f(y)"]
b3[y_]:= Erf[y]-(c1lepgap-c2gapga)*Exp[-(Power[y,2])]/(Sqrt[Pi]*y*(c2gapga-c1gapga))
Plot[ b3[y], {y, -1.5, 0.5}, AxesLabel -> {"y", "Erf[x*psi1]"}]
ToString["La primer raíz de la ecuación B.4.8b es:"]
FindRoot[b3[y], {y, -1.4}]
ToString["La segunda raíz de la ecuación B.4.8b es:"]
FindRoot[b3[y], {y, 0.4}]
ToString["ECUACIÓN B.4.8b, Parte 2: z = f(y)"]
b4[y_]:= Erf[y*psi2]-(c1gapga-c2gamal)*Exp[-(Power[(y*psi2),2])]/(Sqrt[Pi]*y*(c2gapga-c1gapga))
Plot[ b4[y], {y, -1.5, 0.5}, AxesLabel -> {"y", "Erf[z]"}]
ToString["La primer raíz de la ecuación B.4.8b es:"]
FindRoot[b4[y], {y, -0.4}]
ToString["La segunda raíz de la ecuación B.4.8b es:"]
FindRoot[b4[y], {y, 0.4}]
ToString["ECUACIÓN B.4.8c"]
c3[z_]:= Erf[z]-c2[z]/(z+c1[z])
Plot[ c3[z], {z, -1.5, 0.5}, AxesLabel -> {"z", "Erf[y*psi2]"}]
ToString["La primer raíz de la ecuación B.4.8c es:"]
FindRoot[c3[z], {z, -1.4}]
ToString["La segunda raíz de la ecuación B.4.8c es:"]
FindRoot[c3[z], {z, 0.4}]

```

SOLUCIÓN II

Análisis de las ecuaciones B.4.8a-c, formadas al despejar la variable independiente (B.4.8a y c) o al dividir la ecuación B.4.8b (partes 1 y 2) y -despejar la variable independiente.

ECUACIÓN B.4.8a

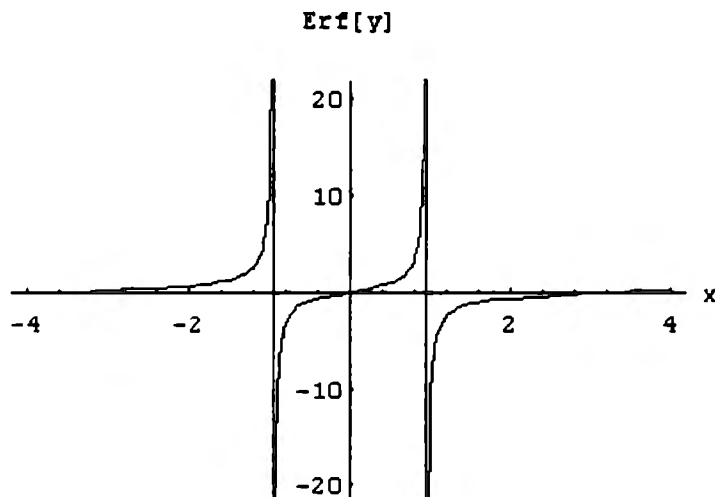


Figura 1. Gráfica de la función B.4.8a: ε vs $\Theta(\gamma)$.

-Graphics-

La primer raíz de la ecuación B.4.8a es:

{x -> 3.38271}

La segunda raíz de la ecuación B.4.8a es:

{x -> 0.}

La tercer raíz de la ecuación B.4.8a es:

{x -> -3.38271}

ECUACIÓN B.4.8b, Parte 1: $x = f(y)$

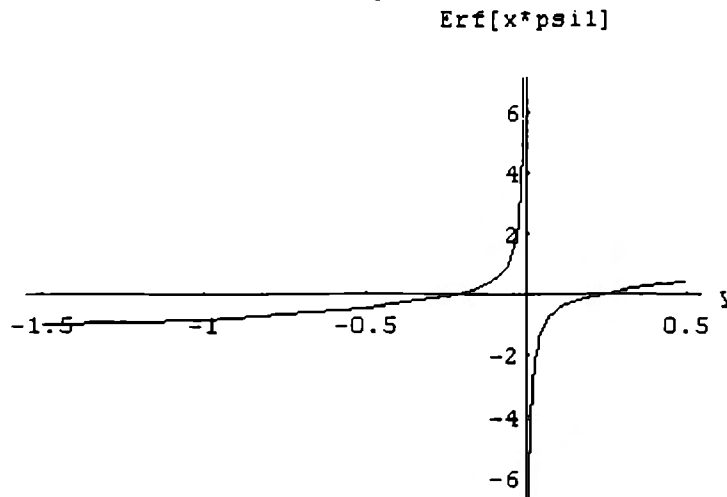


Figura 2. Gráfica de la función B.4.8b, parte I: γ' vs $\Theta(\varepsilon.(D\varepsilon/D\gamma)^{1/2})$.

-Graphics-

La primer raíz de la ecuación B.4.8b es:

{y -> -0.226994}

La segunda raíz de la ecuación B.4.8b es:

{y -> 0.226994}

ECUACIÓN B.4.8b, Parte 2: $z = f(y)$

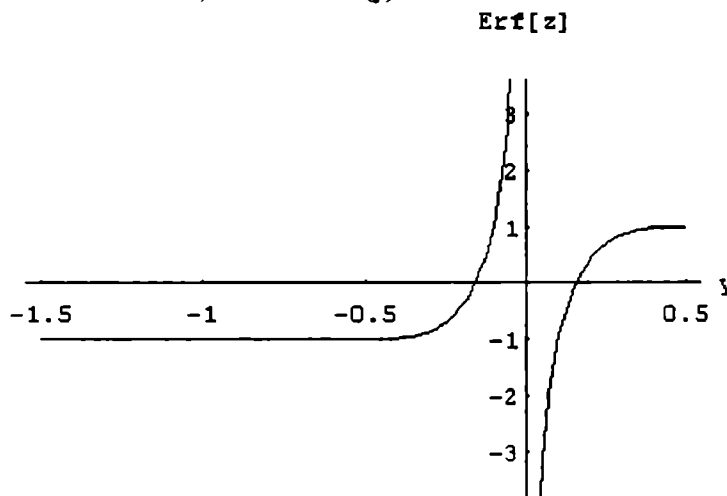


Figura 3. Gráfica de la función B.4.8b, parte II: γ' vs $\Theta(\gamma)$.

-Graphics-

La primer raíz de la ecuación B.4.8b es:

{y -> 0.158236}

La segunda raíz de la ecuación B.4.8b es:

{y -> -0.158236}

ECUACIÓN B.4.8c

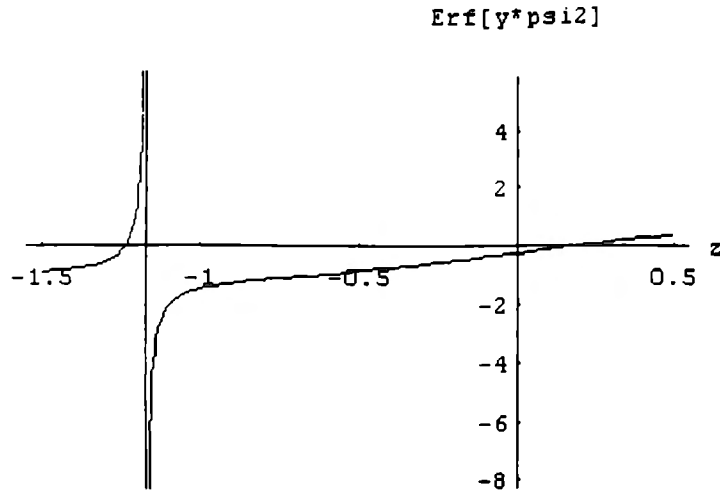


Figura 4. Gráfica de la función B.4.8b, parte II: γ vs $\Theta(\gamma \cdot (D\gamma/D\gamma)^{1/2})$.

-Graphics-

La primer raíz de la ecuación B.4.8c es:

{z -> -1.2352}

La segunda raíz de la ecuación B.4.8c es:

{z -> 0.17827}

Como se puede observar, la primera ecuación presenta tres raíces: 0, 3.3827 y -3.3827. La segunda no presenta raíces, al menos en las pruebas que se hicieron. La tercer ecuación presenta dos raíces: 0.17827 y -1.2352. Substituyendo $z \rightarrow -1.2352$, se obtienen los valores de la solución I. Substituyendo $z \rightarrow 0.17827$, se obtiene una solución real.

Parte III:

dal=19.87;

dga=0.0152;

dgap=0.3232;

deps= 0.005503;

c2gamal=6.5;

c1gamal=0.365;

c2gapga=19.0;

c1gapga=9.625;

c2epsgap=22.25;

c1epsgap=20;

cs=30;

co=0;

psi1=Sqrt[deps/dgap];

psi2=Sqrt[dgap/dga];

psi3=Sqrt[dga/dal];

a1[x_]:= (cs-c2epsgap)*Exp[-(Power[x,2])]/(Erf[x]*Sqrt[Pi]*(c2epsgap-c1epsgap));

a2[x_]:= (c1epsgap-c2gapga)*Exp[-(Power[(x*psi1),2])]/(psi1*Sqrt[Pi]*
*(c2epsgap-c1epsgap));

b1[x_,y_]:= (c1epsgap-c2gapga)*Exp[-(Power[y,2])]/((Erf[y]-Erf[x*psi1])
*(c2gapga-c1gapga)*Sqrt[Pi]);

b2[y_]:= (c1gapga-c2gamal)*Exp[-(Power[(y*psi2),2])]/(Sqrt[Pi]*
*(c2gapga-c1gapga)*psi2);

```

c1[z_]:= (c1gamal-co)*Exp[-(Power[(z*psi3),2])]/(Erfc[z*psi3]
*psi3*(c2gamal-c1gamal)*Sqrt[Pi]);
c2[z_]:= (c1gapga-c2gamal)*Exp[-(Power[z,2])]/(Sqrt[Pi]
*(c2gamal-c1gamal));
ToString["Los valores obtenidos de epsilon(x),"]
ToString[" gama prima(y) y gama(z), son:"]
FindRoot[{a1[x]-a2[x]/(Erf[y]-Erf[x*psi1])==x, b1[x,y]-b2[y]/(Erf[z]-Erf[y*psi2])==y,
c2[z]/(Erf[z]-Erf[y*psi2])-c1[z]==z},{x, 0.001},{y, 0.001},
{z, 0.17827}, MaxIterations -> 150]

```

Los valores obtenidos de epsilon(x),
gama prima(y) y gama(z), son:
{x -> 0.114257, y -> 0.13047, z -> 0.721144}

Parte IV:

```

xeps= 0.114257;
lambda1[t_]:= 2*xeps*Sqrt[deps*t];
x1:= lambda1[7200];
ToString["El avance de la discontinuidad epsilon/gama prima en 2 h es:"]
Plot[ lambda1[t], {t, 0, 7200}, DefaultFont -> {"Times",8}, AxesLabel ->
{"time - s", "lambda epsilon/gama prima"}, GridLines -> Automatic]
xgama= 0.721144;
lambda3[t_]:= 2*xgama*Sqrt[dga*t];
x3:= lambda3[7200];
ToString["El avance de la discontinuidad gama/alfa en 2 h es:"]
Plot[ lambda3[t], {t, 0, 7200}, DefaultFont -> {"Times",8}, AxesLabel ->
{"time - s", "lambda gama/alfa"}, GridLines -> Automatic]
xgamap= 0.13047;
lambda2[t_]:= 2*xgamap*Sqrt[dgap*t];
x2:= lambda2[7200];
ToString["El avance de la discontinuidad gama prima/gama en 2 h es:"]
Plot[ lambda2[t], {t, 0, 7200}, DefaultFont -> {"Times",8}, AxesLabel ->
{"time - s", "lambda gama prima/gama - um"}, GridLines -> Automatic]

```

El avance de la discontinuidad epsilon/gama prima en 2 h es:

lambda epsilon/gama prima

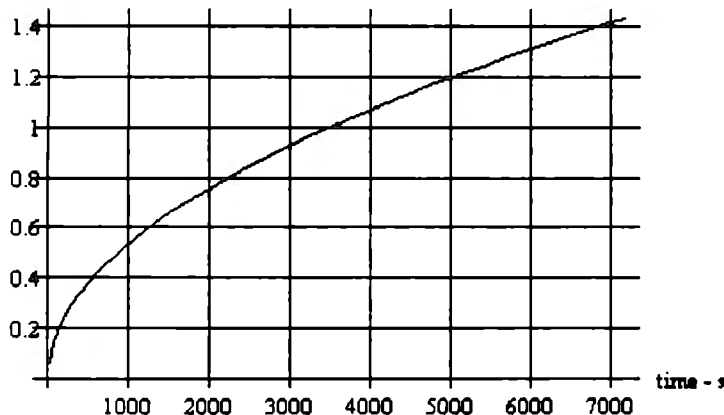


Figura 5. Avance de la discontinuidad $\lambda_{\epsilon\gamma}'$. Duración de tratamiento de 2 h.

-Graphics-

El avance de la discontinuidad $\lambda\gamma/\alpha$ en 2 h es:

$\lambda\gamma/\alpha$

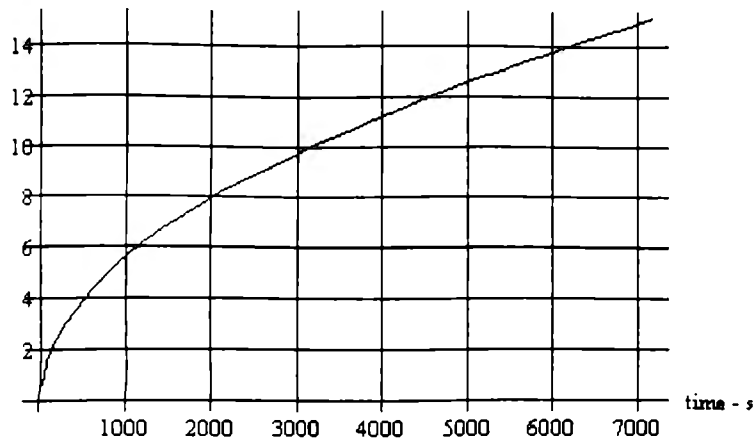


Figura 6. Avance de la discontinuidad $\lambda\gamma/\alpha$. Duración de tratamiento de 2 h.

-Graphics-

El avance de la discontinuidad $\lambda\gamma'/\gamma$ en 2 h es:

$\lambda\gamma'/\gamma - \mu m$

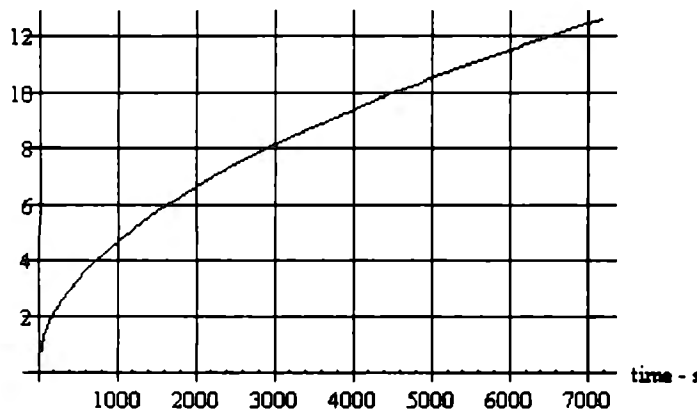


Figura 7. Avance de la discontinuidad $\lambda\gamma'/\gamma$. Duración de tratamiento de 2 h.

-Graphics-

Parte V:

$tdif=7200$;

$ceps[x_]=cs-(cs-c2epsgap)*Erf[x/(2*sqrt[deps*tdif])]/Erf[xeps]$;

$cgamap[x_]=c2gapga-(c1epsgap-c2gapga)*(Erf[x/(2*sqrt[dgap*tdif])]-Erf[xgamap])/$
 $(Erf[xgamap]-Erf[xeps*psi1])$;

$cgama[x_]=c2gamal-(c1gapga-c2gamal)*(Erf[x/(2*sqrt[dga*tdif])]-Erf[xgama])/$
 $(Erf[xgama]-Erf[xgamap*psi2])$;

$calfa[x_]=co+(c1gamal-co)*(Erfc[x/(2*sqrt[dal*tdif])])/(Erfc[xgama*psi3])$;

$ToString["PERFIL DE CONCENTRACIONES PARA EPSILON"]$

$ceps=Plot[ceps[x], \{x, 0, x1\}, AxesLabel -> {"Profundidad - \mu m", "At. \% N"},$
 $GridLines -> Automatic]$;

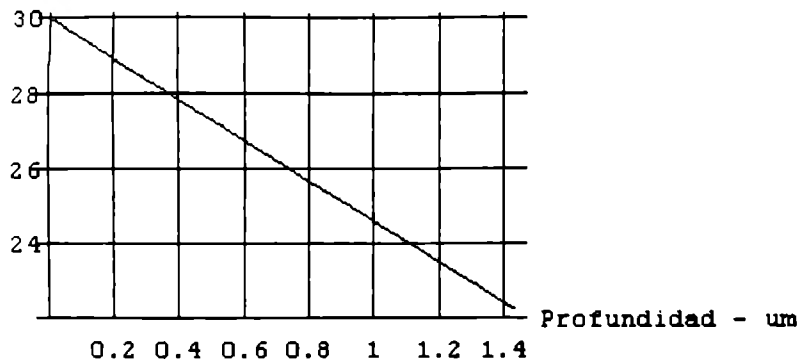
$ToString["PERFIL DE CONCENTRACIONES PARA GAMA PRIMA"]$

$cgp=Plot[cgamap[x], \{x, x1, x2\}, AxesLabel -> {"Profundidad - \mu m", "At. \% N"},$
 $GridLines -> Automatic]$;

```
ToString["PERFIL DE CONCENTRACIONES PARA GAMA (AUSTENITA)"]
cg=Plot[ cgama[x], {x, x2, x3}, AxesLabel -> {"Profundidad - um",
  "At. % N"}, GridLines -> Automatic];
ToString["PERFIL DE CONCENTRACIONES PARA ALFA (FERRITA)"]
ca=Plot[ calfa[x], {x, x3, x3+5}, AxesLabel -> {"Profundidad - um", "At. % N"},
  GridLines -> Automatic];
ToString["PERFIL DE CONCENTRACIONES NITRURO EPSILON/GAMA PRIMA/AUSTENITA/FERRITA"]
Show[{ceps, cgp, cg, ca}, AxesLabel -> {"Profundidad - um", "At. % N"},
  GridLines -> Automatic]
```

PERFIL DE CONCENTRACIONES PARA EPSILON

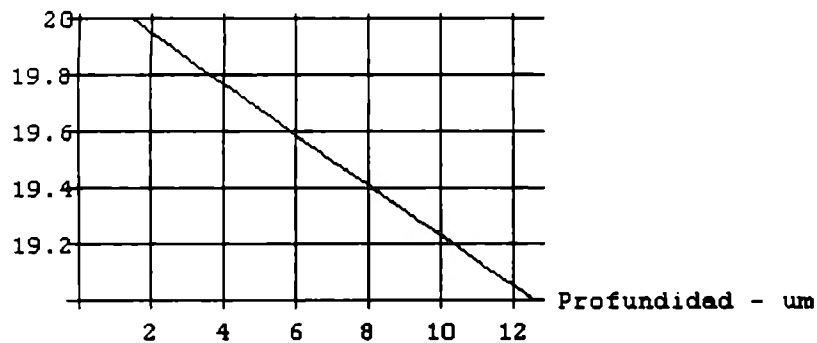
At. % N



(a)

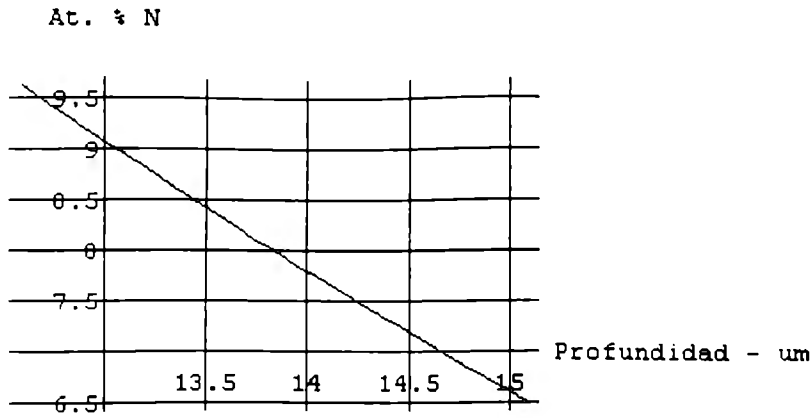
PERFIL DE CONCENTRACIONES PARA GAMA PRIMA

At. % N



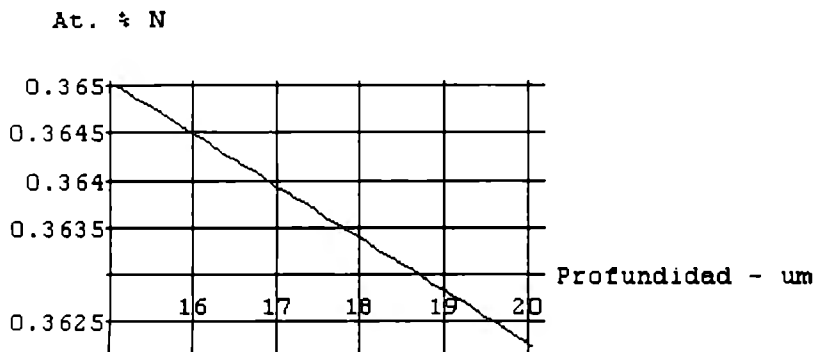
(b)

PERFIL DE CONCENTRACIONES PARA GAMA (AUSTENITA)



(c)

PERFIL DE CONCENTRACIONES PARA ALFA (FERRITA)



(d)

Figura 8. Perfiles de concentración de nitrógeno vs profundidad. a) x vs $C_\epsilon(x,t=2h)$, b) x vs $C_\gamma'(x,t=2h)$, c) x vs $C_\gamma(x,t=2h)$ y d) x vs $C_\alpha(x,t=2h)$.

**PERFIL DE CONCENTRACIONES NITRURO EPSILON/GAMA/
PRIMA/AUSTENITA/FERRITA**

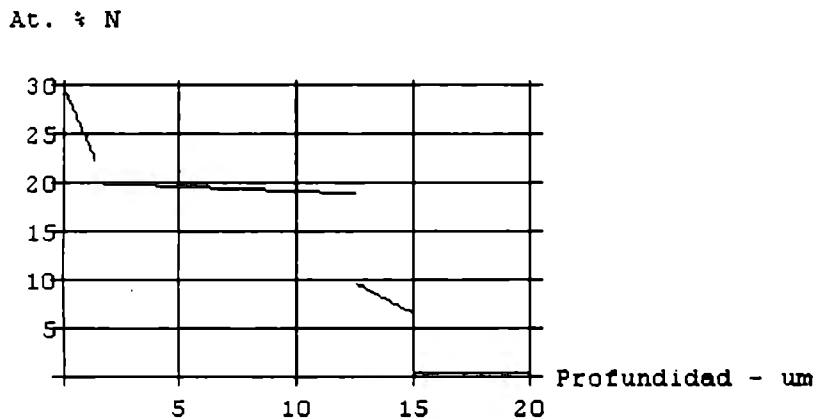


Figura 9. Perfiles de concentración de nitrógeno vs profundidad.

Anexo D

Equilibrio Termodinámico Fe - N y Fe - C - N.

Diagramas de Fases

La figura D.1, muestra el diagrama de equilibrio Fe - N [40]. La tabla D.1, resumida por R. C. Ruhl y M. Cohen¹, tomado de J. Oseguera [16], presenta las estructuras y los diferentes parámetros cristalinos de las diferentes fases que constituyen el sistema.

La figura D.2, muestra la región de equilibrio del nitruro γ' del diagrama binario Fe - N entre los 400 y 650 °C² por Z. Przylecki¹ et al., tomado de J. Oseguera [16]

La figura D.3, esquematiza la determinación de las concentraciones en equilibrio consideradas en el modelo propuesto en el anexo B.4 e introducidas en el código correspondiente (equilibrio $\epsilon/\gamma'/\gamma/\alpha$) del anexo C.4. Los valores así determinados, poseen cierto grado de desviación, el cual se considera despreciable.

La figura D.4, muestra un corte del diagrama ternario Fe - C - N a 848 K, por V. Raghavan¹, tomado de J. Oseguera [16]. La figura D.5, muestra los cortes sobrepuestos del diagrama Fe - C - N a 823, 848 y 853 K, por F. K. Naumann y G. Langenscheid³, tomado de D. Gerardin et al [30].

¹ No se posee la fuente bibliográfica original. La tabla es presentado por J. Oseguera [46].

² Los valores se reportan en °C respetando las unidades de la imagen y de la fuente original

³ No se posee la fuente bibliográfica original. La figura es presentada por D. Gerardin, H. Michel y M. Gantois [30].

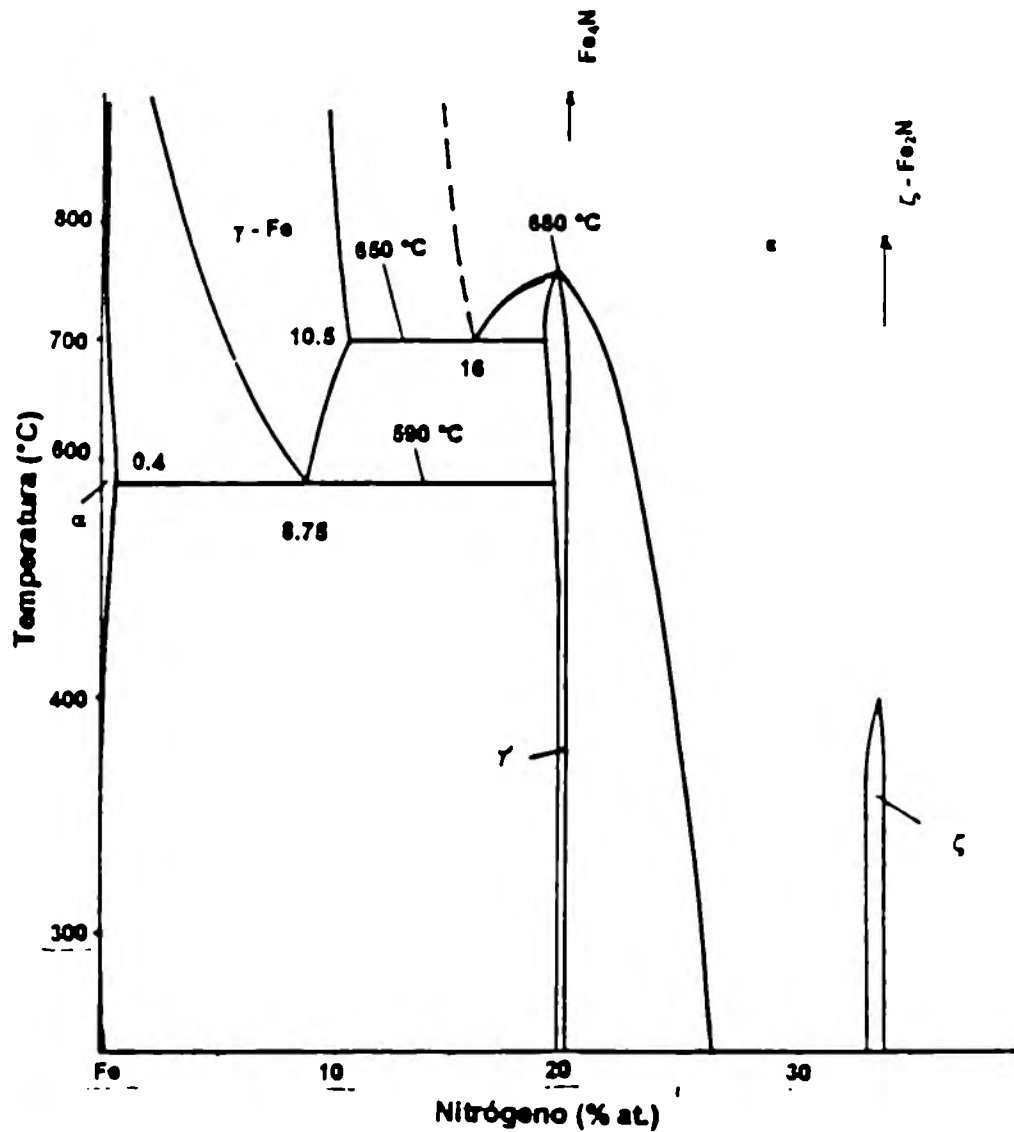


Figura D.1. Diagrama de equilibrio Fe - N (O. Kubachewski [40]).

Coeficientes de difusión.

Los coeficientes de difusión del N en hierro α (D_α) se determinan por la relación propuesta por J. D. Fast y M. B. Verrijp [22].

$$D_{\alpha} = 6.6 \times 10^{-7} e^{-\frac{77900}{RT}} \left[\frac{m^2}{s} \right] \quad (D.1)$$

en donde R es la constante universal de los gases (8.314 kJ/K.mole) y T es la temperatura absoluta. La confiabilidad de esta relación ha sido mostrada [28].

Tabla D.1. Fases del sistema Fe - N (de R. C. Ruhl y M. Cahen¹).

Fase	Composición	Másico (% N)	Atómico (% N)	Estructura	Parámetro (Å)	
Ferrita	Fe α	0.10	0.40	CC	a = 2.8664	
Austenita	Fe γ	2.8	11	CCC	a = 2.8698 para 0.11 % mas. N	
Martensita	Fe α'	2.6	10	cuadrática centrada	a = 3.572+0.078 (% at. N) c/a = 1.0+0.0091 (% at. N)	
α''	Fe ₁₆ N ₂	3.0	11.1	cuadrática centrada	a = 5.72 c/a = 1.1	
γ'	Fe ₄ N	5.64	19.3	CCC	a = 3.789	
		5.88	20		a = 3.797	
		5.9	20		a = 3.795	
		6.14	20.8		a = 3.803	
ϵ	Fe ₄ N- ϵ	5.5	25	HC	a = 2.65 c/a = 1.63, c = 4.325	
	Fe ₃ N- ϵ	7.72		HC	a = 2.72 c/a = 2.72, c = 4.387	
	variedades de la subestructura					
	a' = a.3 ^{1/2} , c' = c y a'' = 2a.3 ^{1/2} , c' = c					
	Fe _{2.3} N- ϵ	9.0		HC	a = 2.74 c/a = 1.61	
		11.0			a = 2.77 c/a 1.598, c = 4.422	
ξ	Fe ₂ N	11.14	33.2	ortorrómbica	a = 5.53, b = 4.48, c = 4.425 a = 2.757(a' = 5.51), b = 4.82, c = 4.118	

El coeficiente de difusión del N en la austenita (D_γ) se ha estimado por la relación propuesta por P. Grieveson y E. T. Turkdogan [23]. La relación D.2, ha sido valiosa a las temperaturas comprendidas entre 1220 K y 1620 K, para fines del presente trabajo, el valor estimado se extrapoló.

$$D_\gamma = 0.91 \times 10^{-4} e^{-\frac{168455}{RT}} \left[\frac{m^2}{s} \right] \quad (D.2)$$

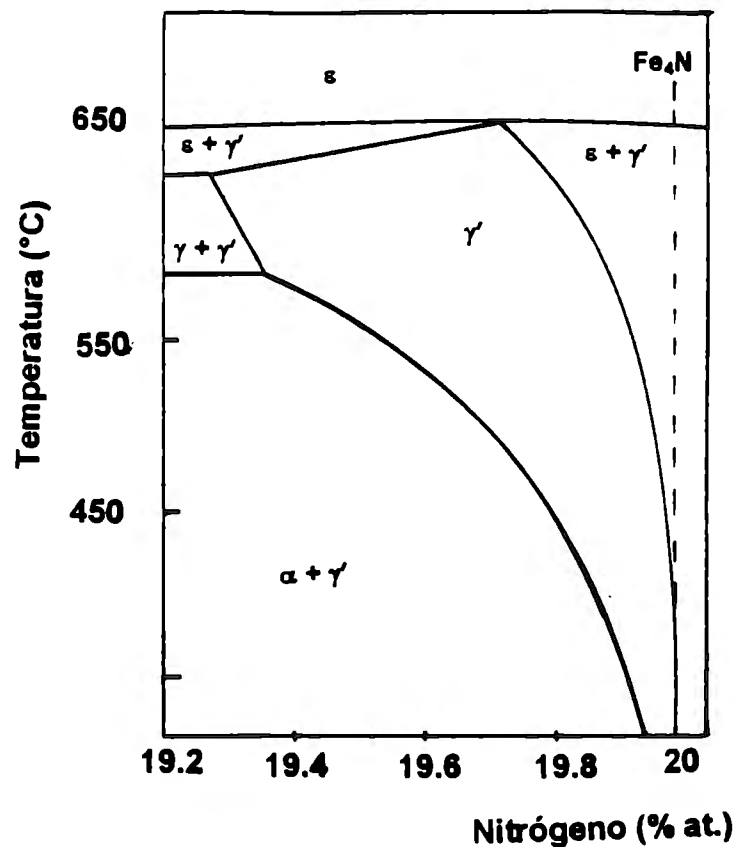


Figura D.2. Diagrama binario Fe - N en la región de equilibrio del nitruro γ' (Z. Przylecki¹).

El coeficiente de difusión del N en el nitruro γ' ($D_{\gamma'}$) ha sido calculado a partir de la relación propuesta por A. Marciniak [27].

$$D_{\gamma'} = 1.675 \times 10^{-9} e^{-\frac{64000}{RT}} \left[\frac{m^2}{s} \right] \quad (D.3)$$

El coeficiente de difusión del N en el nitruro γ' ($D_{\gamma'}$), según Schwerdtfeger et al. [7], depende de la concentración del nitrógeno en el mismo. Sin embargo, Somers et al. [29] considera que no existe dependencia con la concentración de parte de $D_{\gamma'}$. En el presente trabajo, se asume que $D_{\gamma'}$ es independiente de la concentración.

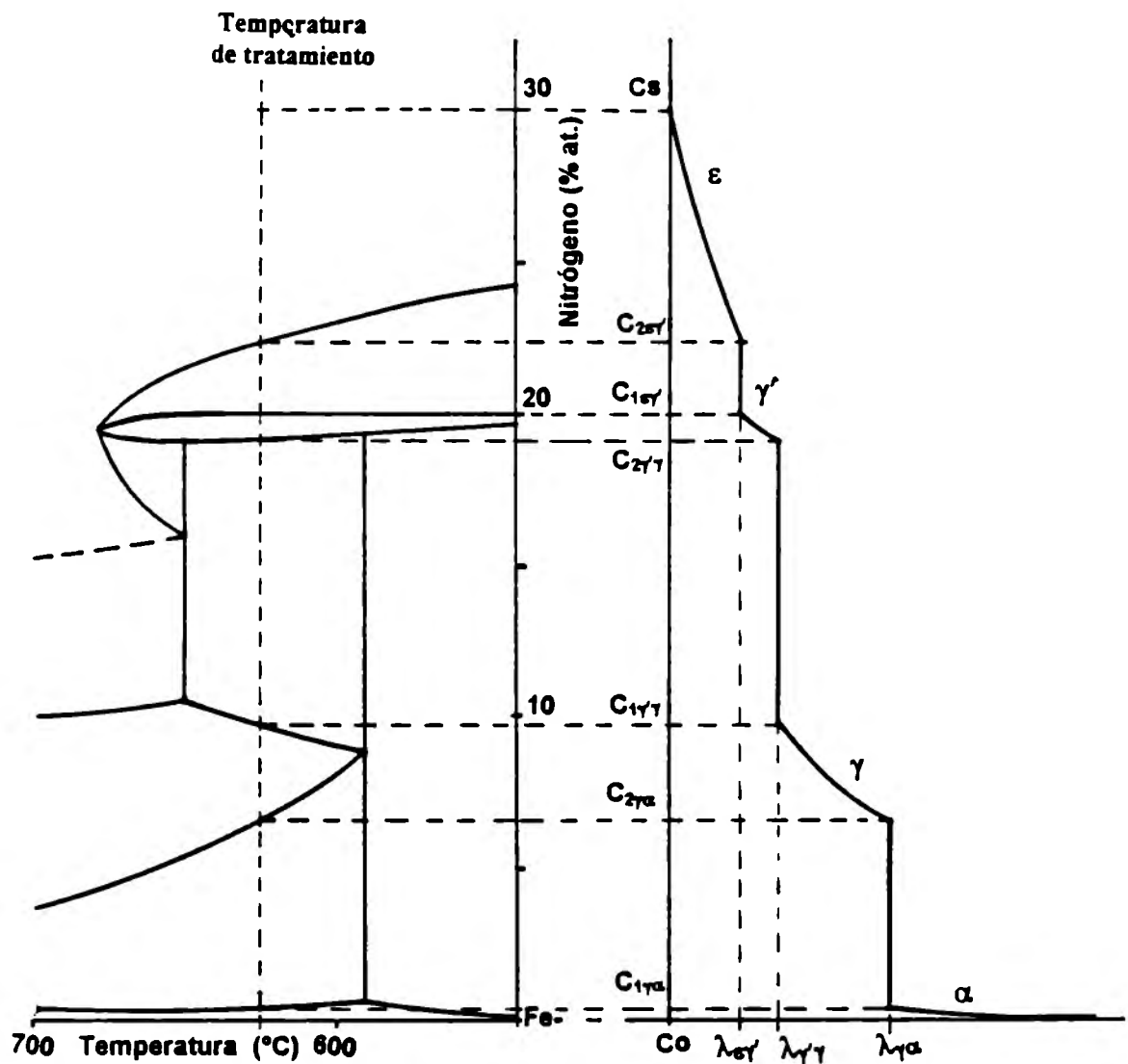


Figura D.3. Esquema de la determinación de las concentraciones introducidas al código presentado en el anexo C.4.

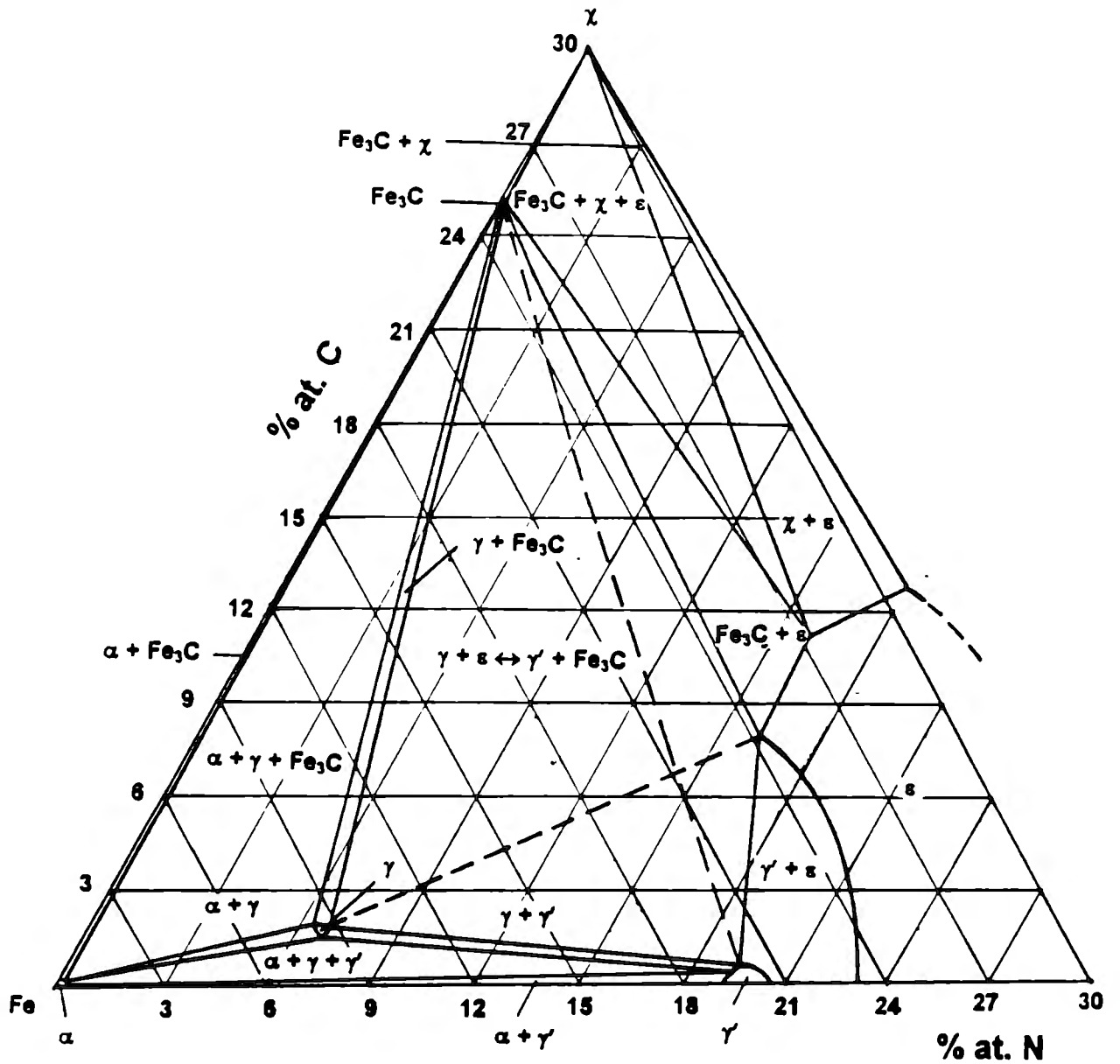


Figura D.4. Corte Isotérmico a 848 K del sistema Fe - C - N (de V. Raghavan²).

El coeficiente de difusión del N en el nitruro ϵ (D_ϵ) depende de la concentración del mismo [7]. No se halló en la bibliografía alguna relación del tipo Arrhenius para D_ϵ . La bibliografía sólo reporta valores particulares de D_ϵ [8, 24]. Los valores reportados se muestran a continuación:

	M. A. J. Somers y E. J. Mittemeijer [8] - 843 K	E. Metin, et al [24] - 873 K
D_γ [m^2/s]	-	3.78×10^{-13}
D_γ [m^2/s]	10.2×10^{-16}	1.11×10^{-13}
D_ϵ [m^2/s]	12.6×10^{-15}	1.89×10^{-15}

Los valores reportados por Somers et al, principalmente el de D_γ , varía en 10^3 ordenes de magnitud con base en el estimado por la ecuación D.3. En cambio, el valor de D_γ , reportado por Metin e Inal, coincide en ordenes de magnitud con el estimado con base a la ecuación D.3. Dado estos resultados, se asumen los valores reportados por Metin e Inal, para estimar de manera aproximada los valores de D_ϵ .

La razón D_ϵ/D_γ , es considerada como constante independientemente de la temperatura. De manera que el valor de D_ϵ se estima con base a los valores estimados de D_γ a las temperaturas correspondientes.

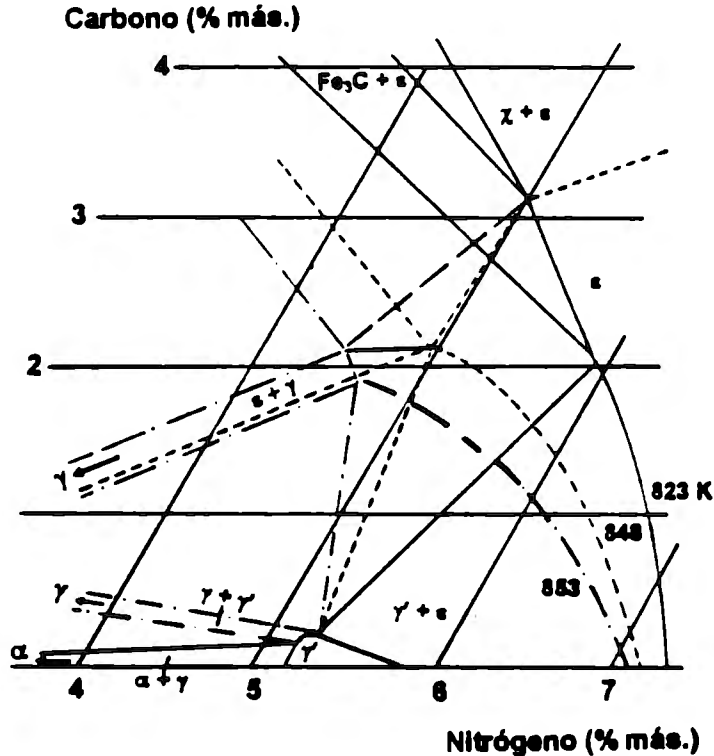


Figura D.5. Sobreposición de cortes isotérmicos del diagrama Fe - C - N a 823, 848 y 853 K (de F. K. Naumann y G. Langenscheid³).

Anexo E

Nitruración iónica por un plasma débilmente ionizado (descripción de equipo).

Equipo

La fotografía E.1 muestra el reactor de nitruración iónica y los equipos auxiliares que se emplearon en los experimentos. La figura E.2, muestra el mismo reactor pero de una forma esquematizada. El reactor muestra 2 diferencias en relación a los reportados en otros trabajos (M. Muñoz [26], V. Romero [41]):

1. Se adiciona un termopar alterno (no. 7, figura E.2). El termopar es introducido en una muestra de referencia como se indica en la figura 3.
2. La caída de voltaje en el par ánodo-cátodo (ΔV_{real}) fue medida directamente por un multímetro (no. 22, figura E.2), el cual está protegido con un divisor de voltaje¹.

La adición de estas unidades permitió establecer una forma indirecta de controlar la temperatura de la muestra.

Termopar

La figura E.3, esquematiza la configuración de los termopares² colocados en el cátodo. El primero de ellos (termopar 1, figura E.3), indirectamente está en contacto con la

¹ Factor de atenuación de 0.093908.

parte inferior del cátodo, aislado de éste con una capucha cerámica y cemento refractario. La precisión en la medición de la temperatura con el termopar 1, varió en las mediciones preliminares al experimento (figura E.4).

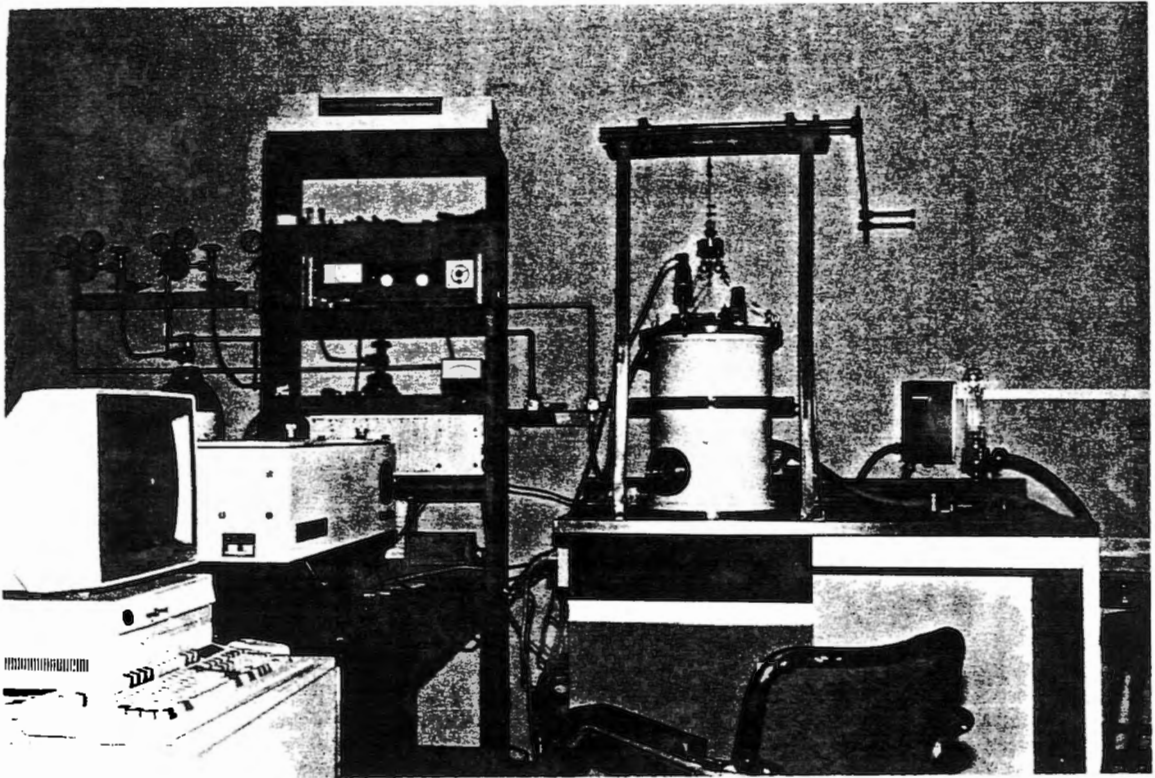
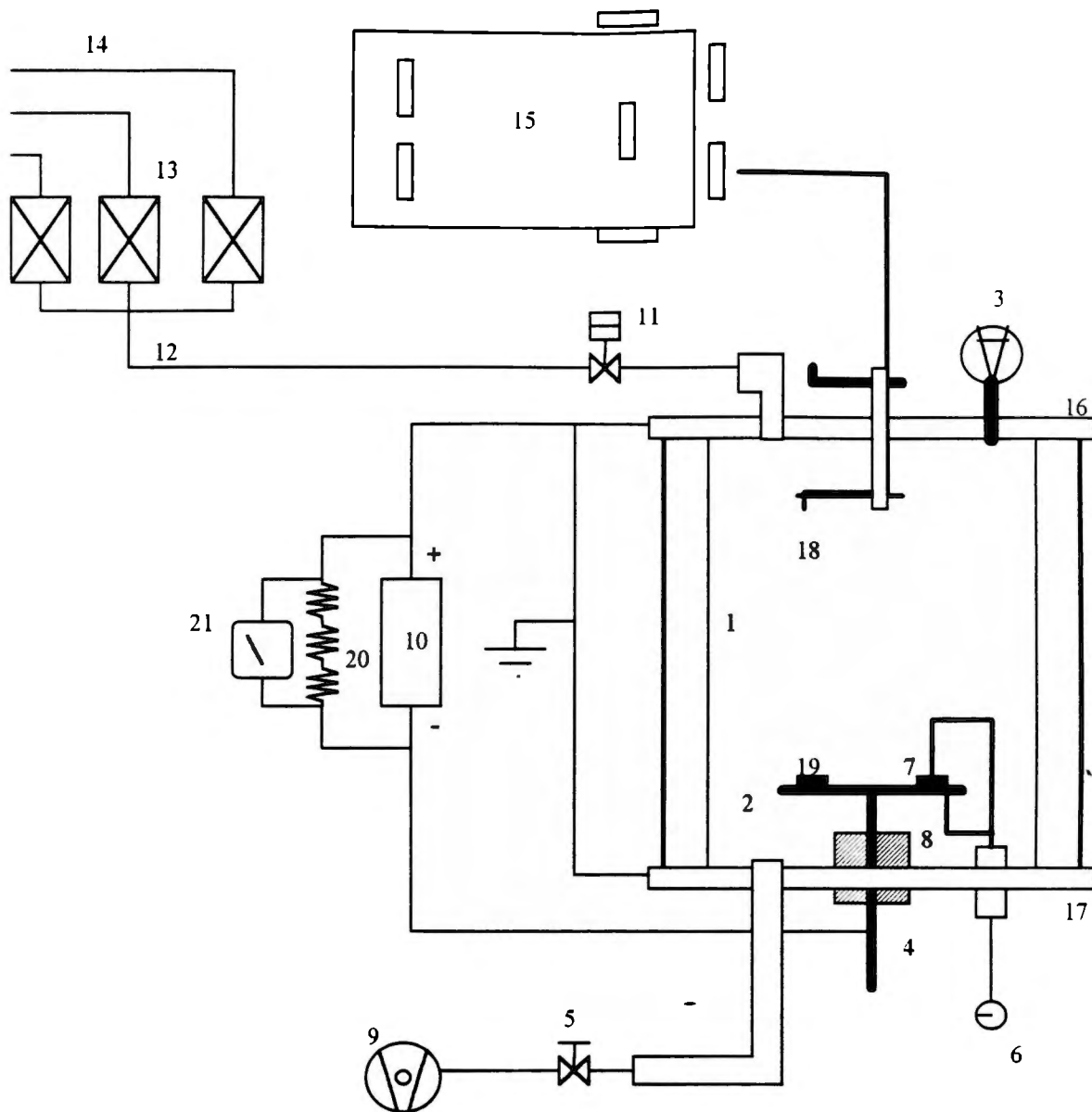


Figura E.1. El reactor experimental de nitruración con un plasma débilmente ionizado (Original en color).

² Los termopares son tipo K.



Componentes:

- | | |
|--|--|
| 1. Ánodo | 12. Zona de mezcla de gases |
| 2. Cátodo | 13. Controladores y medidores de flujo |
| 3. Medidor de presión (manómetro Pirani) | 14. Gases: Ar, H ₂ , N ₂ |
| 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 los gases | |

Figura E.2. Esquematización del reactor de nitruración con un plasma débilmente ionizado.

El termopar 2 (figura E.3) se introdujo en una muestra de referencia, de tamaño similar a la de las muestras reales, pero aislado de ésta por una capucha de alumina pura rellena con polvo de alumina. Este dispositivo se conservó, a lo largo de las pruebas, evitando así desviaciones importantes en la $\rho_{\text{corriente}}$ aplicada a cada pieza. La temperatura medida así, se correlacionó a la caída de voltaje real - ΔV_{real} y la desviación con la temperatura real se determinó de forma experimental.

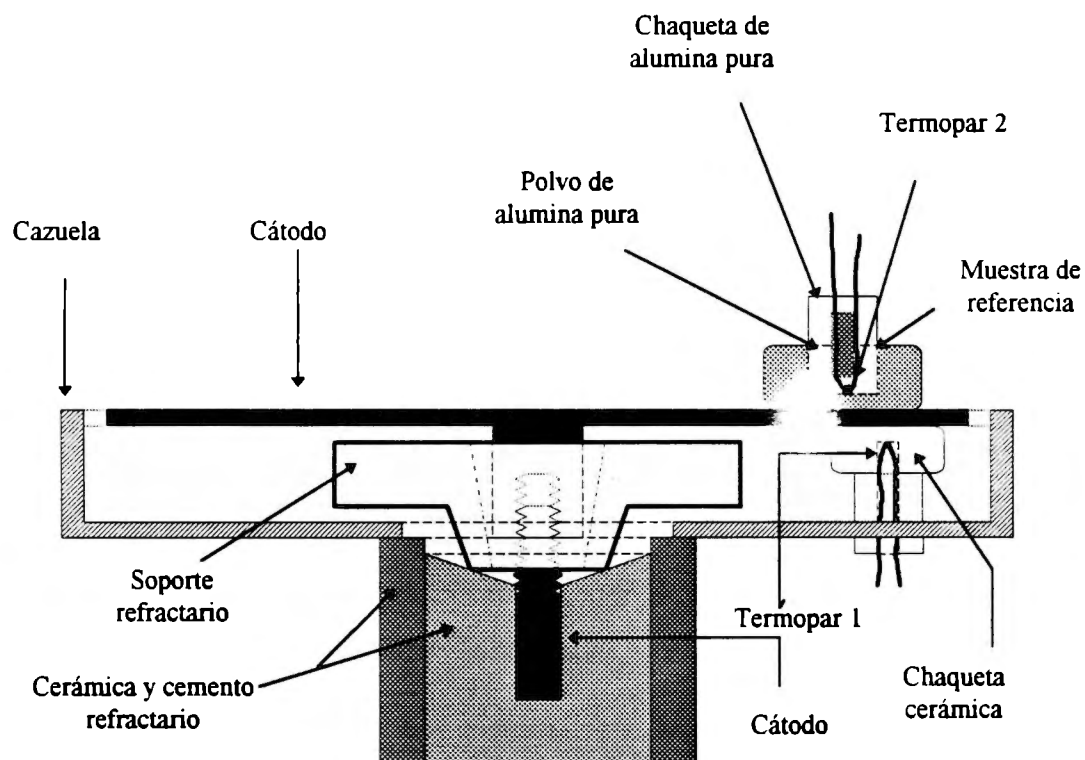


Figura E.3. Disposición de termopares en el cátodo del reactor.

Curvas de calibración ΔV_{real} vs temperatura de referencia (T_{ref})

La figura E.4, muestra la curva de calentamiento de la pieza de referencia y del cátodo. Como se observa, la desviación entre los termopares es bastante grande. El tiempo aproximado en que la muestra homogeneiza su temperatura es de 30 a 40 min. La deducción del modelo asume que la temperatura de la pieza es homogénea desde el inicio del proceso de nitruración.

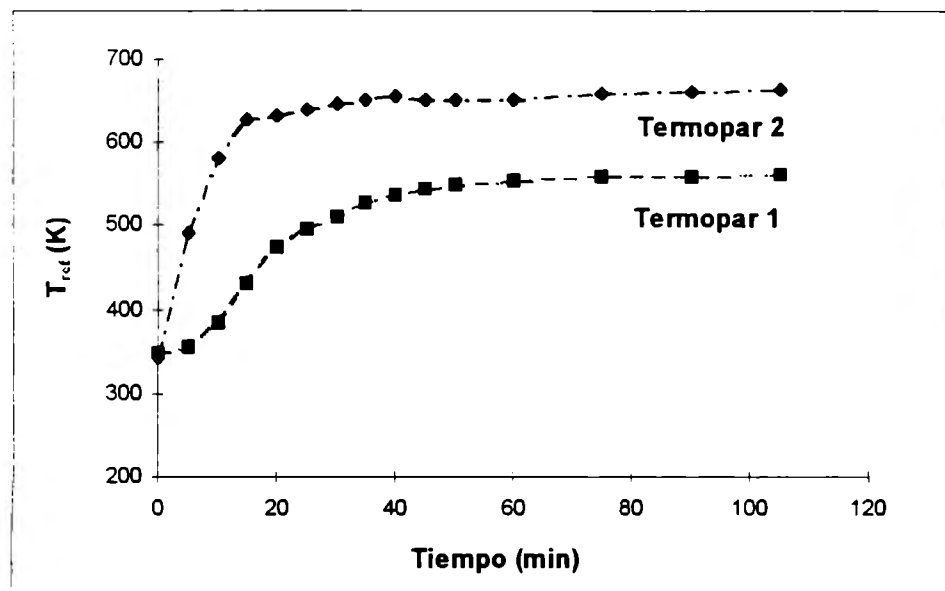


Figura E.4. Curvas de calentamiento para una relación $\text{N}_2\text{-H}_2$ de 51-49 % vol., y para $\Delta V_{\text{real}} = 500 \text{ V}$.

La figura E.5, muestra curvas de calibración ΔV_{real} vs T_{ref} , para diversas mezclas de gases. Los datos experimentales fueron sujetos a ajuste lineal, lo que nos permitió controlar la temperatura con base a la caída real de voltaje y determinar el error típico entre los datos y el ajuste lineal (menor a $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$).

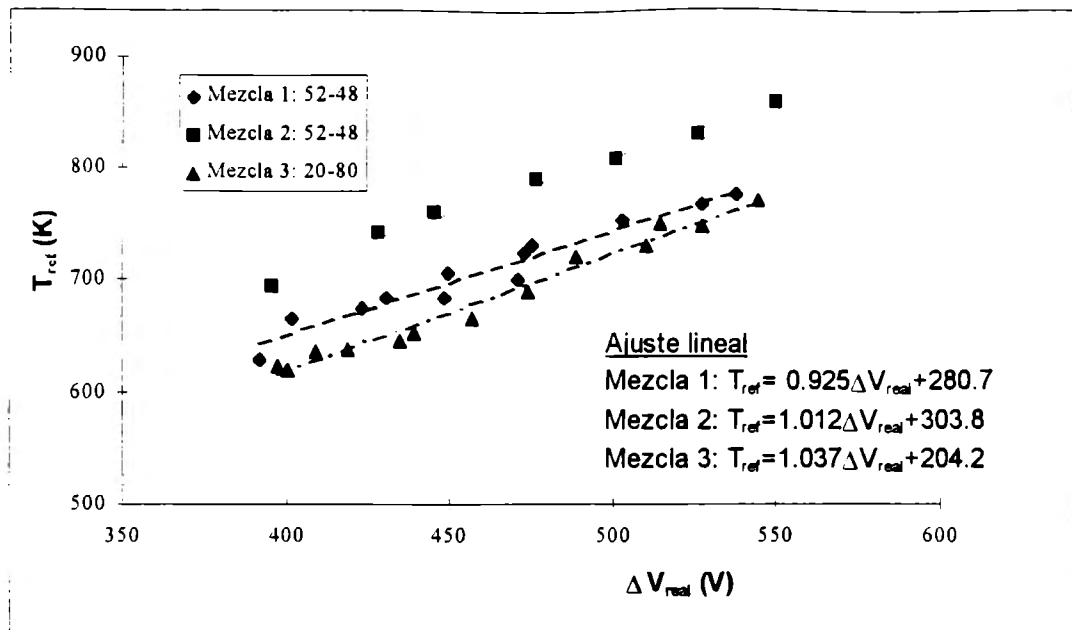


Figura E.5. Curvas ΔV_{real} vs T_{ref} para diferentes relaciones de N_2 - H_2 (% vol.). Los caudales de ingreso de cada mezcla son: 1) mezcla 1 - $210 \text{ Ncm}^3/\text{min}$, 2) mezcla 2 - $250 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ y 3) mezcla 3 - $350 \text{ Ncm}^3/\text{min}$.

Anexo F

Nitruración por el tratamiento post-descarga con micro-ondas de un plasma (descripción de equipo).

Equipo¹

La fotografía F.1 muestra el reactor de nitruración para el tratamiento post-descarga con un plasma así como los equipos auxiliares que se emplearon en los experimentos. La figura F.2, muestra el mismo reactor pero de una forma esquematizada. El montaje presentado puede ser dividido en tres partes [16]:

1. La primera parte permite la generación de las especies reactivas (estructura de micro-ondas).
2. La segunda parte permite el transporte de las especies hacia el reactor que contiene las piezas a nitrurar (dispositivo de circulación y el reactor).
3. La tercera parte, sistema de calentamiento, independiente de la generación de especies activas.

Estructura de micro-ondas

La fuente de energía está constituida por un magnetron y su alimentación (elementos 1 y 2 de la figura F.2, respectivamente). La potencia y frecuencia de micro.ondas es de 0 a 1.5 kW y 2.45 Ghz, respectivamente.

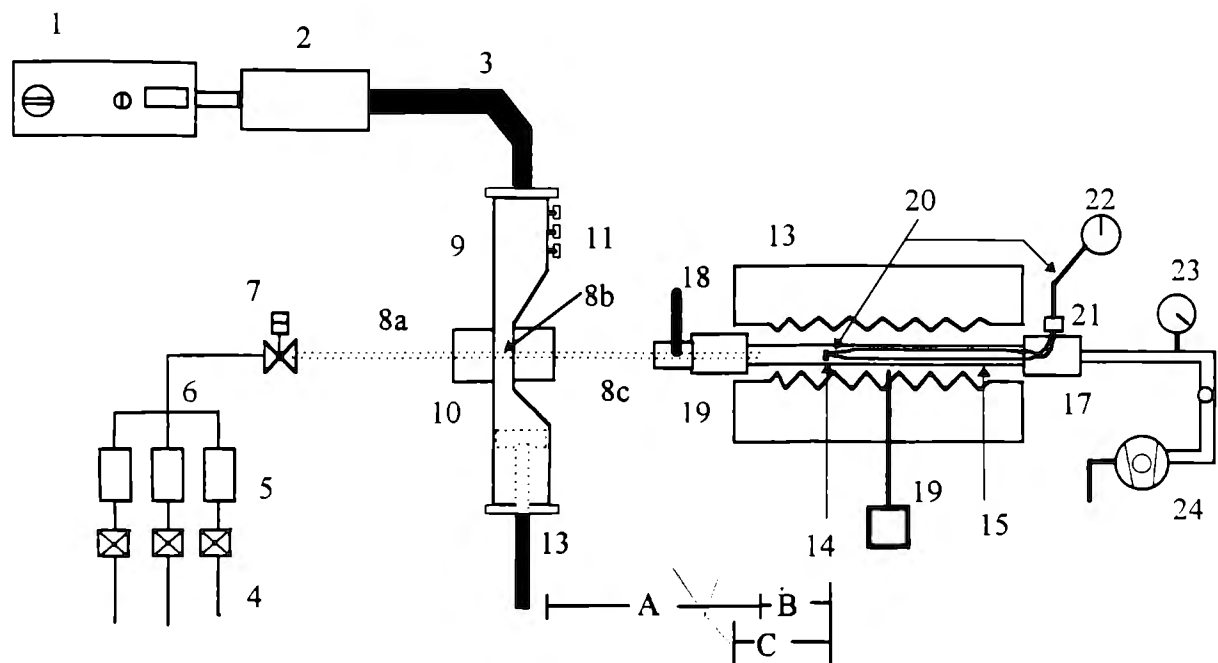
¹ La descripción del reactor y de cada uno de sus componentes, se puede consultar con más detalle en las paginas 13 - 22 y en el anexo II.1 de la tesis doctoral de J. Oseguera [16]

Las micro-ondas son transportadas por una guía de ondas en latón (elemento 10, figura F.2) de sección rectangular, que es atravesada por un tubo de cuarzo (elemento 9a-c, figura F.2) por donde circula la mezcla de gases que alimentará al reactor de nitruración de especies reactivas.



Figura F.1. El reactor de nitruración por el tratamiento post-descarga por micro-ondas de un plasma (Original en color).

La geometría de la guía de ondas permite la transferencia de energía electromagnética a la mezcla de gases en circulación, y donde se puede generar una descarga, utilizado el conjunto como una fuente de especies reactivas.



Componentes:

1. Magnetron
2. Atenuador de micro-ondas reflejadas
3. Cable coaxial
4. Gases Ar, N₂, H₂
5. Controladores de flujo y medidores
6. Zona de mezcla de gases
7. Valvula de ingreso de gases
- 8a. Tubo de cuarzo (guía de mezcla de gases)
- 8b. Tubo de cuarzo (región de descarga y formación de plasma con micro-ondas)
- 8c. Tubo de cuarzo (región de descarga y formación de especies reactivas)
9. Surfaguide (o Guía de micro-ondas)
10. Chaqueta de latón
11. Dispositivo de adaptación de impedancia
12. Dispositivo de regulación de impedancia (pistón móvil)
13. Mufla de resistencia eléctrica

14. Especimen a nitrurar
15. Tubo de cuarzo de post-descarga (reactor)
16. Cople anterior
17. Cople posterior
18. Fibra óptica (al monocromador)
19. Termopar 1
20. Termopar 2
21. Tapón sellado
22. Medidor de temperatura
23. Medidor de presión (manómetro Pirani)
24. Bomba de vacío

Dimensiones:

- A - Largo de la región de de-excitación
 B - Distancia desde la salida del de-excitador a la posición de la pieza a nitrurar
 C - Posición desde un extremo de la mufla de la muestra a nitrurar

Figura F.2. Esquematzación del reactor de nitruración con tratamiento post-descarga con micro-ondas.

Diversos elementos (3, 12 y 13, figura F.2) permiten optimizar la potencia transferida a la mezcla de gases y proteger el magnetron de la potencia reflejada.

Dispositivo de circulación y el reactor

La circulación de la mezcla de gases que contienen las especies reactivas, después de transitar por la región de descarga y bombardeo con micro - ondas, elemento 9a, figura F.2, es asegurada por una bomba mecánica del tipo rotatoria (10^{-3} mbar). Esta bomba permite regular la presión dentro del reactor.

La composición y el caudal de la mezcla de gases suministrados al sistema, son controladas por controladores máxicos (elemento 6, figura F.2). El tubo en el cual circula esta mezcla de gases (elemento 9a-c, figura F.2) es de cuarzo, de 5 y 7 mm de diámetro interior y exterior, respectivamente, y de 1.2 m de longitud. La rapidez con la que circula la mezcla de gases se controla con el caudal de esta mezcla y la presión del reactor.

La chaqueta de latón (elemento 11, figura F.2) colocado en la guía de ondas, cumple dos funciones: 1) enfría el sistema y 2) limita la propagación de micro-ondas hacia el espacio exterior. La descarga normalmente está limitada a la región que cubre esta chaqueta de latón.

La presión total del sistema de circulación. Sólo es medida a la salida de la mufla eléctrica (elemento 23, figura F.2). Se adaptó un porta fibra óptica (elemento 19, figura F.2) que permitirá montar a este para ejecutar análisis de químico-luminiscencia.

Sistema de calentamiento

El tubo de cuarzo de 5 mm de diámetro, descarga las especies reactivas en un tubo a base de cuarzo (elemento 16, figura F.2) cuya capacidad máxima de trabajo es de 850 °C. Dicho tubo, tiene 21 y 23 mm de diámetro interior y exterior respectivamente, y 52 cm de longitud. Éste está contenido en una mufla de resistencia eléctrica (20 - 1200 °C

de capacidad) que posee un sistema de control de temperatura a base de un termopar tipo K (elemento 20, figura F.2).

Un segundo termopar (tipo K) se introduce a través de un tapón montado sobre el cople posterior, elementos 18, 21 y 22, respectivamente. Este termopar fue introducido directamente en la muestra a nitrurar (elemento 15, figura F.2). Este dispositivo adaptado nos permitió una forma alterna de medir la temperatura (elemento 23, figura F.2).

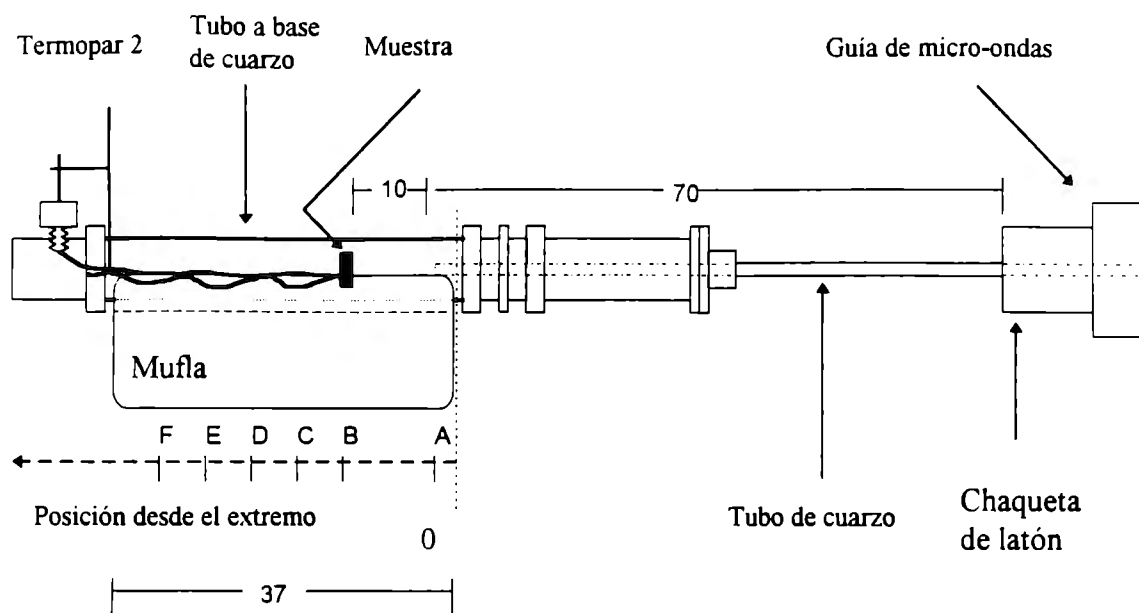
Mapeo de temperaturas

La lectura del termopar 1 mostró diferencias significativas en relación a la del termopar 2. Estas desviaciones no fueron constantes a lo largo de la mufla eléctrica. Se tomaron lecturas de temperaturas en diferentes posiciones del horno, según se especifica en la figura F.3, las cuales se analizaron y se muestran en la figura F.4. Las lecturas tomadas se realizaron a condiciones similares a las usadas en los tratamientos.

Curvas de calentamiento

Se determinarán las curvas de calentamiento de la muestra y de la mufla para la posición B a lo largo de la misma. La temperatura real de la muestra (T_{real}), bajo la mezcla de gases usadas en el calentamiento², se determinó introduciendo un termopar tipo K en la muestra. Mientras que de manera paralela, se tomaba la temperatura del control de la mufla (T_{horno}). Los datos son graficados y presentados en la figura F.5. Como se puede observar, la muestra homogeneiza su temperatura después de 30 min ($T_{real} \cong cte.$), desde que se alcanzó el punto de referencia del control de la mufla. Por otra parte, la temperatura de la mufla, externa al tubo de cuarzo, se estabiliza después de 12 min.

² Esto es, 150 - 10 - 300 Ncm³/min.



Posiciones (cm):

- Posición A³ - 2
- Posición B - 12
- Posición C - 17
- Posición D - 22
- Posición E - 27
- Posición F - 32

Figura F.3. Detalle del reactor y la mufla eléctrica. Con letras se indican las posiciones del mapeo de temperaturas. Las dimensiones están en cm.

³ La posición A, indica la posición en el interior de la mufla eléctrica a donde está la salida del tubo de cuarzo de 5 mm de diámetro

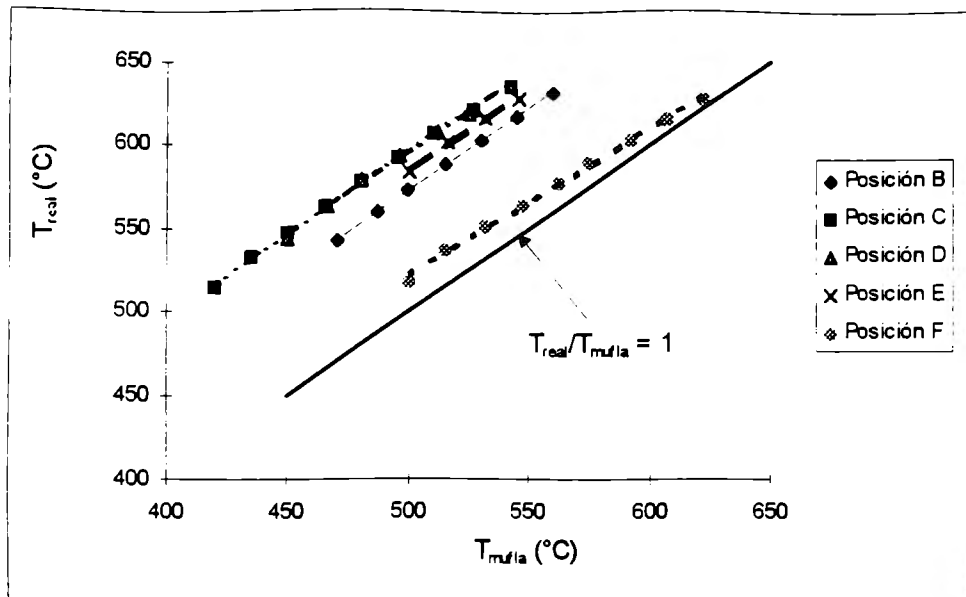


Figura F.4. Curvas experimentales de temperatura de la muf\grave{a} (termopar 1) vs temperatura real (termopar 2), para diferentes posiciones (figura F.3) a lo largo de la muf\grave{a}.

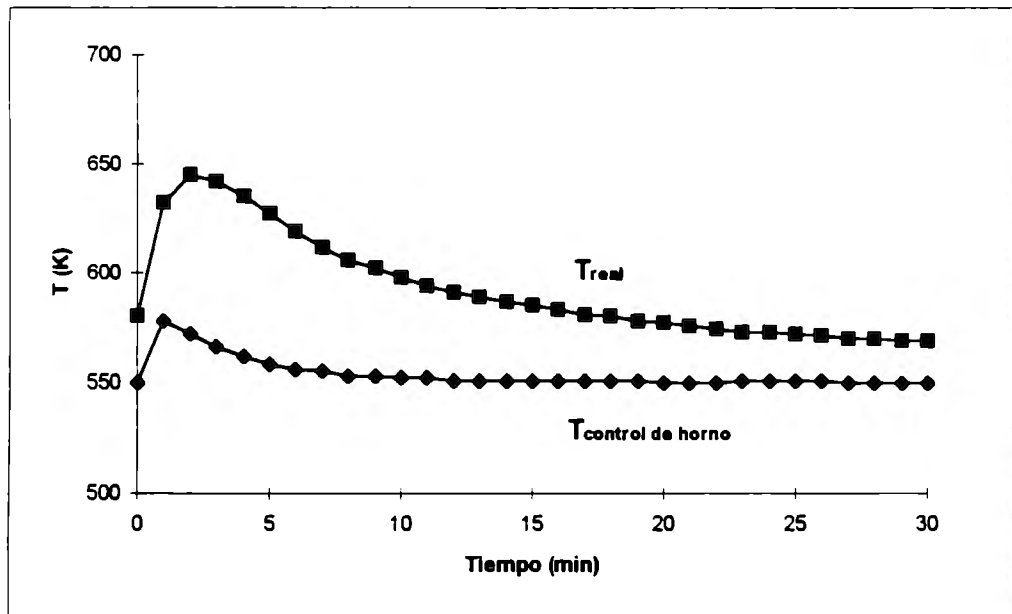


Figura F.5. Curvas experimentales de calentamiento tiempo vs temperatura de la muf\grave{a} (T_{horno}) y tiempo vs temperatura real (T_{real}), para la posici3n B a lo largo de la muf\grave{a}. Mezcla de gases [Ncm^3/min]: 150 - 10 - 300.

Bibliografía

1. M. M. Tasic, I. Terzic, M. Gligorijevic, M. Ognajanovic: Surface and Coatings Technology, 63 (1994), pp. 73-86.
2. Y. Sun, T. Bell: Materials Science and Engineering, A140 (1991), pp. 419-34.
3. S. Detourbe, C. Leroy, A. Viola, M. Gantois, Y. Pouprix, H. Mazille, J. P. Millet: International Seminar on Plasma Heat Treatment, CETIM SENLIS, France 1987.
4. A. M. Staines, T. Bell: Thin Solids Films, 86 (1981), pp. 201-11.
5. D. A. Dashfield: Heat Treatment '73, The Metals Society, Dic. (1973), pp. 255-58.
6. K. E. Thelning: **Steel and its Heat Treatment - Bofors Handbook**, Butterworths & Company (Publishers) Ltd., London, England, (1978), pp. 23 - 31, 82 - 87, 377 - 427.
7. K. Schwerdtfeger, P. Grieveson, E. T. Turkdogan: Trans. Met. Soc. AIME, vol. 245, (1969), pp. 2461-2469.
8. M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer: Metall. Trans., vol. 26A, (1995), pp. 57-74.
9. J. L. Marchand: **Contribution a la Modelisation du Procede de Nitruración Ionique**, thèse I. N. P. L. de Docteur-Ingénieur, (1988), pp. 135 - 175.
10. M. Palacios: **Estados Iniciales durante la Nitruración en Fase Plasma de Hierro Puro**, tesis ITESM - CEM de Maestro en Ciencias, (1995 - en desarrollo).
11. M. Palacios, O. Salas, J. Oseguera: **Early Stages During Plasma Nitriding of Pure Iron**, 6-8 de diciembre de 1995. Proceedings 2nd International Conference on

- Carburizing and Nitriding with Atmospheres, Heat Treating Society, ASM; (1995), Cleveland, Ohio.
12. E. Metin, O. T. Inal: J. Mater. Science, vol. 22, (1987), pp. 2783-2788.
 13. L. Falk, J. Oseguera, A. Ricard, H. Michel, M. Gantois: Materials Science and Engineering, A139 (1991), pp. 132-36.
 14. A. Ricard, J. E. Oseguera, L. Falk, H. Michel, M. Gantois: IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 18, no. 6, dec. (1990), pp. 940-44.
 15. A. Ricard, J. Deschamps, J. L. Godard: Materials Science and Engineering, A139 (1991), pp. 9-14.
 16. J. E. Oseguera Pena: **Contribution a l'Etude de la Nitruration des Aciers entre 3 et 500 hPa dans l'Etude et dans Différentes melanges d'Ar - N2 ou N2 - H2 Conditions de Post-Descharge Micro-Onde**, thèse I. N. P. L. de Docteur-Ingénieur, (1990).
 17. C. Wagner: Acta Metall., vol. 17, (1969), pp. 99-107.
 18. J. Colwell, G. W. Powell: J. Mater. Science, vol. 12, (1977), pp. 543-548.
 19. E. Metin, O. T. Inal: Metall. Trans., vol. 20A, (1989), pp. 1819-1832.
 20. Pan Jiansheng, Hu Minjuan, Mao Lizhong, Tang Weiyang, Xu Zhengcai, Tang Yugan: Proc. 3rd. Int. Cong. Heat Treat. Mater., (1986), Shangai 1983.
 21. Shi Li, Rafael R. Manory, John H. Hensler: Surface and Coatings Technology, 71 (1995), pp. 112-20.
 22. J. D. Fast, M. B. Verrijp: J. Iron Steel Inst., vol. 176, (1954), pp. 24-27.
 23. P. Grieveson, E. T. Turkdogan: Trans. Met. Soc. AIME, vol. 230, (1964), pp. 1604-1609.
 24. E. Metin, A. D. Romig Jr., O. T. Inal, R. E. Semarge: in Microbeam Analysis 1988, D. E. Newbury, ed. San Francisco Press Inc., San Francisco, CA, 1989, pp. 498-502.

25. S. Darken, R. W. Gurry: Physical Chemistry of Metals, McGraw Hill, New York, (1953), pp. 457-58.
26. C. M. Muñoz G.: **Caracterización de la reactividad de la atmósfera nitrurante por espectroscopía óptica de emisión**, tesis ITESM - CEM de Maestro en Ciencias, (1995), pp. 10 -19, 43 - 60.
27. A. Marciniak: Surface Engineering, vol. 1, 4., (1985), pp. 283-88
28. M. L. Wasz, Rex B. McLellan: Scripta Metall. Mater., vol. 28, (1993), pp. 1461-1463.
29. M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer: Metall. Trans., vol. 21A, (1990), pp. 189-204.
30. G. Gerardin, H. Michel, M. Gantois: Scripta Metall., vol. 11, (1977), pp. 557-561.
31. G. Gerardin: **Etude des défauts de structure et des transformations de phase des carbonitrures de fer**, thèse I. N. P. L. de Docteur-Ingénieur, (1978), pp. 12 - 76, 90 - 92.
32. Xia Lifang, Yan Mufu: Acta Metall. Sin., (English Edition), series B, vol. 2., No. 1, (1989), pp. 18-26.
33. C. Chave, C. Boisse-Laporte, J. Marec, Ph. Leprince: Materials Science and Engineering: A140 (1991), pp. 494-98.
34. S. Tsuji: Metall. Trans., vol. 25A, (1994), pp. 741-751.
35. S. Tsuji: Metall. Trans., vol. 25A, (1994), pp. 753-761.
36. V. C. Anchev, V. S. Simeonov: Proc. 4th. Int. Cong. Heat Treat. Mater., vol. 1, (1985), pp. 663-671.
37. A. D. Romig Jr., N. Y. Pehlivanurk, O. T. Inal: Diffusion Analysis & Applications (Conference Proceedings), The Minerals, Metals & Materials Society, (1989), 45-77.
38. W. Jost: **Diffusion in Solids, Liquids and Gases**, Academic Press Inc., New York, NY (1960), pp. 71 - 72.

39. Adda et Philibert: **La diffusion dans les solides**, vol. 1. Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucleaires, Presses Universitaires de France, (1966), pp. 40 - 55, 135 - 231.
40. O. Kubaschewski: **Iron - Binary Phase Diagrams**, Springer Verlag, Germany, (1982), pp. 67 - 70.
41. V. M. Romero M.: **Contribución a la Simulación Matemática de la Atmósfera Reactiva en el Proceso de Nitruración Iónica**, tesis U. N. A. M. de Maestro en Ingeniería, (1994), pp. 9 - 13.
42. U. Figueroa, J. Oseguera, P. Schabes: **Modeling of the Nitride Layer Evolution During Plasma Assisted Processes**, 6-8 de diciembre de 1995. Proceedings 2nd International Conference on Carburizing and Nitriding with Atmospheres, Heat Treating Society, ASM; (1995), Cleveland, Ohio.