

**INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS  
SUPERIORES DE MONTERREY**

**CAMPUS ESTADO DE MEXICO**



**DIVISIÓN DE GRADUADOS E INVESTIGACIÓN  
DIRECCIÓN DE MAESTRÍAS EN INGENIERÍA**

**CARACTERIZACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE LA  
ATMÓSFERA NITRURANTE POR ESPECTROSCOPIA  
ÓPTICA DE EMISIÓN**

Tesis que para obtener el grado de Maestro en  
Sistemas de Manufactura presenta

**BIBLIOTECA**

Caroline Monika Muñoz Goetz

Asesor: Joaquín Oseguera Peña

Jurado:           Presidente: Dr. Pablo Samuel Schabes Retchkiman  
                      Secretario: Dr. Joaquín Oseguera Peña  
                      Vocal: Dra. Olimpia Salas Martínez  
                      Vocal: Dr. Armando Bravo Ortega

Atizapán de Zaragoza, Estado de México

Enero de 1995

## CONTENIDO

1.	Introducción	
1.1	Características de las piezas nitruradas.....	1
1.2	Propósito de aplicar el proceso de nitruración....	5
1.3	Antecedentes y propósito del trabajo	
	Antecedentes.....	7
	Propósito.....	8
2.	El Reactor del Laboratorio	
2.1	Descripción del reactor del laboratorio.....	10
2.2	Descripción esquemática del proceso.....	12
2.3	Descripción de la descarga.....	20
2.4	Sistemas emisivos a estudiar.....	21
2.5	Especies reactivas en el proceso de nitruración	
	a) Trabajos experimentales y teóricos.....	22
	b) Excitación por colisiones.....	22
	- Mecanismo electrón-vibración (e-v).....	24
	- Mecanismo vibración-vibración (v-v).....	25
	- Mecanismo vibración-traslación (v-t).....	25
	c) Transferencia de masa.....	26
2.6	Desarrollo de los modelos de nitruración. Estudio Bibliográfico.....	27
2.7	Funciones de distribución en energía	
	i) Niveles vibracionales.....	30
	ii) Niveles rotacionales.....	33
3.	Metodología	
3.1	Descripción del sistema.....	37
	- Módulo de análisis.....	37
3.2	Técnicas experimentales.....	38
3.3	Características de los ensayos.....	42

4.	Sistemas Emisivos	
4.1	Descripción.....	43
4.2	Identificación de las especies reactivas.....	44
4.3	Cálculo experimental de la temperatura vibracional.....	50
4.4	Síntesis y Conclusiones.....	58
5.	Conclusiones y Perspectivas.....	60
Anexo 1		
	Criterios para la consideración de plasmas.....	61
Anexo 2		
	Energías y temperaturas: vibracionales y rotacionales..	62
	A) Energía vibracional.....	64
	- Vibraciones armónicas.....	65
	- Vibraciones anarmónicas.....	65
	- Cálculo teórico de la temperatura vibracional...	68
	B) Energía rotacional.....	71
	- Espectro rotacional.....	72
	- Cálculo teórico de la temperatura rotacional....	73
Anexo 3		
	Equipo de apoyo para la investigación.....	75
	(I) Monocromador HR640 (versión U.S.).....	75
	(II) Módulo de adquisición de señales-Spectralink...	75
	(III) Fuente de poder.....	76
	(IV) Bomba mecánica.....	77
	(V) Rejilla de difracción.....	78
Anexo 4		
	Notación.....	79
Anexo 5		
	Coeficientes de Einstein.....	81
	Bibliografía.....	83

## LISTA DE TABLAS

2.1	Procesos inelásticos en colisiones con el nitrógeno molecular.....	24
4.1	Líneas espectrales más intensas del $N_2$ .....	49
4.2	Temperaturas vibracionales de la molécula de $N_2$ .....	57
5.1	Coefficientes de Einstein.....	81

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Diagrama de equilibrio del sistema Fe-N y su relación con el perfil de concentración-penetración del $N_2$ ....	3
1.2	Micrografía de las capas de nitruros $\epsilon$ , $\gamma'$ y de la difusión del nitrógeno desde la superficie de la muestra.....	4
2.1	El reactor del laboratorio.....	11
2.2	Evolución de la tensión y de la corriente de descarga en función del tiempo para mantener la muestra a una temperatura constante.....	13
2.3	Esquema del reactor del laboratorio.....	14
2.4	Relación voltaje - corriente en la descarga luminiscente.....	15
2.5	Región característica de potencial eléctrico en la descarga luminiscente.....	15
2.6	Región característica del campo eléctrico en el plasma, zona de descarga anormal.....	17
2.7	Distribución típica de intensidades de la emisión de la descarga visible entre el ánodo y el cátodo: (a) a baja presión (b) a un incremento en la presión.....	19
2.8	Niveles energéticos de excitación de la molécula de nitrógeno en función de la distancia interatómica....	23
2.9	Campos de temperatura [K] obtenidos por Marchand.....	29
2.10	Temperaturas vibracionales para el segundo sistema positivo.....	33

2.11	Temperaturas rotacionales para la línea a 4709 Å (0-2) del primer sistema negativo considerando las ramas P y R.....	36
3.1	Interconexión del monocromador con el equipo para la generación de espectros.....	40
3.2	Configuración Czerny - Turner del monocromador con arreglo interno de dos espejos y rejilla de difracción.....	41
4.1	Espectro de emisión correspondiente al primer sistema positivo para una mezcla de 30% Ar - 70% N <sub>2</sub> .....	45
4.2	Espectro de emisión correspondiente al primer sistema positivo para una mezcla de 50% Ar - 50% N <sub>2</sub> .....	46
4.3	Espectro de emisión correspondiente al primer sistema positivo para una mezcla de 80% Ar - 20% N <sub>2</sub> .....	47
4.4	Espectro de emisión correspondiente al segundo sistema positivo para una mezcla de 20% H <sub>2</sub> - 70% N <sub>2</sub> .....	48
4.5	Distribución de niveles vibracionales correspondientes al primer sistema positivo de la molécula de N <sub>2</sub> , para una mezcla de 30% Ar y 70%N <sub>2</sub> .....	53
4.6	Distribución de niveles vibracionales correspondientes al primer sistema positivo de la molécula de N <sub>2</sub> , para una mezcla de 50% Ar y 50%N <sub>2</sub> .....	54
4.7	Distribución de niveles vibracionales correspondientes al primer sistema positivo de la molécula de N <sub>2</sub> , para una mezcla de 80% Ar y 20%N <sub>2</sub> .....	55
4.8	Distribución de niveles vibracionales correspondientes al segundo sistema positivo de la molécula de N <sub>2</sub> , para una mezcla de 20% H <sub>2</sub> y 70%N <sub>2</sub> .....	56
4.9	Representación del volumen dado por el cono de apertura del haz luminoso de la fibra óptica.....	58
II.1	Estructura de niveles de energía molecular electrónicos (E' - E''), de vibración (v' - v'') y de rotación (J' - J'').....	64
II.2	Niveles de energía rotacional y transiciones permitidas para una molécula diatómica rígida.....	73
II.3	Accesorios y opciones del monocromador.....	77

## CAPITULO 1

### 1. INTRODUCCION

#### 1.1 Características de las Piezas Nitruadas

Con el proceso de nitruración en fase plasma se obtiene un endurecimiento superficial elevado en las piezas de trabajo. En el caso de los aceros, se utilizan mucho los tratamientos termoquímicos como nitruración y cementación. La obtención de capas de difusión de nitrógeno o de carbono de algunos cientos de micras en la matriz metálica, permite la precipitación de nitruros o la transformación martensítica, con lo cual se puede mejorar notablemente las propiedades mecánicas. La obtención de capas compactas de algunas micras de espesor de nitruros o de carbonitruros de hierro, aumenta la resistencia al desgaste. Por otro lado, los efectos de corrosión en piezas metálicas en general, son menores.

La nitruración convencional se puede efectuar a bajas temperaturas (entre 780 K y 840 K), siendo ésta generalmente con baños de sales.

En la nitruración de piezas de acero se genera un gradiente de concentraciones del nitrógeno, que comienza en la superficie de la pieza y alcanza determinada profundidad, lo cual es función tanto de la mezcla de gases como de la temperatura.

El diagrama de equilibrio termodinámico del Fe-N de la Fig. 1.1, muestra que es posible obtener una solución sólida del nitrógeno en el hierro  $\alpha$  (0.4% de N a 863 K) y una solución sólida de

nitrógeno dentro del hierro  $\gamma$ , y permite obtener además dos nitruros:

a)  $\gamma'$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ , 20% atómico de N, para una temperatura inferior a los 973K.

b)  $\epsilon$ ,  $\text{Fe}_{2.5}\text{N}$ , 35 a 15% de N.

Si el potencial de nitrógeno en la fase gaseosa es suficientemente grande, podemos obtener los nitruros  $\gamma'$  y  $\epsilon$  en la zona de difusión, como puede observarse en el diagrama de equilibrio.

La Fig. 1.1 representa las relaciones entre el diagrama de equilibrio y la curva de concentración-penetración para la difusión del nitrógeno en el hierro a la temperatura de 823 K.

Las técnicas de descarga luminiscente permiten controlar los potenciales del nitrógeno en el tratamiento termoquímico.

El equilibrio termodinámico no solamente depende del tipo de acero sino también de la atmósfera. La Fig. 1.1 muestra de manera esquemática la relación entre el diagrama de Fe-N, el perfil de concentración-penetración y las capas que se forman a una temperatura inferior a la temperatura de transformación eutectoide.

Si la actividad del nitrógeno correspondiente al equilibrio termodinámico entre el gas y el sólido es superior a la que corresponde al máximo de solubilidad del nitrógeno en la ferrita, una capa compacta de nitruros  $\gamma'$  puede formarse desde la superficie. Si la actividad del nitrógeno correspondiente al equilibrio local entre el gas y el sólido, es superior al que corresponde al máximo de solubilidad del nitrógeno en el nitruro  $\gamma'$ , una capa de nitruros  $\epsilon$  puede formarse encima de la capa compacta de nitruros  $\gamma'$ . La formación de capas compactas de

nitruros  $\epsilon$  y  $\gamma'$  son las que favorecen las propiedades tribológicas de las piezas.

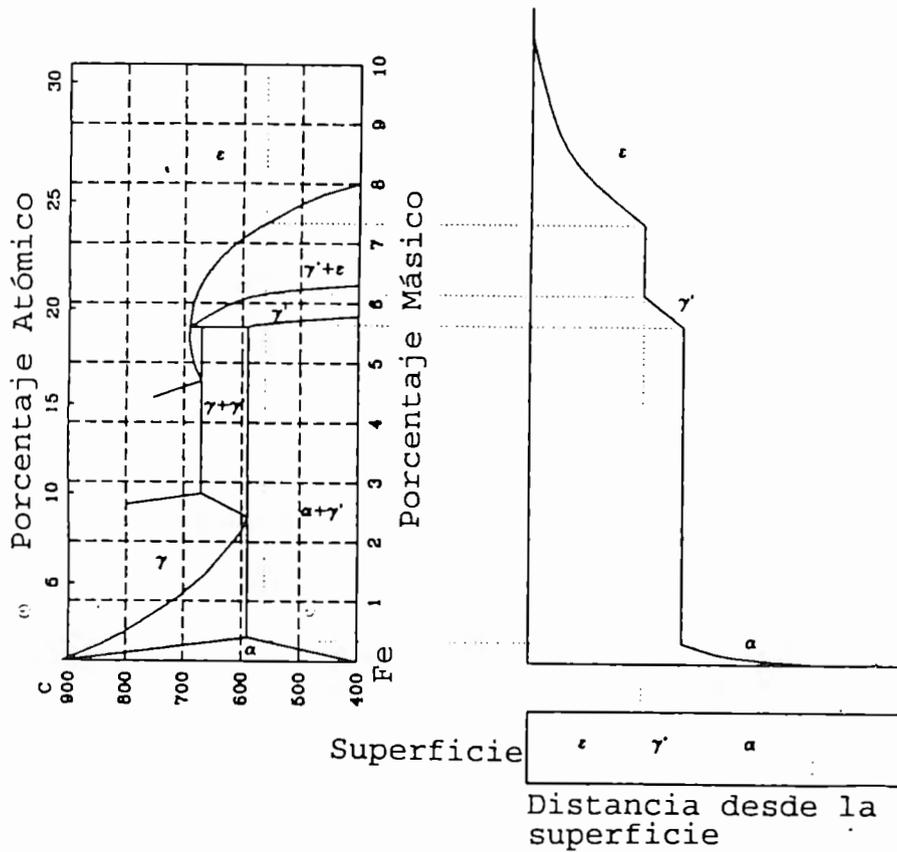


Fig. 1.1: Diagrama de equilibrio del sistema Fe-N y su relación con el perfil de concentración-penetración del  $N_2$  [6].

Para una temperatura cercana e inferior a 843 K, en la Fig. 1.1 se muestra: el perfil de difusión correspondiente a la capa de nitruros  $\epsilon$ , la discontinuidad en la concentración correspondiente al equilibrio  $\epsilon/\gamma'$ , el perfil de difusión correspondiente a la capa  $\gamma'$ , la discontinuidad correspondiente al equilibrio  $\gamma'/\alpha$  y la capa de difusión en la ferrita [2].

La posición de las discontinuidades en la concentración, en función de la profundidad, determina el espesor de las capas

compactas de nitruros. Las fases susceptibles de formarse desde la superficie, así como la evolución del espesor en función del tiempo dependen de la actividad del nitrógeno en equilibrio termodinámico con el gas y el sólido [2].

En nuestro prototipo experimental<sup>1</sup>, la actividad del nitrógeno correspondiente al equilibrio termodinámico con el plasma y el sólido, depende de la temperatura de tratamiento y de la densidad de las especies activas.

La micrografía de la Fig. 1.2 muestra las capas compuestas definidas.

Los esfuerzos de compresión provocados por el gradiente de concentraciones, el cual está asociado con el gradiente de dureza, son debidos a una precipitación de nitruros. La precipitación ocurre por la reacción entre el nitrógeno (que difunde desde la superficie a través de los espacios intersticiales), y los elementos de aleación en sustitución en la matriz ferrítica.

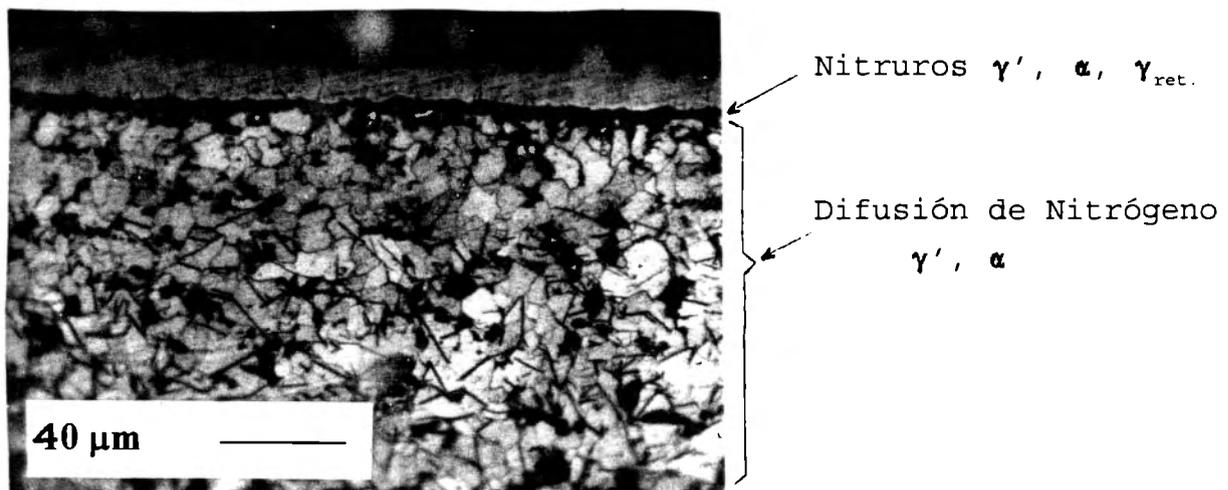


Fig. 1.2: Micrografía de las capas de nitruros y de la capa de difusión del nitrógeno desde la superficie de la muestra.

---

<sup>1</sup> Véase el Capítulo 2.

## 1.2 Propósito de Aplicar el Proceso de Nitruración

Se pueden nitrurar piezas de trabajo de aceros al carbono, aceros baja aleación, aceros herramienta, aceros resistentes al calor, aceros alta velocidad y aceros inoxidable; también se pueden tratar diferentes tipos de hierro colado. Las aleaciones de elementos en sustitución con fuerte afinidad por el nitrógeno, como las aleaciones con Cr, Ti, V, W, también ofrecen propiedades mecánicas, tribológicas y químicas interesantes para la industria [2].

A continuación se mencionan algunas de las aplicaciones de este proceso:

### a) Industria Automotriz:

- Válvulas
- Cigüeñales
- Sistemas de engranes y embragues
- Dados de acero forjado

### b) Industria de los Plásticos (alto desgaste y aplicaciones de plásticos endurecidos<sup>2</sup>):

- Reemplazo de moldes de plateado cromo
- Reemplazo de implantes biomédicos (prótesis)
- Dados para pastillas

---

<sup>2</sup> Cambio de las propiedades mecánicas del plástico debido al material que se le añade.

c) Industria de la Defensa:

- Cañones (interior)
- Recámara de fusiles
- Rieles de lanzamiento de cohetes

d) Industria del Papel:

- Cuchillos de corte
- Bisturís
- Varillas corrugadas

Actualmente, los tratamientos de nitruración bajo plasma han mostrado ventajas sobre los tratamientos clásicos (baños de sal y descomposición térmica del amoníaco). La incorporación de nuevas y mejores tecnologías trae consigo la optimización del proceso y por lo tanto una mayor calidad en el producto final. Algunas de las ventajas son las siguientes:

- a) El espesor de las capas formadas puede ser controlado con mucha precisión.
- b) Al agregar nuevos compuestos a la atmósfera gaseosa, es posible obtener nuevas capas (por ejemplo, la oxinitruración).
- c) En ciertos casos, la duración del tratamiento puede ser reducida debido a la saturación más rápida de la superficie metálica.
- d) La utilización de mezclas de gas no tóxicas ( $N_2$ ,  $H_2$ , Ar...), no produce ningún tipo de contaminación.
- e) El consumo del gas de tratamiento en comparación con el tratamiento gaseoso convencional es bajo.
- f) El procedimiento puede ser completamente automatizado (según el tipo de acero a tratar y según la naturaleza y espesor de las capas a nitrurar).
- g) Alta calidad derivada de la homogeneidad de las capas.

h) Los tratamientos por plasma no producen ningún tipo de riesgo que pudiera provocar graves accidentes.

Algunas desventajas tanto a nivel industrial como a nivel experimental son:

- a) Alto costo de infraestructura.
- b) Rediseño de piezas específicas en el prototipo experimental.
- c) El sistema debe adaptarse a la geometría de las piezas.

### 1.3 Antecedentes y Propósito del Trabajo

#### Antecedentes

Se ha efectuado en forma detallada un estudio termodinámico donde existen modelos que nos indican que las especies de nitrógeno excitadas o disociadas pueden pasar en solución a la matriz ferrítica [3]. Existen diversos mecanismos para excitar al nitrógeno; entre los más importantes destacan la excitación por colisiones entre el electrón y la molécula de nitrógeno (e-v), y la transferencia de energía vibracional entre las moléculas de nitrógeno (v-v). Solamente las especies excitadas o disociadas podrán pasar en solución. Esto último se debe a que el nitrógeno atómico no necesita pasar por la etapa de disociación para poder pasar en solución, además de que el potencial químico para el nitrógeno atómico es más negativo [1].

Los resultados que se han dado del modelo teórico-numérico que calcula la concentración de especies neutras y excitadas vibracionalmente en el nivel electrónico fundamental de la molécula de nitrógeno [1], considera los mecanismos de excitación e-v y (e-v y v-v), y no está restringido en cuanto a la concentración de especies a la entrada del reactor. Los resultados muestran zonas de isoconcentración para niveles vibracionales inferiores a 5,  $N_2(X, v < 5)$ , con lo que puede

discutirse la importancia del mecanismo e-v en relación al mecanismo v-v [4].

El estudio de la espectroscopía óptica de emisión ha permitido un análisis del proceso de recombinación de nitrógeno atómico, dando como resultado moléculas de nitrógeno con un exceso de energía que se libera e irradia en forma de fotones,  $h\nu$ . Con la disipación de esta energía, se obtuvieron los espectros continuos [5].

Ricard y Petitjean estudiaron la descarga luminiscente de  $N_2-H_2$  a baja presión y densidad de corriente por espectroscopía óptica de emisión. Observaron los estados excitados de  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $N$ ,  $N^+$ ,  $H$  y  $NH$ .

### Propósito

La caracterización de las especies reactivas en la atmósfera es importante para lograr la comprensión de los mecanismos fundamentales que gobiernan la reactividad en ese medio.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es desarrollar una metodología para identificar las especies excitadas de la molécula de nitrógeno que favorezcan la nitruración, por medio de la generación de espectros para diferentes mezclas de gases, con el apoyo de hardware, software y equipo de laboratorio.

Para generar los espectros y lograr nuestro objetivo nos proponemos trabajar con  $N_2-H_2$  y  $N_2-Ar$ , estudiando la descarga luminiscente por medio de la espectroscopía óptica de emisión.

A partir de aquí deseamos efectuar el cálculo de las temperaturas vibracionales y rotacionales de la molécula de nitrógeno, y utilizar dos sistemas emisivos: el primer y segundo sistema positivo.

## CAPITULO 2

### 2. EL REACTOR DEL LABORATORIO

#### 2.1 Descripción del Reactor del Laboratorio

El reactor utilizado para los experimentos se muestra en la Fig. 2.1. La cámara tiene doble pared enfriada por agua y controladores de flujo másico que permiten el control y la medición del flujo de la mezcla gaseosa. Las paredes del reactor forman el ánodo, el cual se encuentra a tierra.

La matriz metálica a ser nitrurada es el cátodo, se encuentra polarizada negativamente y es donde ocurre la nitruración; está soportada sobre una barra aislada al centro y dentro del reactor, lo que permite aplicar una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo. El reactor consta de diversas adaptaciones para detectar la emisión de las transiciones electrónicas de la molécula de nitrógeno por espectroscopía óptica de emisión.

La temperatura en la pieza debe ser regulada para controlar los mecanismos difusionales, para obtener las transformaciones metalúrgicas deseadas según el diagrama Fe-N.

La temperatura del cátodo se mide con termopares de cromel-alumel, con un multímetro que transfiere directamente el valor de la diferencia de potencial a temperatura. Considerando las presiones de operación del proceso y el grado de ionización del plasma, el efecto del calentamiento del gas por radiación de la pieza es prácticamente despreciable.

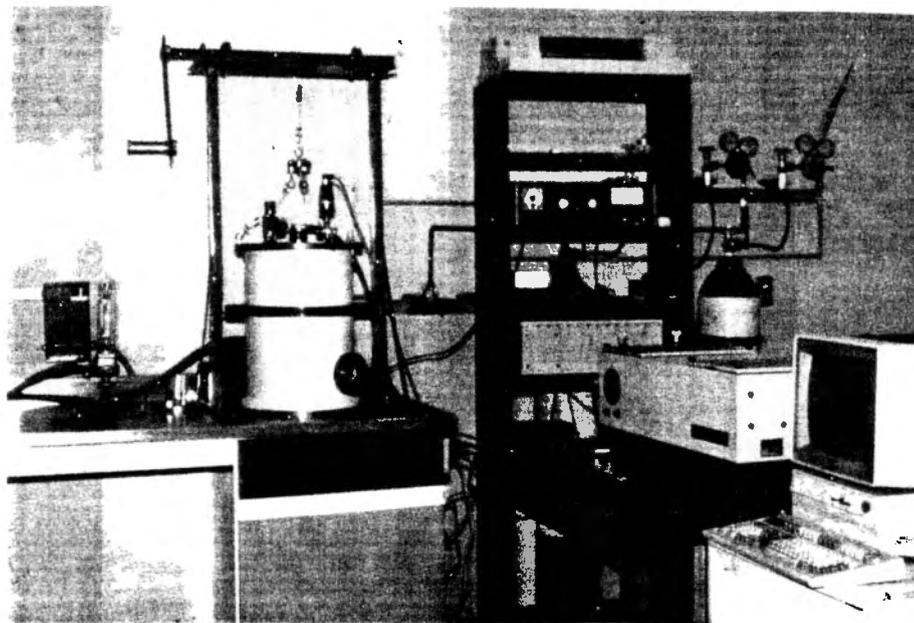


Fig. 2.1: El reactor del laboratorio.

En nuestro prototipo, la temperatura de la matriz metálica es constante e igual a 823 K, para el caso que nosotros estamos experimentando. Las muestras cilíndricas, de diferentes tamaños, son de hierro puro o de acero a bajo carbono (0.1%C, 0.2%C).

El voltaje de descarga es función de la naturaleza y del tamaño de la muestra, de la presión, de la geometría del sistema y de la naturaleza de la mezcla gaseosa.

Se ha mostrado que en función de las transformaciones de fases que afectan a la superficie del material, hay que adaptar la potencia disipada sobre la carga para mantener una temperatura de piezas constante [9]. Esto se explica simplemente por el intercambio de propiedades electrónicas de la superficie del material, ligada a las transformaciones metalúrgicas.

De hecho, el coeficiente de emisión electrónico secundario varía con la naturaleza de la superficie del cátodo. En la Fig. 2.2 se consideran estas variaciones de voltaje y de corriente en función

del tiempo necesarias para el mantenimiento de la temperatura constante de las piezas tratadas [1].

Una vez colocada la pieza dentro del reactor, se purga el sistema por medio de una bomba mecánica de vacío hasta una presión de 1 Pa.

Al reactor se introduce una mezcla rica en hidrógeno para eliminar las impurezas y evitar oxidación de la superficie por medio del impacto del gas sobre la misma. Aquí, la pieza se calienta hasta alcanzar la temperatura de nitruración<sup>3</sup>, menor a la temperatura de transformación eutectoide del sistema Fe-N (véase la Fig. 1.1). A continuación, se introduce nitrógeno a una presión menor de 1KPa. Después del tratamiento, y al dejar de producir el plasma, se enfria lentamente la pieza de trabajo dentro del reactor [6].

## 2.2 Descripción Esquemática del Proceso

En el Centro de Materiales del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey se diseñó y construyó un prototipo experimental para nitrurar piezas de acero mediante una reacción de superficie con un plasma débilmente ionizado.

La Fig. 2.3 muestra una representación esquemática del reactor del laboratorio junto con sus principales componentes.

La descarga que se efectúa dentro del reactor produce una **emisión luminosa** en el dominio visible (desde el ultravioleta hasta el infrarrojo), y se caracteriza como **descarga luminiscente** y débilmente anormal [1].

---

<sup>3</sup> Esto se hace para facilitar los mecanismos difusionales.

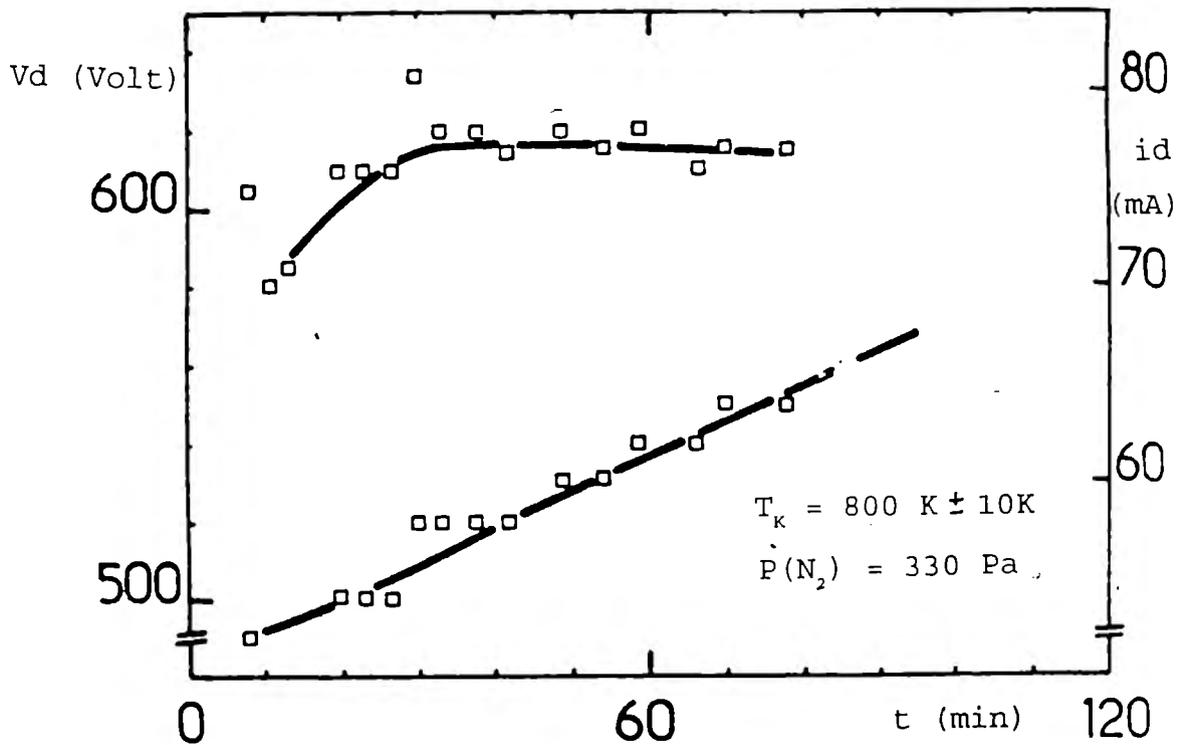
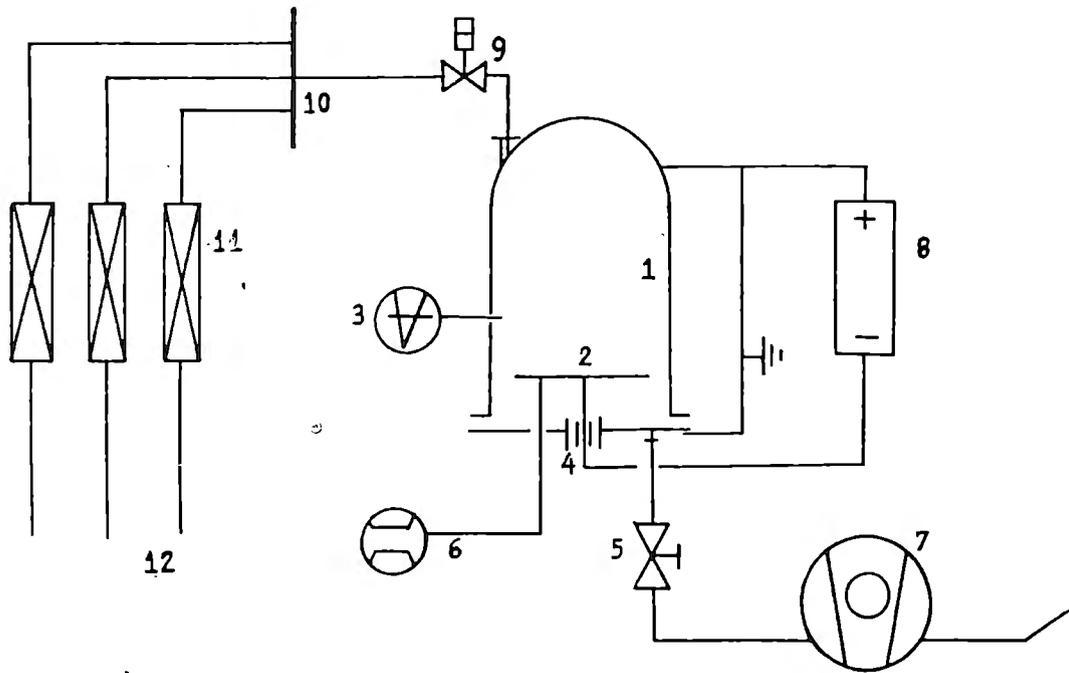


Fig. 2.2: Evolución de la tensión y de la corriente de descarga en función del tiempo para mantener la muestra a una temperatura constante [1].

Una descarga luminiscente puede definirse como una región donde el gas se encuentra a una presión y temperatura relativamente bajas, donde el grado de ionización se mantiene por la presencia de electrones energéticos [ver Anexo 1].

Los electrones energéticos adquieren su energía de campos eléctricos locales dentro del plasma, o en las fronteras plasma-electrodo. Los electrones que se generan en la descarga transfieren su energía a los átomos de gas y moléculas por medio de colisiones inelásticas que producen una gran variedad de especies radicales e iónicas dentro del gas molecular.



- |                            |  |
|----------------------------|--|
| 1) Anodo.                  | 8) Fuente de potencia.                           |
| 2) Cátodo.                 | 9) Válvula de entrada de los gases.              |
| 3) Medidor de presión.     | 10) Zona de mezcla.                              |
| 4) Pasamuros.              | 11) Controladores y medidores de flujo másico.   |
| 5) Válvula de bola.        | 12) Gases: Ar, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> . |
| 6) Medidor de temperatura. |  |
| 7) Bomba de vacío.         |  |

Fig. 2.3.: Esquema del reactor del laboratorio [2].

En la Fig. 2.4 se puede observar la relación voltaje-corriente en la descarga luminiscente. Las variaciones se deben en si a los parámetros de la fuente de voltaje. En dicha figura podemos observar como se incrementa o decrementa el voltaje, así como la clasificación de las descargas conforme aumenta la corriente.

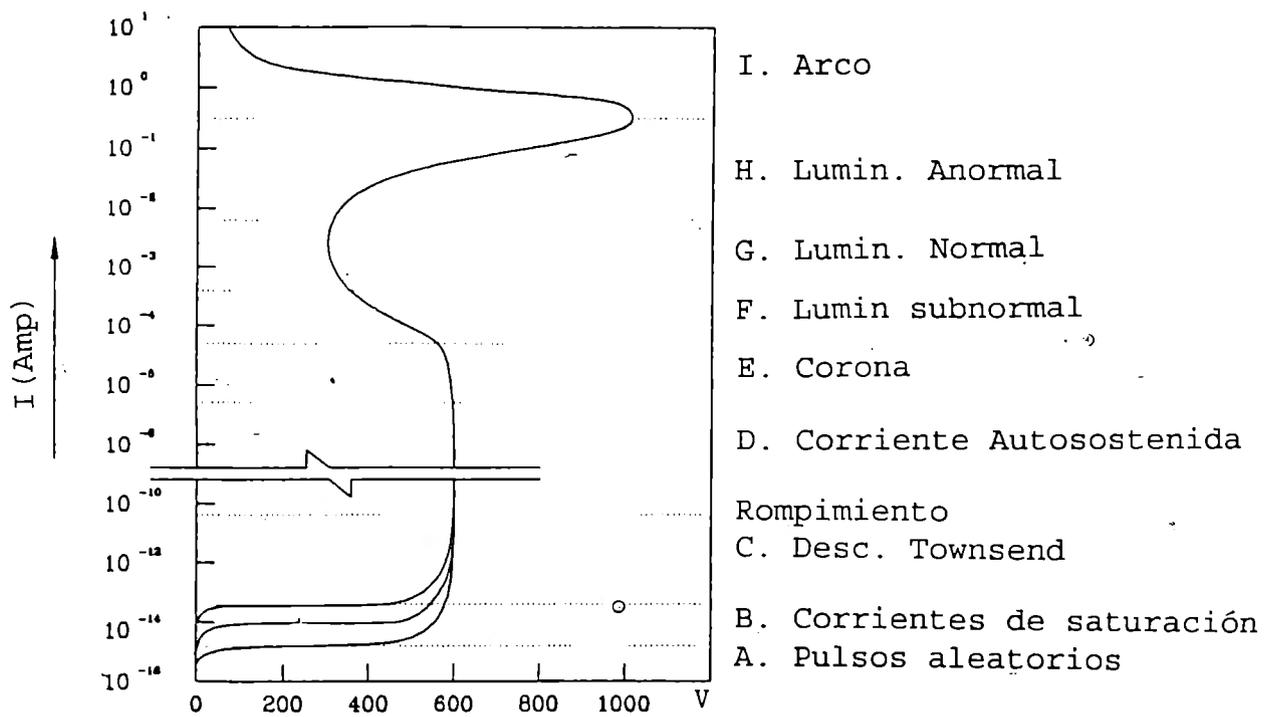


Fig. 2.4: Relación voltaje-corriente en la descarga luminiscente [6].

En la Fig. 2.5 se indican las variaciones espaciales para el potencial eléctrico, para el caso de una descarga normal.

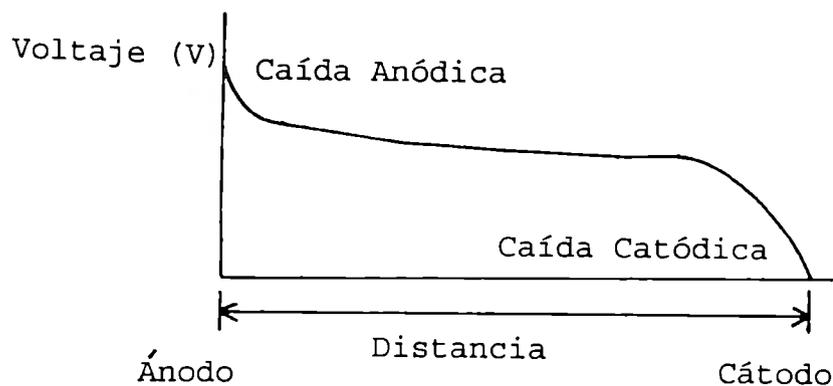


Fig. 2.5: Región característica de potencial eléctrico en la descarga luminiscente [1].

Conforme se incrementa el voltaje, las moléculas en las vecindades de los electrodos (regiones anódica y catódica)

comienzan a ionizarse. Esta ionización tiene un efecto de cascada y es acumulativo. De hecho, se ionizan suficientes partículas como para permitir que ocurran las interacciones en el plasma. En este punto, es suficiente un voltaje más bajo para mantener o incrementar la cantidad de corriente.

Las cargas se forman cerca del cátodo y del ánodo. En la zona catódica, existe una rápida caída de potencial y la mayor parte de la energía transferida al plasma se disipa. Las especies que llegan sobre la muestra y que participan en la nitruración tienen una interacción con los electrones de gran energía. La zona catódica está localizada en un pequeño dominio cerca del cátodo.

En la zona anódica, la caída de potencial depende de la energía de ionización de las moléculas del gas. Esta también se localiza en una pequeña región cerca del ánodo; su espesor es de menos de un milímetro y el valor de la caída de potencial en esta zona es de algunos volts. Este valor corresponde al potencial de ionización del gas considerado, que para el caso del nitrógeno es de 15.5 V [1].

En la zona de luminiscencia negativa, los electrones emitidos por el cátodo, que no sufren casi ninguna colisión en la capa catódica, salen de esta región con una energía importante (electrones rápidos) debido a la intensidad del campo eléctrico en la capa catódica. Esta energía permite ionizar y excitar el gas, por lo que en la zona de luminiscencia negativa existe una densidad de iones más importante.

La mayor parte del volumen de la descarga, que corresponde a la columna positiva, se caracteriza por su neutralidad eléctrica la cual se conserva por un incremento del campo eléctrico. Aquí, el potencial varía poco y de forma lineal con la distancia. La pérdida de electrones se compensa por el aumento en la ionización del gas [3,7]. La formación de especies cargadas negativamente es

despreciable en el plasma, por lo que la ionización corresponde a una ganancia de electrones en la descarga. En el espacio oscuro de Faraday (el cual aparece en la Fig. 2.7), donde existe una formación de cargas espaciales, puede considerarse que el plasma también es eléctricamente neutro a escala macroscópica.

Para una geometría plana el potencial eléctrico es aproximadamente lineal entre la zona catódica y la zona anódica.

La intensidad del campo eléctrico cerca del cátodo (250 Volt/mm), da lugar a los fenómenos de colisiones complejas entre los electrones rápidos, los iones y las especies excitadas en la capa catódica y la zona de luminiscencia negativa (Fig. 2.6).

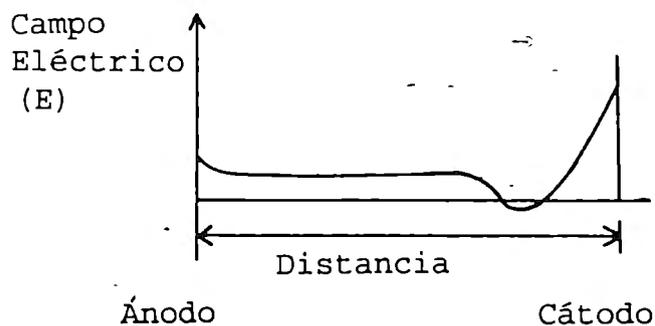


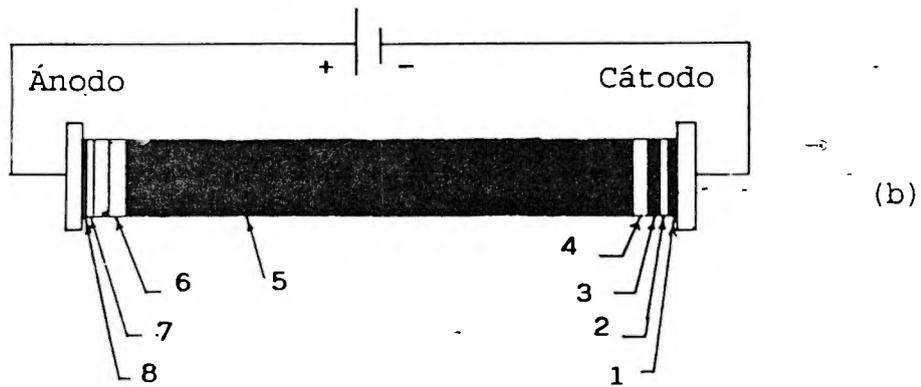
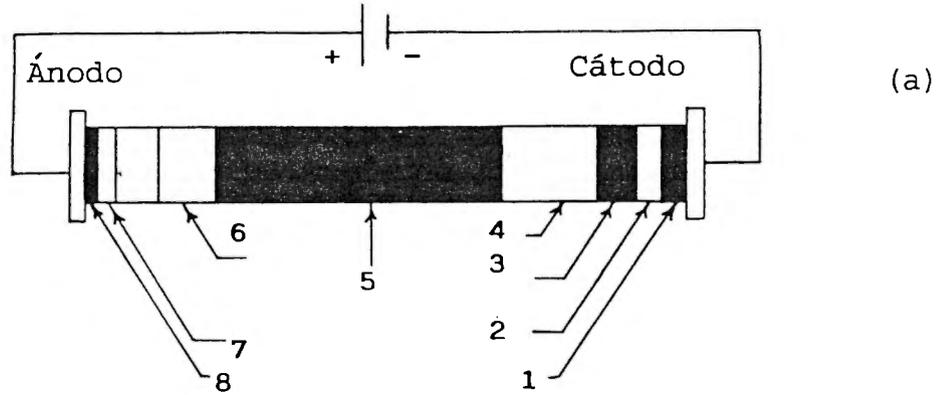
Fig. 2.6: Región característica del campo eléctrico en el plasma, zona de descarga anormal [1].

La muestra por nitrurar se coloca sobre el cátodo, formando parte del mismo. La nitruración ocurre sobre la pieza, y es favorecida conforme la corriente se incrementa hacia la región de luminiscencia "anormal", rango en el cual la densidad de corriente es uniforme alrededor de toda la superficie catódica, lo cual se indica por una luminiscencia color violeta. Cualquier incremento en la corriente dentro de la región anormal, proporciona un incremento en la densidad de corriente sin afectar la uniformidad [8].

Existe una distribución típica de intensidades de la emisión de la descarga visible entre el ánodo y el cátodo. La Fig. 2.7 (a) muestra dicha distribución a baja presión y la Fig. 2.7 (b) la muestra a una mayor presión. La mirilla que tenemos en nuestro prototipo permite observar tanto la pieza de trabajo como la luminiscencia durante el proceso, con la observación de los efectos de la presión en "franjitas" de luminiscencia que rodea al cátodo. Al aumentar la presión, las franjas se vuelven más angostas (Fig. 2.7 (b)), comprimiéndose hacia el cátodo.

Para piezas irregulares, también es posible controlar la presión de tal forma que se pueda nitrurar toda la pieza o solamente las superficies seleccionadas. La variación de la presión en zonas irregulares o partes muy cercanas entre sí, pueden lograr que la luminiscencia se encuentre en una región donde las franjas se traslapen, atrapando iones para ocasionar un bombardeo iónico más intenso y densidades de corrientes locales más altas. Este efecto causará el sobrecalentamiento de la pieza [8].

Conforme la corriente se incrementa hacia la región de luminiscencia anormal, la luminiscencia comienza a aparecer, pero no cubre completamente a la superficie catódica. Esto indica una densidad de corriente que no es uniforme sobre la superficie de la pieza. Aumentando más la corriente hacia la región de luminiscencia anormal, las partes se cubren completamente con las franjas luminiscentes, indicando una densidad de corriente más uniforme. Esta es el área donde se lleva a cabo la nitruración uniforme [8].



- |                             |                               |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1) Espacio oscuro de Aston. | 5) Espacio oscuro de Faraday. |
| 2) Luminiscencia catódica.  | 6) Columna positiva.          |
| 3) Espacio oscuro catódico. | 7) Luminiscencia anódica.     |
| 4) Luminiscencia negativa.  | 8) Espacio oscuro anódico.    |

Fig. 2.7: Distribución típica de intensidades de la emisión de la descarga visible entre el ánodo y el cátodo: (a) a baja presión; (b) a un incremento en la presión [8].

### 2.3 Descripción de la Descarga

El efecto de las colisiones entre los electrones y las moléculas del gas puede ocasionar las siguientes transferencias [1]:

- Transferencia de cantidad de movimiento.
- Transferencia de energía entre moléculas
- Transferencia de energía cinética del electrón a energía potencial de la molécula.

Las moléculas diatómicas tienen los siguientes grados de libertad: de traslación, de vibración y de rotación.

En el caso específico de la molécula de nitrógeno podemos distinguir las energías de excitación, las cuales están cuantizadas [6]:

- La excitación electrónica.
- La excitación vibracional.
- La excitación rotacional.

La Fig. 2.8 muestra el diagrama de energía potencial de la molécula de  $N_2$ .

Las curvas de potencial de los estados electrónicos (designadas como X, A, B, C, ... a, a', b, b', ...) están separadas en niveles vibracionales, y subdivididas en niveles rotacionales. La energía entre dos niveles electrónicos consecutivos es del orden de algunos eV: entre dos niveles vibracionales consecutivos es del orden de 0.2 eV y entre dos niveles rotacionales sucesivos es más pequeña, del orden de 0.01 eV [1].

**BIBLIOTECA**

Las densidades de las especies electrónicamente excitadas son muy débiles con respecto a la densidad de las moléculas en el estado fundamental [1]. Estas consideraciones de densidades permiten conservar las propiedades físicas del nitrógeno molecular (viscosidad, difusividad térmica, calor específico) para estudiar las colisiones del plasma en el reactor.

#### 2.4 Sistemas Emisivos a Estudiar

En este trabajo estudiamos particularmente los siguientes sistemas emisivos de la molécula de nitrógeno por las comparaciones de los espectros que podemos efectuar de los datos conocidos en la bibliografía:

Primer sistema positivo (1<sup>+</sup>) [10]: es el sistema de bandas (con un dominio de longitud de onda de  $4780 \text{ \AA} < \lambda < 25310 \text{ \AA}$ , y color amarillo-anaranjado) que corresponde a las transiciones de un estado vibracional  $v'$  de un estado electrónico  $B^3\Pi_g$  a un estado vibracional  $v''$  de un estado electrónico  $A^3\Sigma_u^+$  (véase la Fig. 2.8).

Segundo sistema positivo (2<sup>+</sup>) [10]: es el sistema de bandas (con un dominio de longitud de onda de  $2680 \text{ \AA} < \lambda < 5460 \text{ \AA}$ ) que corresponde a las transiciones de un estado electrónico  $C^3\Pi_u$  a un estado electrónico  $B^3\Pi_g$ .

Primer sistema negativo (1<sup>-</sup>) [10]: es el sistema de bandas (con un dominio [10] de longitud de onda de  $2860 \text{ \AA} < \lambda < 5870 \text{ \AA}$ , y color azul-violeta) que corresponde a las transiciones de un estado electrónico  $B^2\Sigma_u^+$  a un estado electrónico  $X^2\Pi_g^+$ .

## 2.5 Especies Reactivas en el Proceso de Nitruración

### a) Trabajos Experimentales y Teóricos

Los trabajos experimentales y teóricos destacan la importancia de la excitación vibracional para la nitruración [11].

El proceso de recombinación de nitrógeno atómico, da como resultado moléculas de nitrógeno inestables, estas moléculas irradian radiación electromagnética en forma de fotones para pasar a una configuración metaestable,  $h\nu$  [11]. Esta emisión luminosa es la que nos permite identificar los sistemas emisivos, y trabajar en especial con el primer y segundo sistema positivo.

Las especies neutras y excitadas pueden ser adsorbidas en la superficie del material y pasar en solución a la matriz metálica después de una etapa disociativa [7].

### b) Excitación por Colisiones

En la Tabla 2.1 se presenta una síntesis hecha por Capitelli [12] de los distintos niveles energéticos que puede alcanzar la molécula de nitrógeno debido a los intercambios de energía en las colisiones electrón-molécula. La notación se explica en el Anexo 4.

Las emisiones luminosas del primer y segundo sistema positivo nos permiten trabajar en forma gráfica con la identificación de las especies. Los picos de intensidad para cada valor de longitud de onda se generan debido a la diferencia de energía entre dos niveles energéticos. A partir de estos datos gráficos, y dentro de determinados rangos de longitud de onda, efectuamos la identificación de las especies y el cálculo de las temperaturas vibracionales y rotacionales.

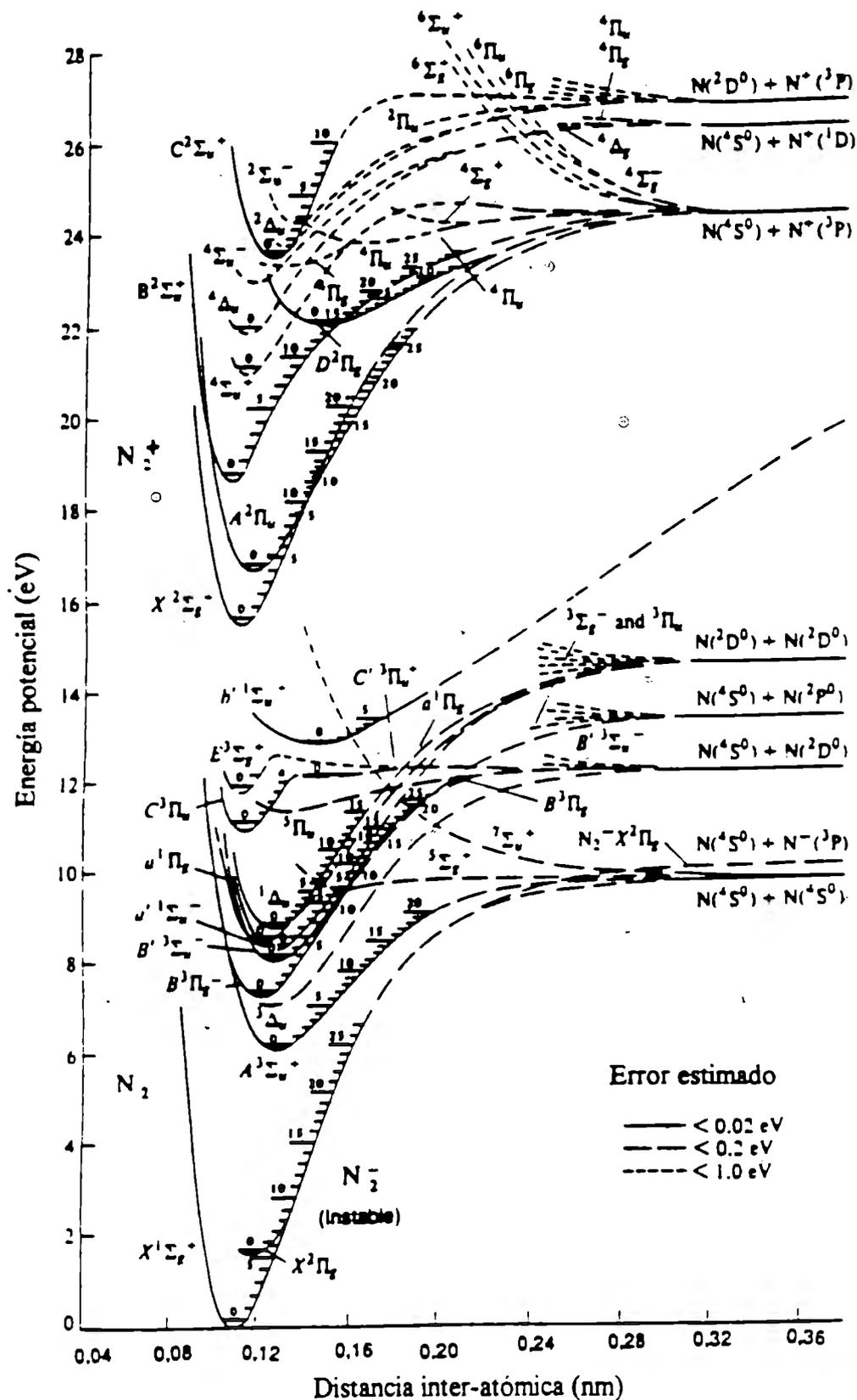


Fig. 2.8: Niveles energéticos de excitación de la molécula de nitrógeno en función de la distancia interatómica [11].

Proceso	
1) $e+N_2(v) \rightarrow e+N_2(w)$	$v=0, \dots, 7$ $w=v+1, \dots, 8$
2) $e+N_2(v=0) \rightarrow e+N_2(w)$	$w=9,10$
3) $e+N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow e+N_2(Y)$	$Y=A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, W^3\Delta_u, B'^3\Sigma_u^-,$ $a'^1\Sigma_u^-, a^1\Pi_g, w^1\Delta_u, C^3\Pi_u,$ $E^3\Sigma_g^+, a''^1\Sigma_g^+$
4) $e+N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow e+N_2(Y)$	$Y=b^1\Pi_u, c'^1\Sigma_u^+, c^1\Sigma_u^+,$ $b'^1\Sigma_u^+, G^3\Pi_u$
5) $e+N_2 \rightarrow e+N_2^+ + e$	
6) $e+N_2 \rightarrow N_2^- \rightarrow N+N^- \rightarrow N+N+e$	
7) $e+N_2(v) \rightarrow N+N+e$	
8) Transferencia de momentum	$0 < e < 10\text{eV}$ $e \geq 10\text{eV}$

Tabla 2.1: Procesos inelásticos en colisiones con el nitrógeno molecular [12].

Los mecanismos más importantes para la excitación vibracional del nitrógeno  $N_2(X, v > 0)$  son los siguientes [1]:

- Mecanismo Electrón-Vibración (e-v):

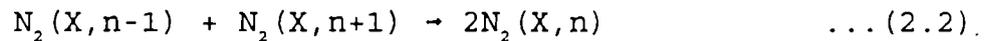
El intercambio de energía entre los electrones y la molécula de nitrógeno ocurre para los primeros niveles de energía vibracional de la molécula ( $v=0, \dots, 7$ ) [6, 7].

$$e^- + N_2(X, v) = e^- + N_2(X, w) \quad \dots (2.1)$$

donde:  $0 \leq v \leq 7$  y  $v < w \leq 8$ .

- Mecanismo Vibración-Vibración (v-v):

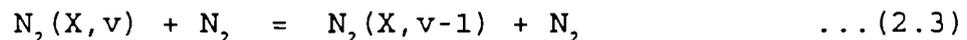
La relación (2.2) considera como mecanismo de producción de especies reactivas a las moléculas de nitrógeno que se encuentran excitadas vibracionalmente en el nivel electrónico fundamental.



El intercambio de energía vibracional entre las moléculas de nitrógeno, es importante para los niveles de energía vibracional elevados. Así, conociendo la función de distribución de niveles vibracionales de la molécula de nitrógeno, es posible estimar la concentración de especies excitadas en los niveles de energía vibracionalmente elevados que están próximos a la disociación.

- Mecanismo Vibración-Traslación (v-t):

En este tipo de colisiones, una molécula puede ceder parte de su energía a otra incrementando su energía cinética, y elevando por lo tanto la temperatura del gas.



Por otra parte, el tiempo de residencia de las especies activas en el reactor, está determinado por las condiciones de operación y por el volumen del reactor, acotado inferiormente por la duración del transporte del gas sin excitar en el reactor, donde  $t_r = V/Q$ .

Con las condiciones de operación recién citadas, donde  $n_e = 1.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  y  $P=260\text{Pa}$ , Capitelli [12] reporta los tiempos característicos en la transferencia de energía entre electrones y moléculas, los cuales son muy próximos a los parámetros del plasma generado en nuestro prototipo experimental:

$$\begin{aligned}
\tau_{v-v} &= 5.5 \times 10^{-4} \text{s} \\
\tau_{e-v} &= 2.3 \times 10^{-3} \text{s} \\
\tau_{v-t} &= 2.5 \times 10^2 \text{s} \quad \dots (2.4)
\end{aligned}$$

### c) Transferencia de Masa

La transferencia de masa al sólido depende de la actividad del nitrógeno en la interfase metal-atmósfera, en la cual podemos considerar tres etapas: excitación, adsorción y difusión [7].

La actividad corresponde al equilibrio termodinámico entre el gas y el sólido, y depende por un lado de la temperatura y por otro de la concentración de especies neutras y/o ionizadas, excitadas electrónica, vibracional o rotacionalmente.

La reactividad del medio depende de las especies neutras y excitadas, las cuales pueden ser adsorbidas en la superficie del material, por lo que la reactividad del medio depende de la generación, transporte y consumo de estas especies. Así, cerca de la superficie, las especies ionizadas son intensamente aceleradas, disipando su energía cinética en la superficie del material, por lo que se produce una emisión electrónica secundaria y pulverización de la superficie.

Hay 45 niveles de vibración para el estado  $N_2(X)$ , y en el nivel 46 se produce la disociación de la molécula. Las colisiones entre las moléculas vibracionales tienen una tendencia a aumentar a una población de niveles elevados (como la que se traduce por un aumento en la temperatura de vibración) hasta la disociación de la molécula para formar el nitrógeno atómico (al nivel  $v=45+1$ ).

Las especies reactivas descritas quedan eléctricamente neutras, y son transportadas por la convección y la difusión en el gas. Cerca de la superficie del sólido a tratar, las moléculas de  $N_2(X,v)$  adsorbidas se disocian.

## 2.6 Desarrollo de los Modelos de Nitruración. Estudio Bibliográfico

Hace aproximadamente 50 años se formó la base de la explotación comercial de las tecnologías tanto de revestimientos como termoquímicas por plasma. T. Bell y P.A. Dearnley [13], quienes indican que el proceso termoquímico por plasma fue tratado en sus inicios como caja negra, muestran como ha cobrado gran interés en la industria a nivel internacional. La aceptación de la nitruración por plasma a escala industrial, radica en parte en la contribución del proceso al control de la calidad de la capa superficial y su espesor, así como el rango extenso de materiales que pueden ser tratados.

Para conocer el proceso sin considerarlo como una caja negra, es necesaria la caracterización de la atmósfera reactiva. Existen diferentes técnicas para la identificación de las especies emisivas, entre las que se encuentran la espectroscopía óptica de emisión, la sonda de Langmuir que nos permite el análisis de la temperatura de los electrones, y la técnica CARS para la medición de densidades y temperaturas rotacionales.

Hudis [14] efectuó el estudio de la nitruración iónica con una mezcla de nitrógeno-hidrógeno-argón. Demostró que la nitruración iónica no es un proceso de absorción de gas sino de bombardeo iónico, y que los iones moleculares de nitrógeno-hidrógeno son los principales responsables de la nitruración [14]. A su vez, Tibbetts mostró que el hierro puro y el acero 1020 se nitruran en un plasma  $N_2-H_2$  principalmente por átomos de nitrógeno neutros [15].

Ricard [16] efectuó experimentos de post-descarga confirmando el papel de las especies neutras en la nitruración, y haciendo énfasis en que el nitrógeno atómico es el que contribuye mayormente en la nitruración. Así mismo, analizó los efectos de

la temperatura del gas en los átomos de nitrógeno.

Para caracterizar la excitación vibracional, se recurre a la temperatura de vibración, que es la que permite de hecho caracterizar el estado de excitación vibracional global y el estado electrónico considerado. Esta temperatura representa la energía potencial acumulada bajo su forma de vibración. Se considera igualmente la temperatura de rotación para caracterizar las distribuciones de población de moléculas sobre los diferentes niveles de rotación de un nivel vibracional al estado electrónico.

En los mecanismos de excitación e-v y (e-v y v-v), se calcula la concentración de especies neutras y excitadas vibracionalmente en el nivel electrónico fundamental de la molécula de nitrógeno, mostrando la importancia del mecanismo e-v en relación al mecanismo v-v [4]. A partir de aquí se obtienen los resultados del modelo teórico-numérico.

Marchand [1], en sus modelos consideró la densidad de niveles  $v=0$  y  $v=1$  determinando el campo de temperaturas vibracionales a partir de la siguiente relación:

$$T_v = \frac{E_{1,0}}{\ln \frac{N_2(v=0)}{N_2(v=1)}} \dots (2.5)$$

La temperatura varía desde la muestra hasta las paredes, tal y como puede verse en la Fig. 2.9. Nosotros utilizamos esta misma ecuación para el cálculo de la temperatura vibracional.

En este trabajo identificamos las especies excitadas de la molécula de nitrógeno que se encuentran presentes en el reactor,

por medio de la espectroscopía óptica de emisión.

Identificamos los sistemas emisivos a partir de los espectros generados con diferentes mezclas de gases, como son  $N_2-H_2$  y  $N_2-Ar$ . Además, efectuamos el cálculo de las temperaturas vibracionales y rotacionales de la molécula de nitrógeno.

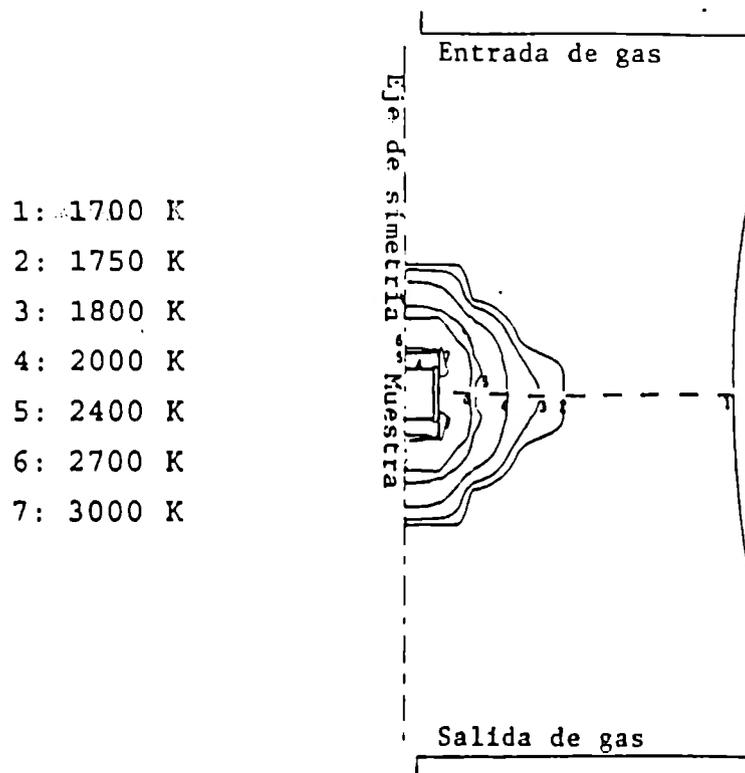


Fig. 2.9: Campos de temperatura [K] obtenidos por Marchand [1].

## 2.7 Funciones de Distribución en Energía

### i) Niveles Vibracionales

Para la deducción de la temperatura vibracional se utiliza la función de distribución en energía vibracional de Boltzmann.

El cálculo de la función de distribución en niveles vibracionales, lo obtenemos considerando las siguientes funciones:

La energía vibracional para el nivel cero es [17]:

$$G_0(v) = w_0 v - w_0 x_0 v^2 + w_0 y_0 v^3 + \dots \quad \dots (2.6)$$

y la energía de un nivel vibracional de un estado electrónico dado es la siguiente [17]:

$$Ev = hcG(v)$$

$$Ev = hc \left[ w_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - w_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + w_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] \quad \dots (2.7)$$

En el Anexo 2 se presenta una explicación referente a las funciones involucradas, y la notación se explica en el Anexo 4.

La relación de la intensidad de las líneas vibracionales con la distribución de poblaciones es la siguiente [18]:

$$I(v', v'') = C n(v') v(v', v'') A(v', v'') \dots (2.8)$$

$$\frac{n(v')}{n(0)} = e^{\left(\frac{-Bv}{kTv}\right)} = e^{\left(\frac{-hcG(v)}{kTv}\right)} \dots (2.9)$$

Estas dos últimas expresiones son válidas para un plasma ópticamente delgado. En este plasma el camino libre medio entre los electrones permite considerar el comportamiento de un gas ideal. Además, puede considerarse como un plasma diluido debido a la presión a la que se encuentra.

La constante C de la Ec. 2.8 que depende del medio emisor, la obtuvimos en forma experimental a partir de datos gráficos [18] y toma un valor de  $10^3$  (seg-cts). Esto es, al hacer coincidir la gráfica de intensidad (I) contra longitud de onda ( $\lambda$ ), y la gráfica de distribución de población [ $n(v')$ ] contra nivel vibracional ( $v'$ ) con las ecuaciones (2.8) y (2.9), obtenemos un factor implícito de  $10^3$  que se repite en cada cálculo, por lo cual puede considerarse como un valor constante.

Para el primer sistema positivo [18]:

$$G_0(v) = 1719.64v - 14.47v^2 \dots (2.10)$$

donde  $hc/k = 1.4388326$  (cm·K)

$$\frac{n(v')}{n(0)} = e^{\left[ \left( \frac{-1.4388326}{Tv} \right) \cdot (1719.64v - 14.47v^2) \right]}$$

... (2.11)

Para un nivel vibracional, podemos deducir resultados de la temperatura vibracional a partir de los ábacos que se obtienen para diferentes temperaturas. Es decir, los ábacos se obtienen al graficar en el eje horizontal el nivel vibracional y en el eje vertical la distribución de población respecto al nivel cero (este último graficado en escala logarítmica).

Para el segundo sistema positivo:

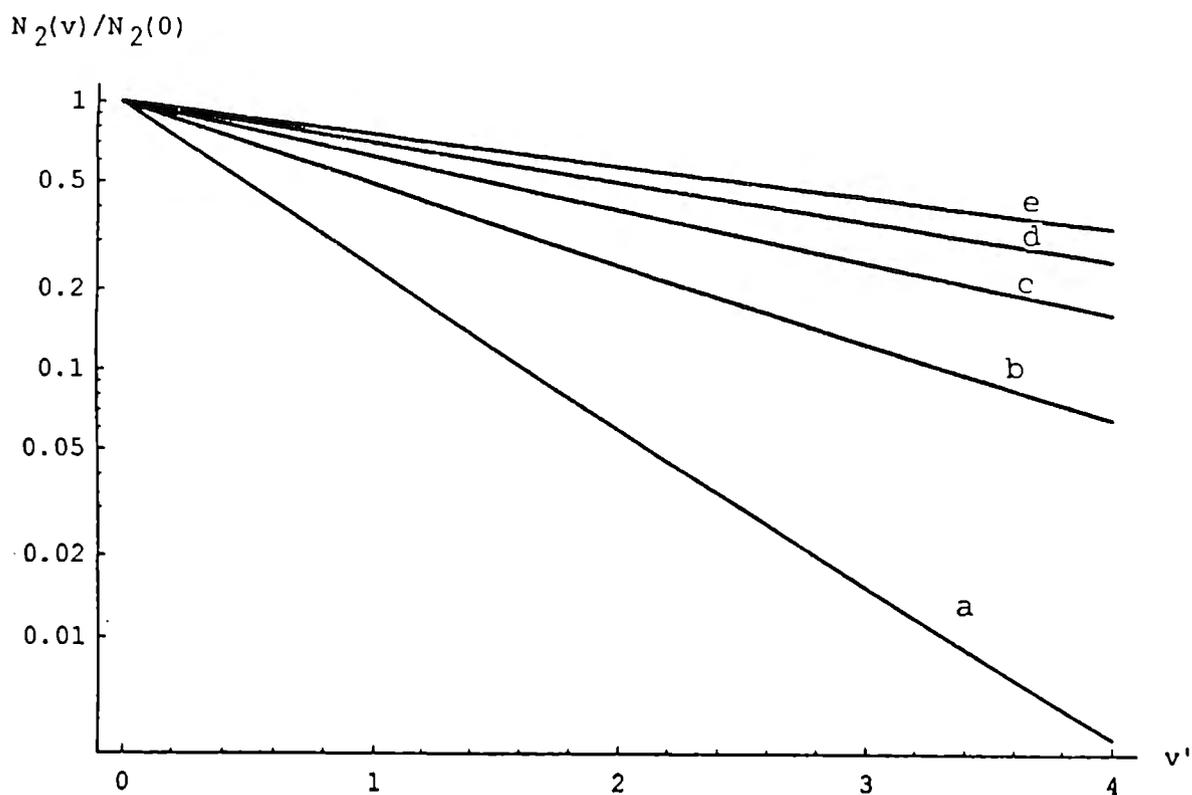
$$G_0(v) = w_0 v - w_0 x_0 v + \frac{3}{4} w_0 y_0 v - w_0 x_0 v^2 + \frac{3}{2} w_0 y_0 v^2 + w_0 y_0 v^3$$

... (2.12)

$$\frac{n(v')}{n(0)} = e^{\left[ \left( \frac{-1.4388326}{Tv} \right) \cdot (2016.4075v - 20.305v^2 - 2.15v^3) \right]}$$

... (2.13)

Al graficar este último valor en forma logarítmica (sobre el eje vertical) contra  $v'$  (en el eje horizontal), obtenemos los ábacos [18] para diferentes temperaturas como se muestra en la Fig. 2.10.



- |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|
| a) $T_v = 2 \cdot 10^3$ K | d) $T_v = 8 \cdot 10^3$ K |
| b) $T_v = 4 \cdot 10^3$ K | e) $T_v = 10^4$ K         |
| c) $T_v = 6 \cdot 10^3$ K |                           |

Fig. 2.10: Temperaturas vibracionales para el segundo sistema positivo [18].

## ii) Niveles Rotacionales

Para la deducción de la temperatura rotacional se utiliza la función de distribución en energía rotacional.

El cálculo de la función de distribución en niveles rotacionales, lo obtenemos considerando las siguientes funciones:

La distribución de población  $n(v')$  está relacionada al espectro

vibracional (de la Ec. 2.8) de la siguiente forma [18]:

$$n(v') = \frac{I(v', v'')}{C(v', v'') \nu(v') A(v', v'')} \quad \dots (2.14)$$

En el Anexo 2 se presenta una explicación referente a las funciones involucradas, y la notación se explica en el Anexo 4.

Dados los coeficientes de Einstein [Anexo 5], y la constante C (sección 2.7), podemos trabajar con gráficas de intensidad (eje vertical) contra longitud de onda (eje horizontal), midiendo los valores de intensidades que se obtienen de los espectros del monocromador.

La intensidad de una línea rotacional está dada por [Anexo 2]:

$$I(J', J'') = C n(J') \nu(J', J'') A(J', J'') \quad \dots (2.15)$$

y la relación entre la temperatura rotacional y la distribución de población  $n(J')$  es:

$$n(J') = \left( \frac{n(v') \cdot (2J'+1)}{Q(J')} \right) e^{\left( \frac{-B'J'(J'+1)hc}{kT} \right)} \quad \dots (2.16)$$

$$I(K', K'') = F \left[ (K_r + 1) \cdot e^{\left[ \left( \frac{-B'hc}{kT_r} \right) (K_r + 1) (K_r + 2) \right]} + (K_r + 22) \cdot e^{\left[ \left( \frac{-B'hc}{kT_r} \right) (K_r + 21) (K_r + 22) \right]} \right] \dots (2.17)$$

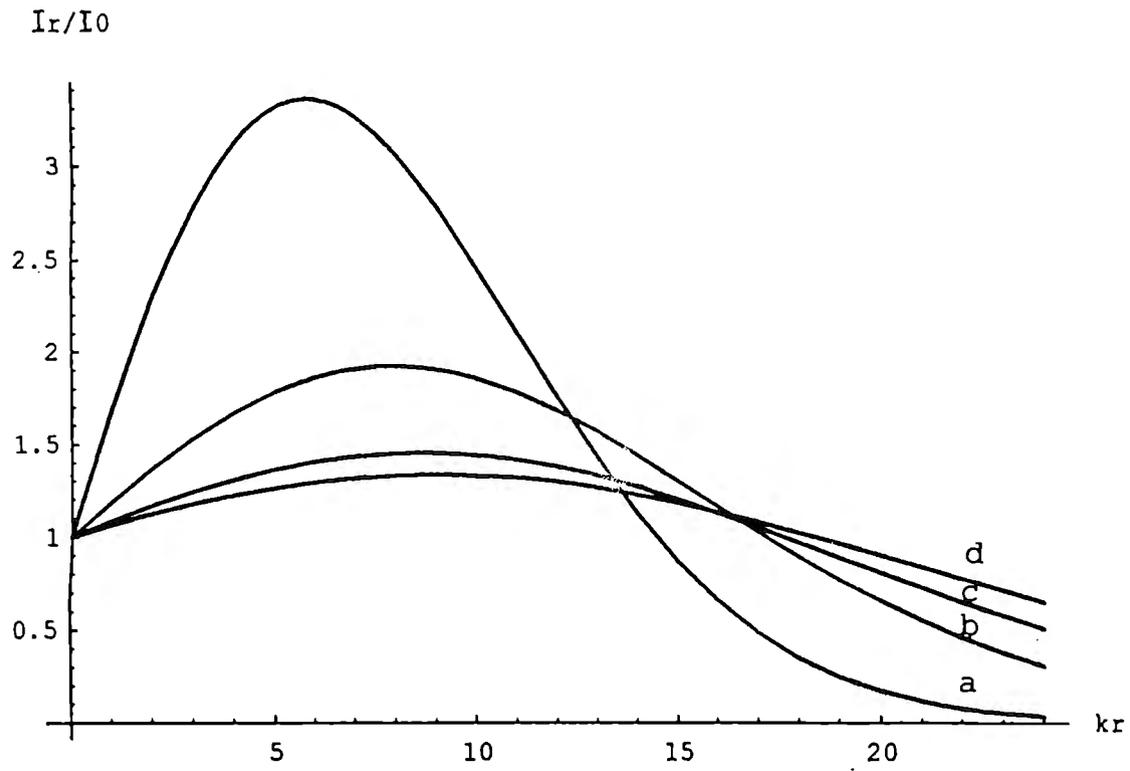
donde:  $(B'hc/k) = 3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$

F es un parámetro de calibración experimental que depende de la temperatura; nos permite ajustar la curva para obtener la intensidad en función de los parámetros de la ecuación 2.17.

Los siguientes valores de constantes fueron utilizados en las gráficas para las temperaturas rotacionales dadas [18]:

Tr [K]	F
300	0.83544
600	0.31507
900	0.17513
1200	0.12616

La gráfica de la Fig. 2.11 muestra la obtención de las temperaturas rotacionales para cierta longitud de onda del primer sistema negativo con una dependencia  $(I_r/I_o) = f(K_r)$ .



(a)  $T_r = 300 \text{ K}$

(c)  $T_r = 900 \text{ K}$

(b)  $T_r = 600 \text{ K}$

(d)  $T_r = 1200 \text{ K}$

Fig. 2.11: Temperaturas rotacionales para la línea a  $4709 \text{ \AA}$  (0-2) del primer sistema negativo considerando las ramas P y R [18].

## CAPITULO 3

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Descripción del Sistema

El reactor, prototipo experimental al que hacemos referencia en este trabajo, se encuentra conectado a diferentes aparatos y accesorios para su correcto funcionamiento.

Inicialmente debe purgarse el sistema por medio de una bomba mecánica permitiendo medir el vacío por medio de un manómetro. Una vez alcanzado el vacío requerido, se abre la válvula correspondiente para permitir la entrada del gas o de la mezcla de gases. Los controladores de flujo deben operarse a una presión tal que no se exceda de 2 a 3 kg/cm<sup>2</sup>, que es la requerida. Posteriormente debe ajustarse la intensidad a la cual se desea obtener la descarga luminiscente.

#### - Módulo de Análisis

El sistema se encuentra formado por una fibra óptica y un monocromador.

En el reactor se ha instalado la fibra óptica de donde se manda directamente una señal al monocromador. En la sección 3.2 se describe el principio de funcionamiento del monocromador.

Este último se controla por medio de un módulo de adquisición de señales [Anexo 3]. La información se manda a la computadora, la cual por medio del paquete PRISM permite obtener los espectros que corresponden a la atmósfera con la cual se trabaja. Los

espectros obtenidos permiten la identificación de las especies y el cálculo de las temperaturas rotacionales y vibracionales.

### 3.2 Técnicas Experimentales

Todos los espectros provienen de transiciones entre estados de energía, y la espectroscopía molecular trata con los cambios en energía interna cuando una molécula absorbe o emite radiación electromagnética en cantidades discretas o cuanta.

Parte del equipo que utilizamos para la generación de los espectros consta de un monocromador HR640 con montaje óptico asimétrico, que a su vez usamos como espectrómetro [Anexo 3].

Para detectar las emisiones luminosas, hacemos uso del monocromador con dos espejos cóncavos, una rejilla de difracción, y un sistema de adquisición de señales que se encuentra conectado a una computadora IBM 486 (Fig. 3.1), además de diversos accesorios y opciones del monocromador (Anexo 2).

El principio de funcionamiento del monocromador se basa en lo siguiente:

(a) Dispersa la radiación en sus componentes de una determinada longitud de onda.

(b) Restringe la radiación que llega al detector a una banda de longitud de onda estrecha.

(c) Mantiene la energía que incide en el detector a un nivel aproximadamente constante, cuando no hay ninguna muestra presente a través del rango de longitud de onda del instrumento.

La dispersión de la radiación se lleva a cabo por medio de una rejilla, mientras que una ranura a la salida restringe la

radiación que pasa a través de la misma hacia una banda estrecha. La posición media de la banda corresponde a la longitud de onda a la que se efectúa una medición.

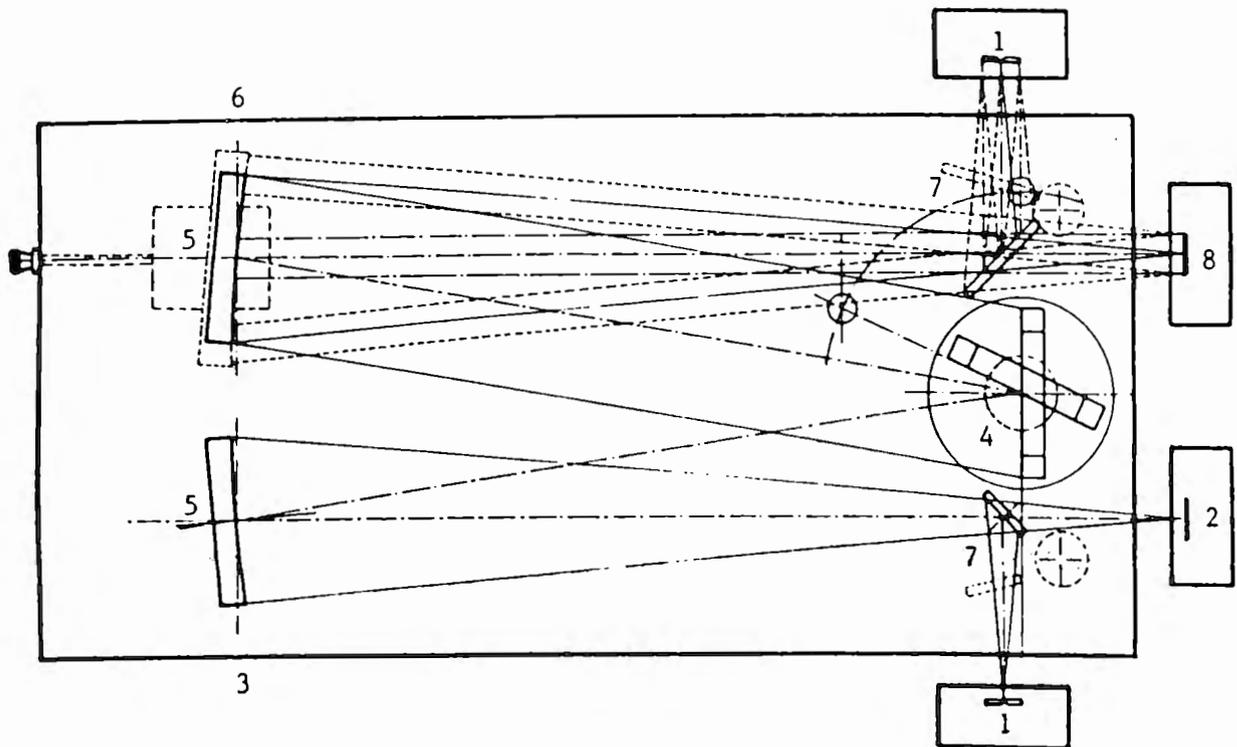
La resolución que se puede obtener con el monocromador será alta cuando las aberturas o ventanas de entrada y salida del haz tiendan a cerrarse. Esto a su vez ocasionará que la intensidad de los picos que se tengan en los espectros disminuya, por lo que debe tenerse cuidado de no cerrar demasiado las ventanas al querer obtener alta resolución porque puede perderse toda la intensidad y ello resultará en la obtención de una línea horizontal en la graficación.

El tipo de monocromador utilizado es el HR640 con configuración Czerny-Turner (Fig. 3.2), y para los rangos de longitud de onda dados, dicho monocromador debe utilizar una rejilla con una densidad de surcos igual a 1200g/mm, y la función de cada uno de los dos espejos cóncavos, cuya configuración es flexible, es [19]:

- i) Colimar la fuente de luz (espejo 1).
- ii) Enfocar la luz dispersada de la rejilla (espejo 2).

Los parámetros que se pueden variar en el monocromador son, entre otros (Fig. 3.1):

- la abertura de la ranura de entrada del haz hacia el primer espejo.
- la abertura de la ranura de salida al fotomultiplicador.
- el voltaje (que en general puede variarse entre los 200 a 400 V).
- uso de ranura axial.
- uso de ranura lateral.
- cambio de rejilla de difracción.
- posicionamiento y ajuste de altura.
- posicionamiento y ajuste de nivel.



- 1) Ranuras laterales.
- 2) Ranura axial de entrada de la señal de la fibra óptica.
- 3) Contador de longitud de onda.
- 4) Rejilla de difracción.
- 5) Espejos.
- 6) Interconexión con la computadora y el módulo de adquisición de señales (Spectralink).
- 7) Espejos de posicionamiento lateral.
- 8) Ranura axial de salida al fotomultiplicador.

Fig. 3.1: Interconexión del monocromador con el equipo para la generación de espectros [20].

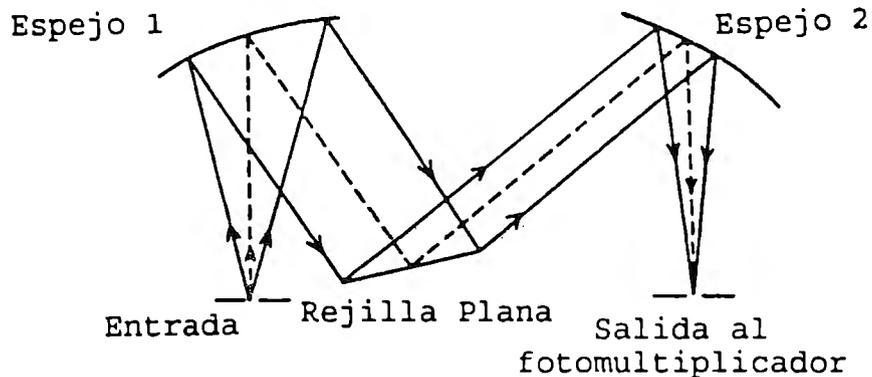


Fig. 3.2: Configuración Czerny-Turner del monocromador con arreglo interno de dos espejos y rejilla de difracción [19].

Estos parámetros, entre otros, pueden cambiarse para lograr una mejora en la generación de los espectros y su resolución.

Las especificaciones que deben cubrirse para la correcta operación del instrumento se especifican en el Anexo 3 [19,20].

El monocromador HR640 debe ser controlado por medio de un módulo de adquisición de señales llamado "Spectralink", el cual es un sistema modular que controla el desplazamiento de la rejilla de difracción en el monocromador y permite la adquisición de datos.

Los módulos del Spectralink que se requieren para las funciones que nosotros necesitamos en el monocromador se detallan en el Anexo 3 [21].

### 3.3 Características de los Ensayos

Los ensayos realizados se efectúan dentro del marco de las siguientes características inherentes al reactor:

- Volumen: 0.033 m<sup>3</sup>
- Flujo: de 5 a 25 Nl/h
- Presión de operación: de 100 a 300 Pa
- Temperatura del gas a la entrada, a la salida y en las paredes: temperatura ambiente (300 K).
- Tiempo de residencia de las especies activas en el reactor: 14 segundos.
- Intensidad durante el ensayo: 1.5 Amperes
- Voltaje: 800 V

## CAPITULO 4

### 4. SISTEMAS EMISIVOS

#### 4.1 Descripción

El nitrógeno molecular posee uno de los espectros más ricos de cualquier molécula diatómica. Numerosos sistemas de bandas que corresponden a las transiciones de  $N_2$  y  $N_2^+$  dominan la región espectral desde 490 Å hasta 85,000 Å [10].

El primer sistema positivo  $B^3\Pi_g-A^3\Sigma_{u^+}$  y el segundo sistema positivo  $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$  dominan toda la región visible y parte de la región ultravioleta cercana (aproximadamente a 2800 Å) y las regiones de infrarrojo cercano; solamente bajo condiciones de excitación especial se puede suprimir lo suficiente estos sistemas como para poder observar sistemas más débiles. Los otros sistemas en esta región incluyen al primer sistema negativo  $B^2\Sigma_u^- - X^2\Pi_g^+$  y los sistemas Meinel  $A^2\Pi_u - X^2\Pi_g^+$  de nitrógeno ionizado, pero también se observa parte del sistema Vegard-Kaplan  $A^3\Sigma_{u^+} - X^1\Pi_g^+$ , y algunos otros sistemas. El resto de la región ultravioleta cercana (de 2000 a 2800 Å) se encuentra libre de cualquier estructura realmente fuerte [10]. En especial, nosotros trabajamos con los sistemas B-A, C-B y B-X.

En total se pueden encontrar 40 transiciones dentro de los estados conocidos de  $N_2$ . Cinco estados de  $N_2^+$  participan en cuatro transiciones electrónicas observadas. Una transición se atribuye al  $N_2^{2+}$  y una al  $N_2$  [10].

## 4.2 Identificación de las Especies Reactivas

Los picos que se obtienen en descargas efectuadas con mezclas de  $H_2-N_2$  y  $Ar-N_2$  nos permiten hacer un análisis de las líneas espectrales más intensas. En el primer sistema positivo trabajamos en un rango de longitud de onda de 5730-6060 Å, mientras que en el segundo sistema positivo el rango considerado es de 3135-4280 Å.

Los espectros de emisión del plasma corresponden a las Figs. 4.1 a 4.4 en donde se grafica la intensidad (cts/seg) contra la longitud de onda (Å). En ellas se indica el sistema emisor, la mezcla de gases con la que se trabajó y las líneas espectrales más intensas.

Por otro lado, en la Tabla 4.1 se resumen los resultados obtenidos de las Figs. 4.1 a 4.4, esto es, se indican las especies de las líneas espectrales más intensas observadas en el  $N_2$  y el nivel vibracional correspondiente.

Espectro de emisión correspondiente al primer sistema positivo para una mezcla de 30% Ar -70% N<sub>2</sub>

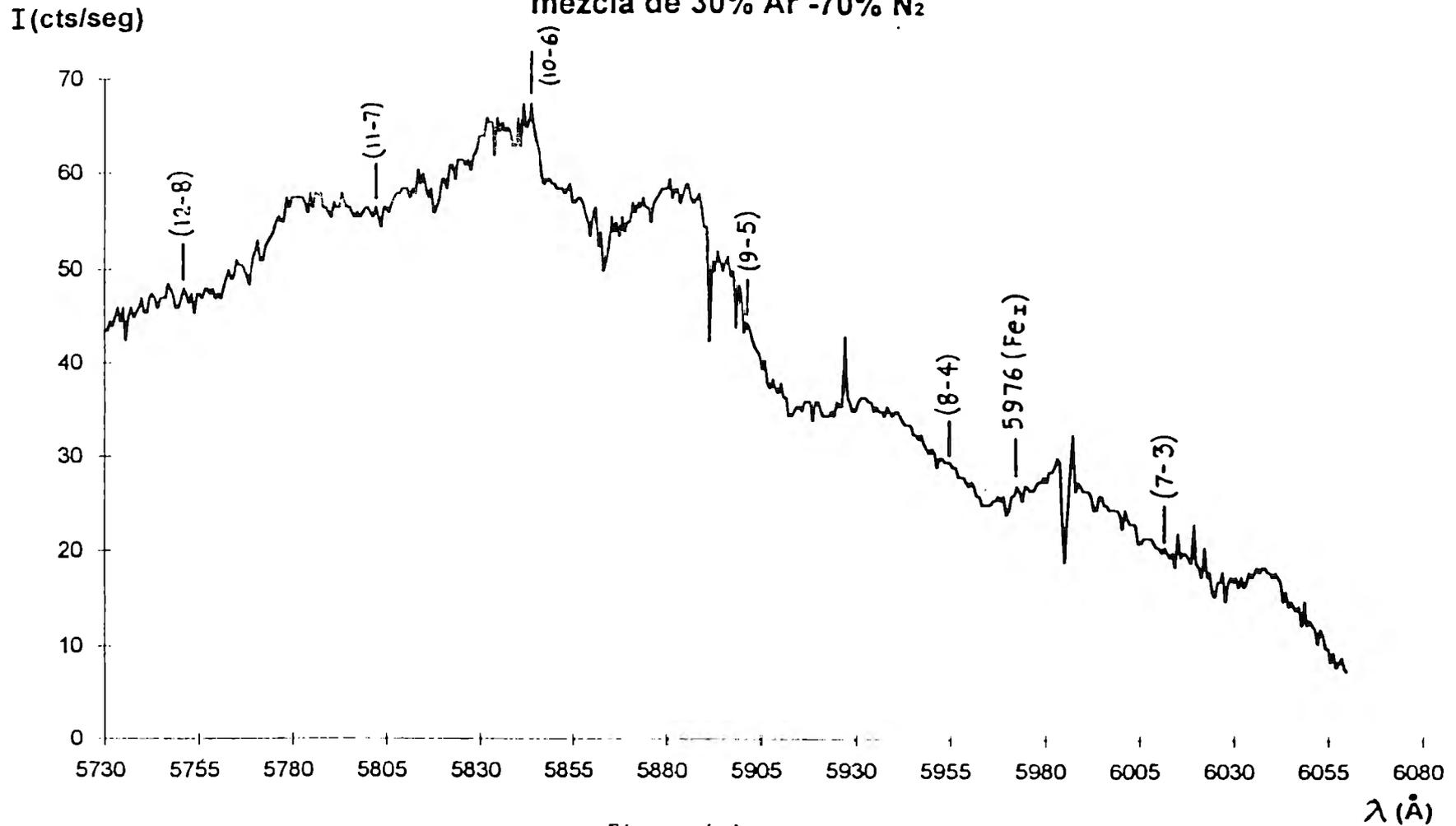


Figura 4.1

Espectro de emisión correspondiente al primer sistema positivo para una  
mezcla de 50% Ar - 50%N<sub>2</sub>

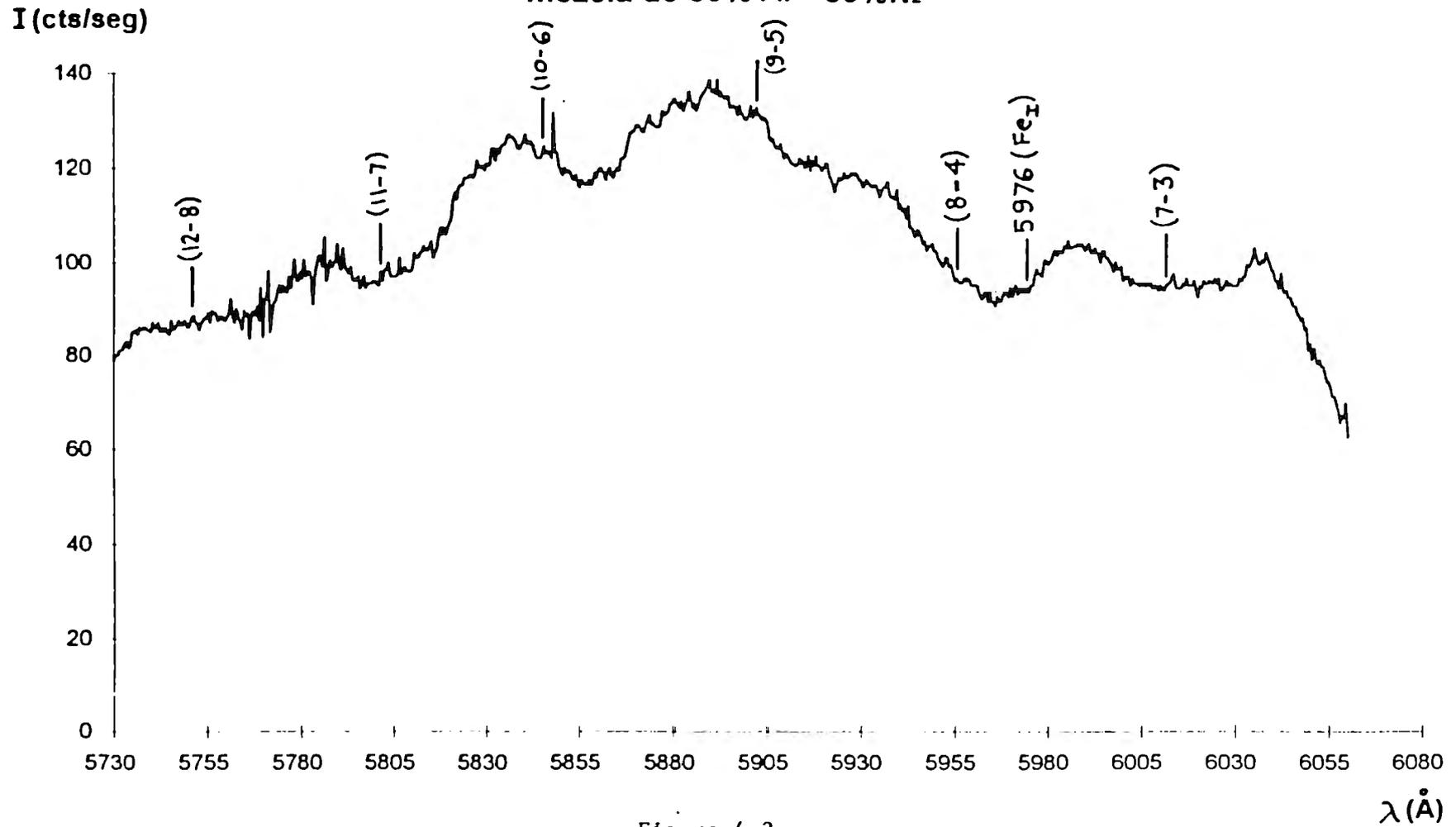


Figura 4.2

Espectro de emisión correspondiente al primer sistema positivo para una mezcla de 80% Ar - 20% N<sub>2</sub>

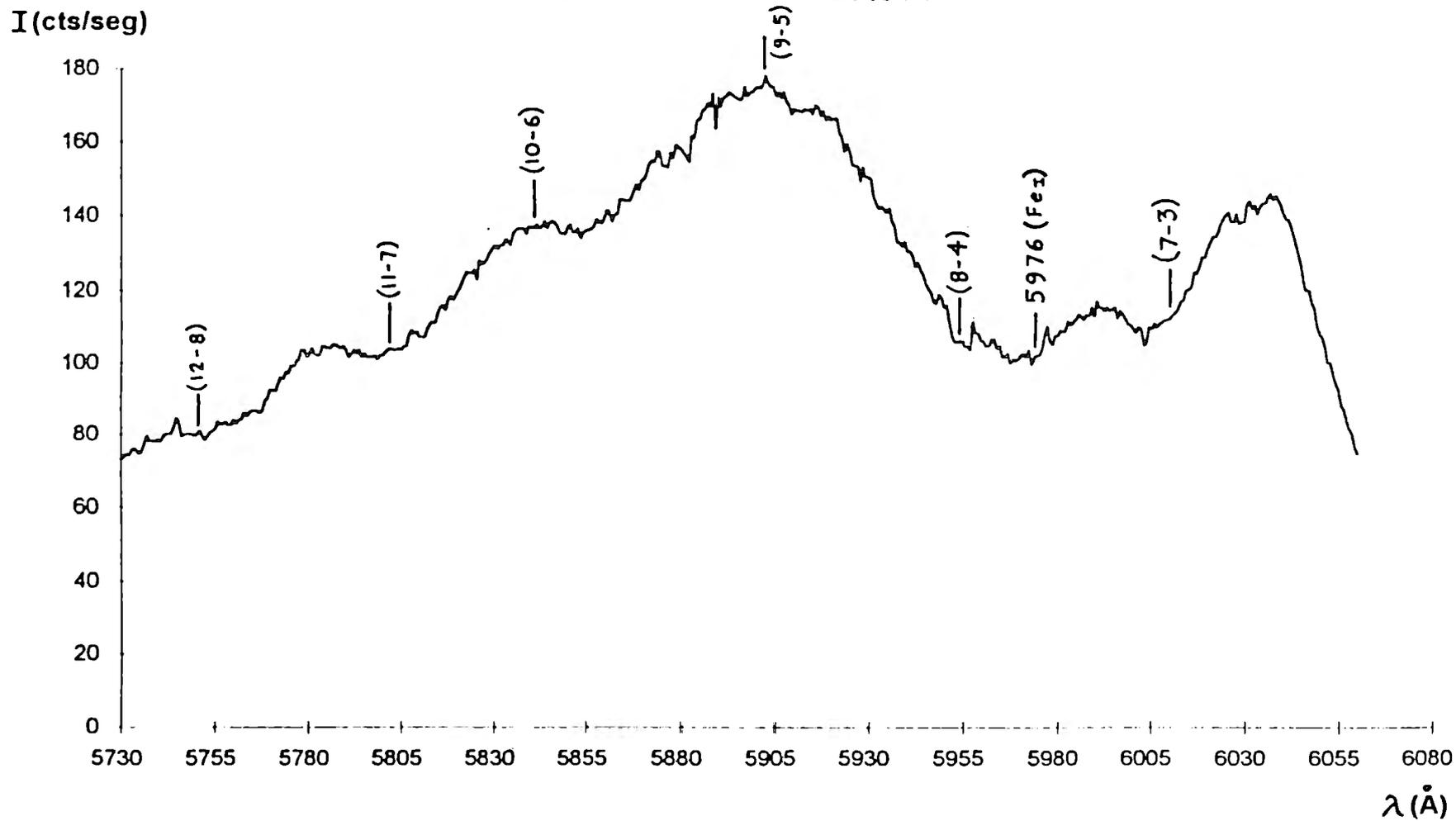


Figura 4.3

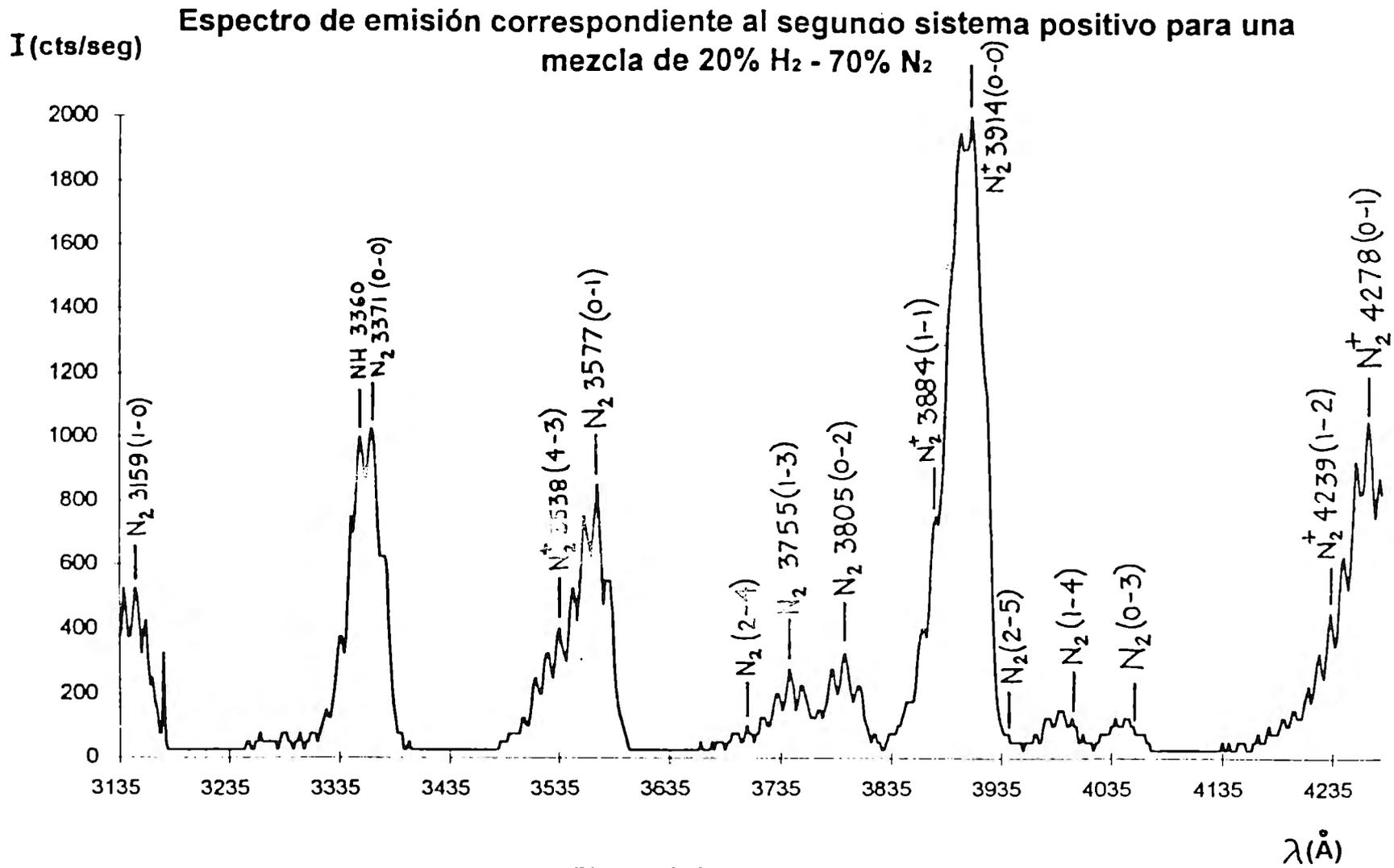


Figura 4.4

Espece	Transición	Línea Espectral (Å) y Nivel Vibracional (v' - v'')	
Fe <sub>I</sub>	B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> - A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	5976	
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> - B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>	4278	(0-1)
		4239	(1-2)
		3914	(0-0)
		3884	(1-1)
		3538	(4-3)
N <sub>2</sub>	C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> - B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>	4066	(0-3)
		4005	(1-4)
		3948	(2-5)
		3805	(0-2)
		3755	(1-3)
		3710	(2-4)
		3577	(0-1)
		3371	(0-0)
3159	(1-0)		
NH	C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> - B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>	3360	(0-0)

Tabla 4.1: Líneas espectrales más intensas del N<sub>2</sub>.

### 4.3 Cálculo Experimental de la Temperatura Vibracional

En la sección 2.6 de este trabajo mencionamos los modelos en los que Marchand consideró la densidad de niveles  $v=0$  y  $v=1$  para determinar el campo de temperaturas vibracionales a partir de la ecuación 2.5, que aquí repetimos:

$$T_v = \frac{E_{10}}{\ln \frac{N_2(v=0)}{N_2(v=1)}}$$

... (2.5)

Nosotros efectuamos el cálculo de la temperatura vibracional utilizando esta ecuación no solamente para los niveles  $v=0$  y  $v=1$  como indica Marchand, sino para todos los niveles vibracionales para un solo sistema emisor. A continuación detallaremos este cálculo.

Además de la información reportada en la Tabla 4.1, también podemos obtener las intensidades relativas a partir de las figuras 4.1 a 4.4, donde:

$$I_{\text{relativa}} = \frac{I_{\text{Eco}}}{I_{\text{maxima}}}$$

... (4.1)

donde la intensidad máxima es la mayor medida de intensidad del espectro correspondiente. El valor de la intensidad relativa se sustituye como  $I(v', v'')$  en la ecuación que relaciona a la distribución de población  $n(v')$  con el espectro vibracional, Ec.

2.14. Llamémosle a este último valor  $n^*$ .

De la ecuación de gas ideal, obtenemos  $n(0)$  por unidad de volumen como:

$$\frac{n(0)}{V} = \left(\frac{P}{RT}\right) A' = 3.1047 \times 10^6 \text{ molec/cm}^3$$

... (4.2)

donde  $A'$  es el número de Avogadro =  $6.023 \times 10^{23}$  moléc/gmol, evaluando  $n(0)$  a la presión y temperatura de operación.

Así obtenemos:

$$\frac{n^*}{n(0)} = n$$

... (4.3)

donde graficamos  $n$  contra el nivel vibracional  $v'$ , obteniendo las distribuciones de niveles vibracionales que se muestran en las figuras 4.5 a 4.8. Estas distribuciones corresponden respectivamente a cada uno de los espectros que se obtuvieron en las Figs. 4.1 a 4.4, indicándose también en esta ocasión el sistema emisor y la mezcla de gases con la que se trabajó.

Para el primer sistema positivo, y para los tres tipos de mezclas de gases que se consideraron en este sistema, se tomaron en cuenta seis puntos en cada gráfica (figuras 4.5 a 4.7), debido a que el valor de  $\Delta v = v' - v'' = 4$ . Este valor es constante en todo el espectro para las líneas más intensas, motivo por el cual se grafican todos los puntos, obteniendo una recta por mínimos cuadrados, que se ajusta a una distribución de Boltzmann.

Para el segundo sistema positivo (Fig. 4.8), solamente se tomaron en cuenta tres puntos (marcados en la figura en forma de cuadrado) para un  $\Delta v = -3$ , y tres puntos (marcados en forma de triángulo) para un  $\Delta v = -2$ . A partir de aquí, se ajusta una recta para cada  $\Delta v$ , obteniendo así la distribución de Boltzmann.

Por último, para el cálculo de la temperatura vibracional, utilizamos la Ec. 4.3, y efectuamos el cálculo para cada  $\Delta v$ .

Por ejemplo, para el segundo sistema positivo con  $\Delta v = -2$  tenemos:

$$\ln \frac{N_2(v=1)}{N_2(v=0)} = \frac{[-hcG(v)]}{kTv_1}$$

donde sustituyendo valores y despejando obtenemos  $Tv_1 = 6902 \text{ K}$ ;

$$\ln \frac{N_2(v=2)}{N_2(v=1)} = \frac{[-hcG(v)]}{kTv_2}$$

donde sustituyendo valores y despejando obtenemos  $Tv_2 = 9217 \text{ K}$ . Como en estos dos cálculos ya se consideraron los tres niveles vibracionales, calculamos ahora:

$$Tv = \frac{(Tv_1 + Tv_2)}{2} = 8 \cdot 10^3 \text{ K}$$

**Distribución de niveles vibracionales correspondientes al primer sistema positivo de la molécula de  $N_2$ , para una mezcla de 30% Ar y 70%  $N_2$**

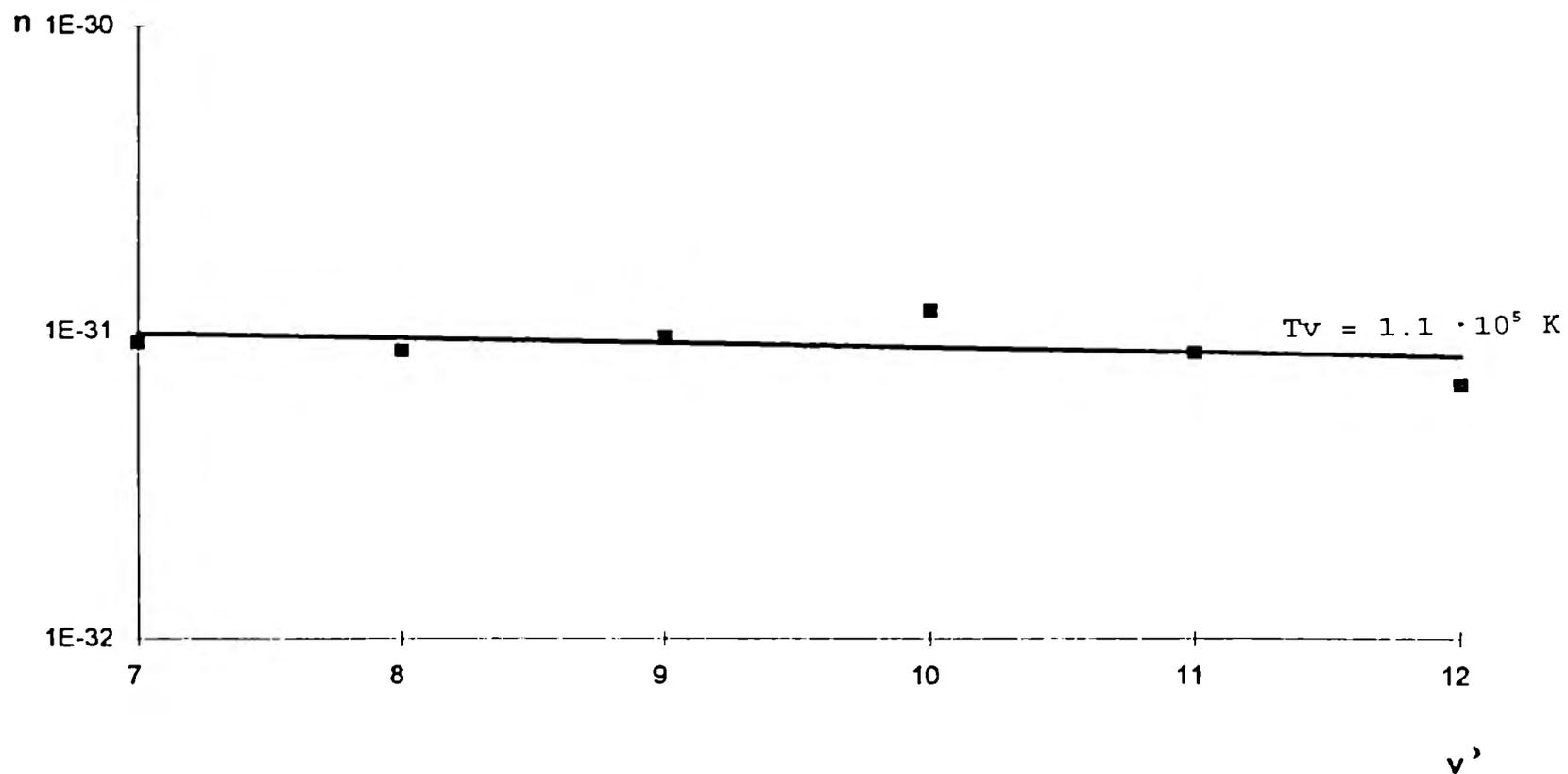


Figura 4.5

**Distribución de niveles vibracionales correspondientes al primer sistema positivo de la molécula de N<sub>2</sub>, para una mezcla de 50% Ar y 50% N<sub>2</sub>**

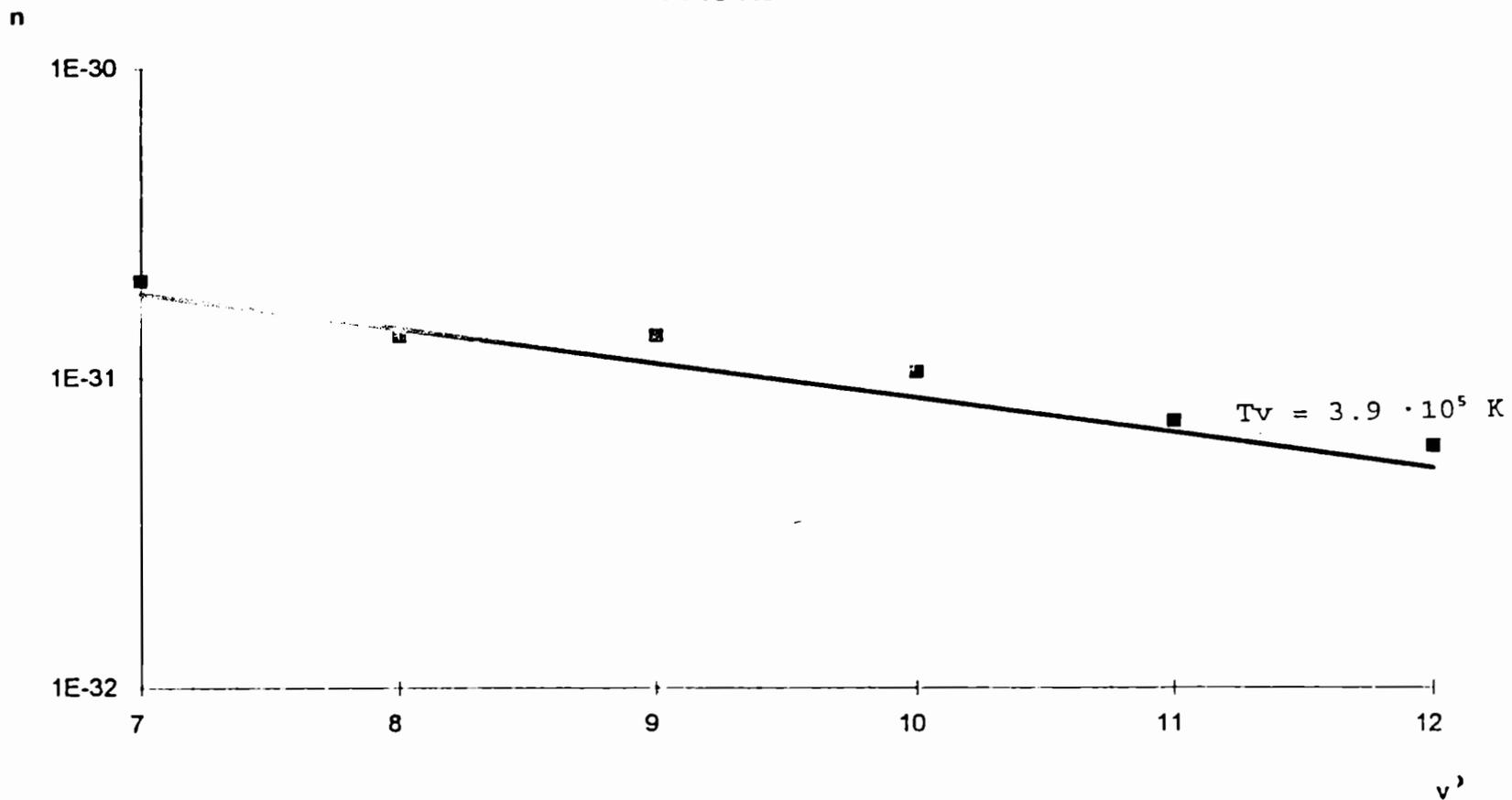


Figura 4.6

Distribución de niveles vibracionales correspondientes al primer sistema positivo de la molécula de  $N_2$ , para una mezcla de 80% Ar y 20%  $N_2$

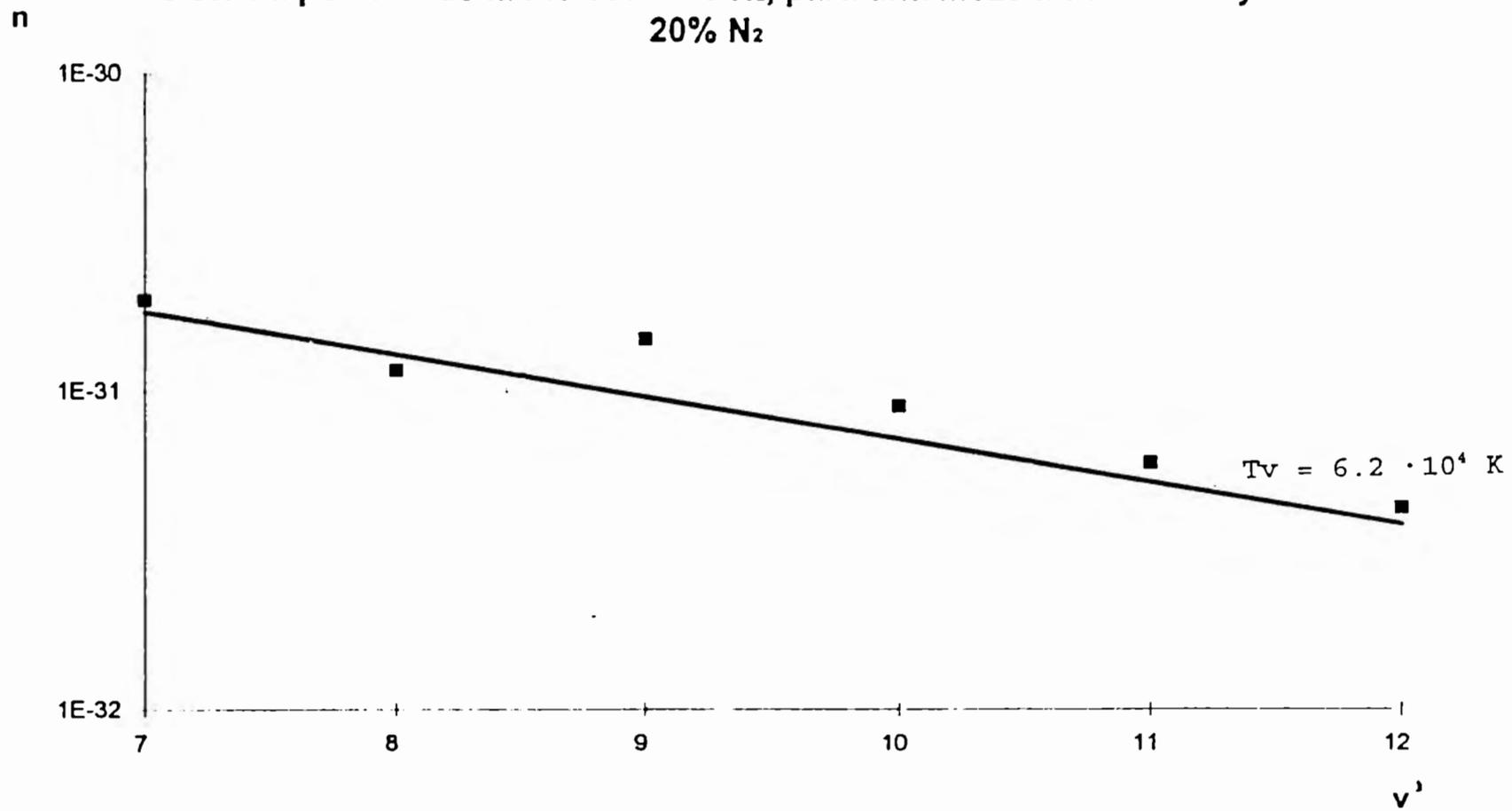


Figura 4.7

Distribución de niveles vibracionales correspondientes al segundo sistema positivo de la molécula de  $N_2$ , para una mezcla de 20%  $H_2$  y 70%  $N_2$

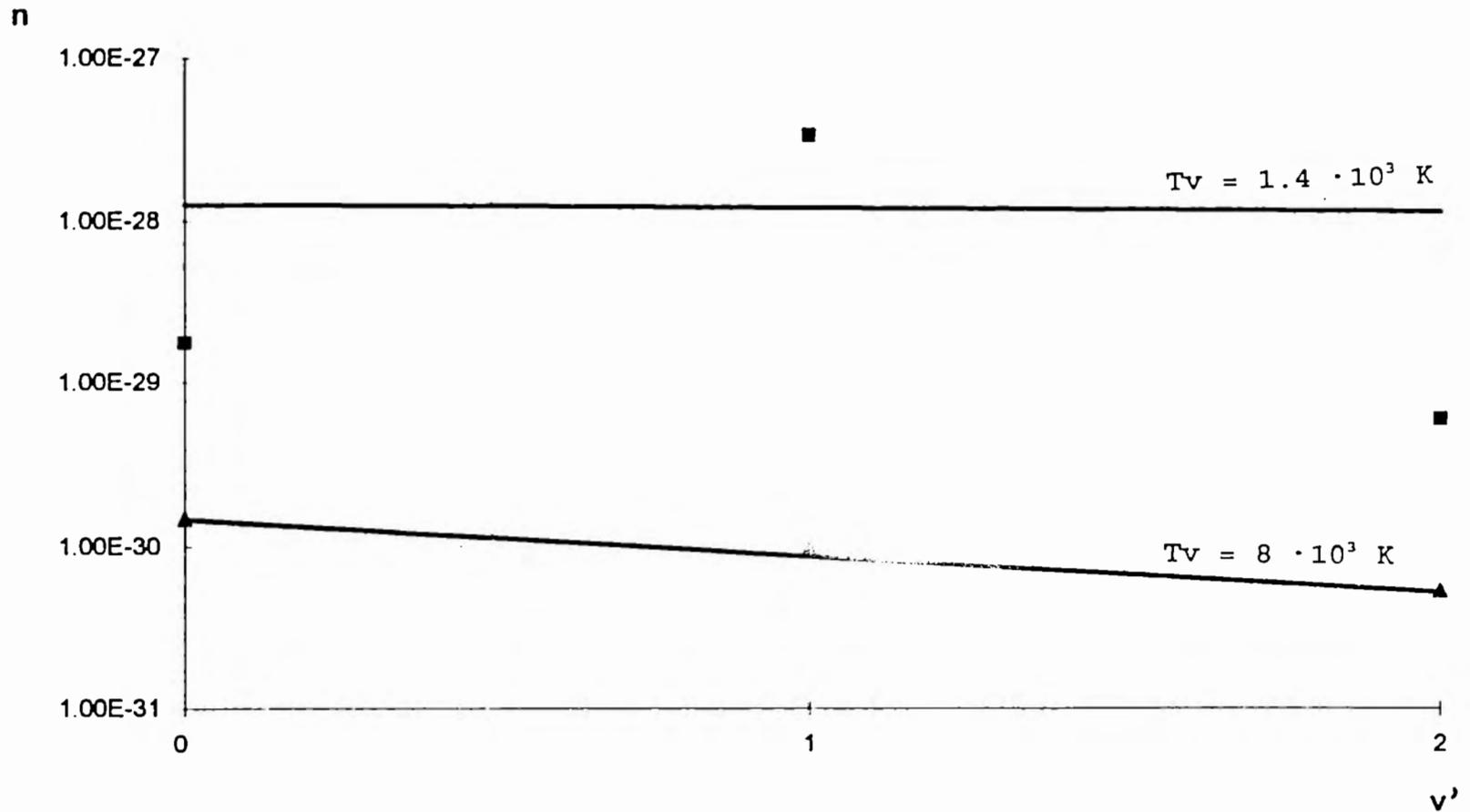


Figura 4.8

De aquí concluimos que la temperatura vibracional para el segundo sistema positivo con  $\Delta v = -2$  es aproximadamente igual a  $8 \cdot 10^3$  K. De la misma manera efectuamos los cálculos de las demás temperaturas vibracionales.

La Tabla 4.2 muestra los valores obtenidos para las temperaturas vibracionales a partir de los cálculos anteriores.

Transición	Mezcla	$\Delta v$	$T_v$ [K]
$B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$	30% Ar-70% $N_2$	4	$1.1 \cdot 10^5$
	50% Ar-50% $N_2$	4	$3.9 \cdot 10^5$
	80% Ar-20% $N_2$	4	$6.2 \cdot 10^4$
$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	20% $H_2$ -70% $N_2$	-3	$1.4 \cdot 10^3$
		-2	$8 \cdot 10^3$

Tabla 4.2: Temperaturas Vibracionales de la molécula de  $N_2$ .

Por otro lado, cabe hacer mención de la influencia que tiene la fibra óptica sobre el cálculo de la temperatura vibracional. Los cálculos finales de la temperatura vibracional pueden verse modificados por el posicionamiento de la fibra óptica para mandar la señal luminosa del reactor al monocromador, por lo que debe tenerse cuidado al colocarla. La temperatura vibracional que se reporta corresponde a los datos que se obtienen del volumen dado por el cono de abertura del haz luminoso de la fibra óptica. La medición experimental para el ángulo de abertura de dicho cono es de  $23^\circ$  como puede observarse en la Fig. 4.9.

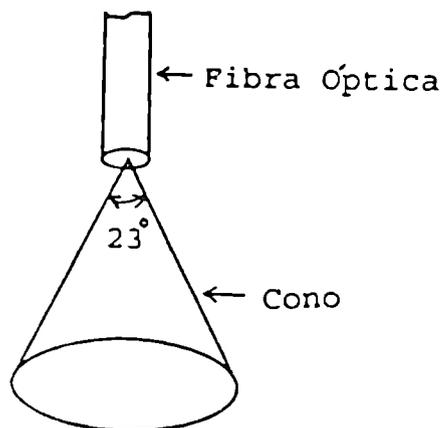


Fig. 4.9: Representación del volumen dado por el cono de apertura del haz luminoso de la fibra óptica.

#### 4.4 Síntesis y Conclusiones

En este capítulo efectuamos la caracterización de la distribución vibracional por medio del cálculo de la temperatura vibracional (la cual representa la energía potencial acumulada en forma de vibración), utilizando la Ec. 2.5 para todos los niveles vibracionales.

El espectro del nitrógeno molecular posee bandas que corresponden a las transiciones que dominan determinadas regiones, por lo que nosotros trabajamos especialmente con los sistemas emisivos correspondientes al primer y segundo sistema positivo debido a la información que conocemos de la bibliografía.

En el primer sistema positivo, los rangos de longitud de onda analizados fueron los mismos para diferentes mezclas. Las mezclas utilizadas para efectuar el análisis de las líneas espectrales fueron  $H_2-N_2$  y  $Ar-N_2$ .

En los espectros de emisión se graficó la intensidad contra la longitud de onda, cuyos resultados indican las especies de las líneas espectrales más intensas y el nivel vibracional

correspondiente para una transición.

Se realizó el cálculo de las intensidades relativas con el objeto de graficar la distribución de población contra el nivel vibracional, obteniendo las distribuciones de niveles vibracionales y considerando determinados picos para graficar los puntos y obtener una distribución de Boltzmann. Las pendientes de las rectas de estas gráficas, así como los valores de las temperaturas vibracionales no representaron gran variación.

Hacemos hincapié en que los cálculos finales de la temperatura vibracional pueden modificarse por el posicionamiento incorrecto de la fibra óptica, por lo que debe tenerse mucho cuidado al colocarla.

Por último es importante mencionar que la metodología que hemos seguido tendrá validez únicamente en los casos en los que las transiciones electrónicas conduzcan a una emisión luminosa que se pueda detectar; en caso contrario no tendrá validez.

## CAPITULO 5

### 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El proceso de nitruración en fase plasma nos permite obtener un endurecimiento superficial elevado para los aceros por medio de la precipitación de nitruros o la transformación martensítica, con lo cual se puede mejorar notablemente las propiedades mecánicas.

En este trabajo hemos desarrollado una metodología para efectuar la identificación de los sistemas emisivos para diferentes mezclas de gases, considerando los mismos rangos de longitud de onda para un sistema en particular, con el objeto de poder comparar los espectros entre si. Las variaciones que encontramos en estos debidas a las mezclas no son significativas.

Dentro de la metodología también efectuamos el cálculo de las temperaturas vibracionales, para lo cual fue necesario calcular la distribución de población para cada nivel vibracional. Con esto, obtuvimos una distribución, pero no podemos afirmar que estrictamente sea de Boltzmann debido a que al graficar los valores, siempre encontramos algún punto disparado; sin embargo, sí se aproxima mucho a dicha distribución. Es importante considerar que faltan ensayos por realizar, lo cual nos daría un indicativo más preciso de la distribución. También podemos concluir que en los resultados experimentales finales de las temperaturas vibracionales no hay mucha variación para una mezcla u otra en un mismo sistema.

Sin embargo, ocasionalmente se encontraron dificultades para alcanzar el nivel de vacío deseado obteniéndose oxidación en

algunas piezas, por lo que tuvimos que depurar nuestras técnicas para lograr reducir este efecto. Por otra parte, la presencia de oxígeno no siempre es indeseable pues existen procesos como el de oxinitruración que son interesantes tecnológicamente.

El tipo de emisión que se puede visualizar durante la nitruración es de color violeta, el cual corresponde a la longitud de onda del primer y segundo sistema positivo. Las regiones de luminiscencia pueden observarse claramente a simple vista. Sin embargo, para iniciar la descarga, es importante la elevación paulatina del voltaje para evitar una sobrecorriente, y para permitir que aumente lentamente la temperatura de la pieza.

Por otro lado, la fibra óptica debe protegerse contra altas temperaturas, además de que debe estar orientada de tal forma que el cono de luz de la misma tenga una captación uniforme para mandar una mejor señal al monocromador, y por lo tanto se pueda obtener mayor intensidad en los picos de los espectros.

Respecto al monocromador, la experiencia nos indica que conforme más cerradas se encuentren las ranuras axiales de entrada y salida, tendremos mayor resolución en los picos de los espectros.

Una de las grandes ventajas tanto del monocromador como del sistema de adquisición de señales es que no requieren mucho mantenimiento debido a que fueron calibrados al ser instalados. Sin embargo, el monocromador es extremadamente sensible, por lo que debe manejarse con cuidado.

Dentro de las perspectivas del proyecto, se tiene la de la sonda de Langmuir para el cálculo de la temperatura de los electrones, misma que se va a complementar con la simulación matemática del proceso. Esta investigación permitirá que generaciones futuras puedan seguir la continuidad de este proyecto y desarrollar nuevos modelos y nuevas tecnologías.

## ANEXO 1

### Criterios para la Consideración de Plasmas

Un plasma es una colección de partículas que consiste de electrones, iones y moléculas excitadas. Las partículas cargadas son los electrones y los iones. Para un plasma compuesto de varios tipos de iones, a densidades  $n_{i1}, n_{i2}, n_{i3}, \dots$  y una densidad electrónica de  $n_e$ , la relación

$$n_e = n_{i1} + n_{i2} + n_{i3} + \dots + n_{in} \quad \dots (1.1)$$

debe satisfacerse para el plasma como un todo. Esto muestra la neutralidad eléctrica del plasma, esto es, el plasma es macroscópicamente neutro en el estado de equilibrio, de tal forma que  $n'$  se conoce como la densidad de plasma. Dicha condición se realiza cuando la longitud característica de un sistema  $L$  es mucho más grande que la longitud de onda de Debye  $\lambda_D$ , que se define de la siguiente manera:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e}{4\pi n e^2}} \quad \dots (1.2)$$

Este criterio es una de las condiciones importantes para que un gas ionizado sea un plasma. En el caso de una descarga luminiscente, se obtienen valores típicos:  $n' = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $kT_e = 1 \text{ eV}$ , por lo que  $\lambda_D = 7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ . Así,  $\lambda_D$  es significativamente más pequeña

que las dimensiones del tubo de descarga y por lo tanto una descarga luminiscente se considera neutra como un todo y se puede considerar como un plasma.

La longitud de Debye es un parámetro físico importante para un plasma. Si una pieza de materia cargada se inserta dentro de un plasma, una nube de iones rodeará al objeto cuando el objeto está cargado negativamente, y una nube de electrones rodeará a un objeto cargado positivamente. No habrá ningún campo eléctrico presente en el volumen de plasma fuera de estas nubes. Este fenómeno se llama protección de Debye y las nubes se llaman envoltura. La longitud de Debye da el espesor de la envoltura en la cual la protección está casi completa. Así solamente puede mantenerse neutralidad eléctrica macroscópica sobre la parte externa de la envoltura.

## ANEXO 2

### Energías y Temperaturas: Vibracionales y Rotacionales

#### A) Energía Vibracional

Una molécula en el estado de energía  $E''$  puede excitarse a un estado más alto de energía  $E'$ , por absorción de radiación electromagnética, la cual será monocromática. Una molécula en un estado excitado  $E'$  puede pasar a un estado de baja energía  $E''$ , con emisión de radiación monocromática [22] (Fig. II.1).

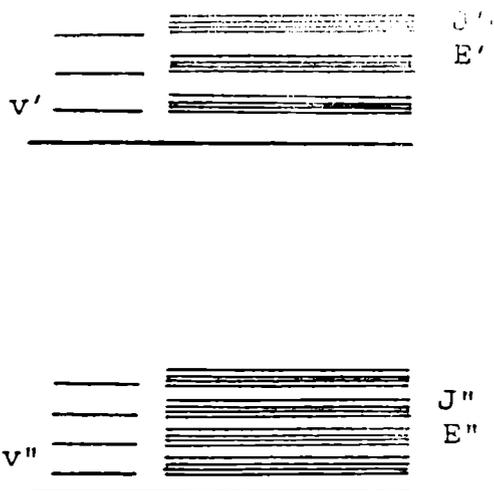


Fig. II.1: Estructura de niveles de energía molecular electrónicos ( $E' - E''$ ), de vibración ( $v' - v''$ ) y de rotación ( $J' - J''$ ).

### - Vibraciones Armónicas

El análisis en torno a la energía de una molécula diatómica que vibra se aproxima al modelo del oscilador armónico. Dada la oscilación constante alrededor de la posición de equilibrio, se puede asumir entonces que el enlace obedece la ley de Hooke.

Por otro lado, la vibración de dos núcleos en una molécula diatómica se puede reducir al movimiento de una sola partícula. Considerando la energía potencial de los dos núcleos para la ecuación de onda que describe el movimiento de la partícula representativa, obtenemos soluciones que existirán únicamente para los valores de  $E_v$  (joules) tales que:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu$$

... (II.1)

para oscilaciones armónicas de una banda que considera las vibraciones de los núcleos.

Si  $v=0$  en esta última expresión, podemos considerar la energía  $E_0$ , la cual representa a la energía en el punto cero.

### - Vibraciones Anarmónicas

Un oscilador no es perfectamente elástico, por lo tanto, las vibraciones son anarmónicas. Para una pequeña anarmonicidad del oscilador en la ecuación de onda, los eigenvalores o valores propios de energía del oscilador anarmónico están dados (en joules) por [17,22]:

... (II.3)

$$Ev = hcw_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - hcw_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hcw_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

lo cual implica que los niveles de energía vibracional ya no son equidistantes como en el caso del oscilador armónico, pero convergen gradualmente conforme se incrementa el valor de  $v$ .

Para propósitos prácticos suele expresarse la energía vibracional en números de onda, designado por  $G$ , y están dados por:

$$G(v) = w_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - w_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + w_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

... (II.4)

donde la constante  $w_e x_e \ll w_e$  y  $w_e y_e \ll w_e x_e$ .

En la mayoría de los casos  $w_e x_e$  es positivo, pero  $w_e y_e$  puede ser positivo o negativo. De la última ecuación, y haciendo  $v=0$ , tenemos [17]:

$$G(0) = \frac{1}{2} w_e - \frac{1}{4} w_e x_e + \frac{1}{8} w_e y_e + \dots$$

... (II.5)

Cuando la vibración es anarmónica, teóricamente no hay restricción en el cambio del número cuántico vibracional, por lo que el cambio  $\Delta v$  puede ser mayor que la unidad aunque estas absorciones de una frecuencia más alta son de mucho menos intensidad, y muchas veces debe incrementarse la cantidad del gas que se absorbe para poderlas observar [22].

Si los niveles de energía son referidos a este nivel más bajo como cero, se obtiene [17]:

$$G_0(v) = w_0 v - w_0 x_0 v^2 - w_0 y_0 v^3 + \dots$$

... (II.6)

donde:

$$w_0 = w_e - w_e x_e + \frac{3}{4} w_e y_e + \dots$$

$$w_0 x_0 = w_e x_e - \frac{3}{2} w_e y_e + \dots$$

$$w_0 y_0 = w_e y_e + \dots$$

... (II.7)

Para el primer sistema positivo [17]:

$$w_e = 1734.11$$

$$w_e x_e = 14.47$$

... (II.8)

Para el segundo sistema positivo [17]:

\*

$$w_0 = 2035.1$$

$$w_0 x_0 = 17.08$$

$$w_0 y_0 = -2.15$$

... (II.9)

#### - Cálculo Teórico de la Temperatura Vibracional

La función de distribución en energía vibracional depende del intercambio de energía entre electrones y moléculas y entre las moléculas. Si la función de distribución en energía vibracional es de Boltzmann, la temperatura vibracional caracteriza la distribución.

Para el caso de los estados vibracionales, y específicamente en el caso de moléculas diatómicas homonucleares, la energía de un nivel vibracional de un estado electrónico dado es [18]:

$$E_v = hcG(v) = hc \left[ w_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) - w_0 x_0 \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + w_0 y_0 \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right]$$

... (II.10)

La intensidad de la emisión luminosa asociada a la transición entre dos estados electrónicos con niveles vibracionales  $v'$  y  $v''$  en cada uno de ellos, se denota por  $I(v', v'')$ . La intensidad de la emisión depende de las siguientes funciones:

$$I(v', v'') = Cn(v') v(v', v'') A(v', v'') \dots (II.11)$$

en donde:

$$Ev = hcG(v) \dots (II.12)$$

$$\frac{n(v')}{n(0)} = e^{\left(\frac{-Bv}{k \cdot v}\right)} = e^{\left(\frac{-hcG(v)}{kTv}\right)} \dots (II.13)$$

La probabilidad de emisión de Einstein  $A(v', v'')$  [Anexo 5] se puede relacionar con la intensidad de las líneas vibracionales que unen dos estados electrónicos con la distribución de poblaciones.

Para el primer sistema positivo, utilizamos la ecuación (II.6) eliminando el término cúbico, en la cual sustituimos la (II.7) eliminando los términos poco significativos, y los valores dados en (II.8), de tal forma que obtenemos la siguiente expresión:

$$G_0(v) = (w_0 - w_0 x_0) v - w_0 x_0 v^2 \dots (II.14)$$

sustituyendo:

$$G_0(v) = 1719.64v - 14.17v^2 \dots (II.15)$$

A partir de aquí, sustituimos este último resultado en la ecuación (II.13) con  $hc/k = 1.4388326$  (cm·K), para graficar a continuación en forma logarítmica a  $n(v')/n(0)$  en el eje vertical, contra  $v'$  en el eje horizontal:

$$\ln \frac{n(v')}{n(0)} = \left( \frac{-1.4388326}{T_v} \right) \cdot (1719.64v - 14.47v^2) \quad \dots (II.16)$$

Para el segundo sistema positivo, el procedimiento es muy semejante; en este caso no es necesario eliminar el término cúbico de la ecuación (II.6), y las fórmulas de (II.7) se pueden utilizar tal y como aparecen. Así, sustituimos los valores dados en (II.9), y obtenemos:

$$G_0(v) = w_e v - w_e x_e v + \frac{3}{4} w_e y_e v - w_e x_e v^2 + \frac{3}{2} w_e y_e v^2 + w_e y_e v^3 \quad \dots (II.17)$$

sustituyendo:

$$\ln \frac{n(v')}{n(0)} = \left( \frac{-1.4388326}{T_v} \right) \cdot (2016.4v - 20.3v^2 - 2.15v^3) \quad \dots (II.18)$$

Por otro lado, dada la ecuación (II.11), tenemos:

$$n(v') = \frac{I(v', v'')}{C(v', v'') v(v') A(v', v'')} \quad \dots (II.19)$$

Calculando  $n(v')$  de la ecuación (II.19), se puede obtener en

forma experimental la distribución vibracional, es decir, las gráficas del logaritmo de  $n(v')$  en el eje vertical, contra  $v'$  en el eje horizontal.

## B) Energía Rotacional

El espectro rotacional de las moléculas diatómicas gaseosas se analiza en torno a la cuantización de la energía rotacional. Los niveles de energía permitidos (en joules), están dados por la siguiente expresión [22]:

$$E_r = \left( \frac{h^2}{8\pi^2 I} \right) J(J+1) = hcB'J(J+1) \quad \dots (II.20)$$

donde:  $J = 0, 1, 2, \dots$ , gobierna el momentum angular rotacional con un valor de:

$$\sqrt{\frac{J(J+1)h}{2\pi}}$$

y  $B'$  está relacionado a  $I$  por la ecuación:

$$B' = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

Dado el interés de la diferencia entre las energías, o en forma más particular, en la correspondiente frecuencia o número de onda de la radiación absorbida conforme la molécula se somete a un cambio rotacional, podemos reescribir la Ec. II.20 en  $\text{cm}^{-1}$  como:

$$\frac{E_r}{hc} = B'J(J+1)$$

... (II.21)

donde  $J = 0, 1, 2, \dots$

La Fig. II.2 muestra los niveles de energía rotacional y transiciones permitidas para una molécula diatómica rígida.

#### - Espectro Rotacional

El espectro rotacional del primer sistema negativo  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$  del  $N_2^+$  es el sistema que mejor se adapta a la medida de la temperatura rotacional, dada la simplicidad de la estructura rotacional de este sistema de bandas [18].

La banda  $v'=0 \rightarrow v''=2$  que corresponde a una longitud de onda de  $\lambda=4709.2 \text{ \AA}$ , se encuentra poco perturbada por la presencia de líneas neutras de  $N_2$ , caso contrario el de la banda  $v'=0 \rightarrow v''=0$ , cuya longitud de onda es de  $\lambda=3914.4 \text{ \AA}$ .

Las transiciones radiativas entre niveles rotacionales solamente se pueden llevar a cabo si la molécula posee un momento dipolar eléctrico permanente. Las moléculas homonucleares no tienen momentos dipolares eléctricos por lo que no tienen espectros rotacionales puros. Para moléculas heteronucleares la regla de selección permite transiciones entre niveles  $J$  adyacentes.

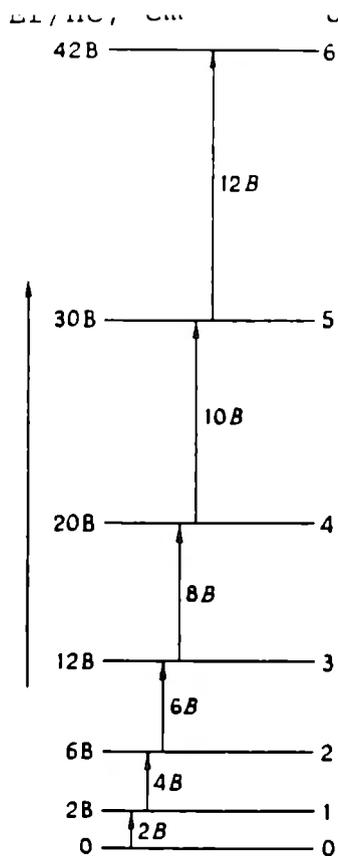


Fig. II.2: Niveles de energía rotacional y transiciones permitidas para una molécula diatómica rígida [22].

- Cálculo Teórico de la Temperatura Rotacional

La intensidad de una línea rotacional está dada por:

$$I(J', J'') = C n(J') \nu(J', J'') A(J', J'') \dots (II.22)$$

y la relación entre la temperatura rotacional y la distribución de población  $n(J')$  es la siguiente:

$$n(J') = \left( \frac{n(\nu') \cdot (2J'+1)}{Q(J')} \right) \cdot e^{\left( \frac{-B'J'(J'+1)hc}{kT_r} \right)} \dots (II.23)$$

Esta ecuación tiene relación con el espectro rotacional, donde en el término  $(2J'+1)$  se considera el hecho de que cada nivel rotacional es degenerado en  $(2J'+1)$ , esto es, los estados de energía tienen el mismo valor numérico. De aquí se deduce que el número de moléculas en un nivel particular  $E_j$  depende de la temperatura absoluta, del momento de inercia y del valor real de  $J'$ .

De hecho, el análisis de líneas del primer sistema positivo requiere una resolución del orden de  $0.01 \text{ \AA}$ , mientras que es suficiente una resolución de  $0.1$  a  $0.5 \text{ \AA}$  para el estudio del primer sistema negativo y el segundo positivo del nitrógeno [18].

La intensidad de una línea  $K'-K''$  se obtiene sumando las intensidades de diferentes componentes  $J'-J''$ . Con el spin electrónico  $S=1/2$ , se descompone cada nivel rotacional  $K', K''$  en dos subniveles  $J', J''$ . Suponiendo con la misma energía rotacional a  $J'=K'+1/2$  y  $J'=K'-1/2$  e introduciendo  $K'=K_r+1$  para la rama R, y  $K'=K_p-1$  para la rama P; de la ref. [18] podemos trabajar con la siguiente ecuación para obtener las curvas a diferentes temperaturas rotacionales:

$$I(K', K'') = F \left[ (K_r+1) \cdot e^{\left[ \left( \frac{-B'hc}{kT_r} \right) (K_r+1)(K_r+2) \right]} + (K_r+2) \cdot e^{\left[ \left( \frac{-B'hc}{kT_r} \right) (K_r+2)(K_r+3) \right]} \right] \dots \text{(II.24)}$$

donde  $F$  es una constante que depende de la temperatura.

## ANEXO 3

### Equipo de Apoyo para la Investigación

#### (I) Monocromador HR640 (versión U.S.):

El monocromador HR640 es un instrumento que posee bajo grado de desviación con altas características de ejecución en cuanto a la resolución. Las especificaciones que deben cubrirse para que exista compatibilidad con el software de PRISM utilizado son las siguientes [20]:

- Velocidad: 2
- Densidad de surcos de la rejilla: 1200 g/mm
- Unidad espectral: angstrom
- Número de pasos por unidad espectral: 100
- Longitud de onda mínima: 0.0
- Longitud de onda máxima: 15000
- Angulo incluido: 17.351
- Longitud focal: 640.00

El monocromador HR640 debe usarse con un control de Spectralink estándar. La Fig. II.3 muestra los accesorios y opciones del monocromador.

#### (II) Módulo de Adquisición de Señales (Spectralink):

Sistema modular para controlar al monocromador y datos de adquisición, diseñado para adaptarse a las posibles configuraciones requeridas en la práctica. Los módulos requeridos son los siguientes [21]:

PS: módulo de suministro de potencia, para suministrar la potencia de todos los módulos del Spectralink.

INT: módulo de interfase con la computadora, requerido para el manejo de datos en ambos sentidos entre los módulos y una computadora IBM-PC.

MDR: módulo de accionamiento, el cual puede funcionar ya sea bajo el comando del módulo de control (CPU) y de programación (PRM), o una computadora externa. También puede funcionar manualmente desde el tablero frontal del módulo. En este caso, solamente es necesario el módulo de suministro de potencia (PS).

El control manual del motor para la longitud de onda, se lleva a cabo con el módulo MDR del Spectralink, y las funciones de barrido internas (velocidad de barrido y retorno, número de ciclos, longitudes de onda inicial y final, etc.) se pueden acceder fácilmente por medios computacionales.

HV: módulo de alto voltaje, el cual suministra alto voltaje, programable de 0 a 2000 V en pasos de 0.49 V.

ACQ: módulo de adquisición, el cual se utiliza para la adquisición de las señales analógicas que provienen del fotomultiplicador (PMT).

### (III) Fuente de Poder:

El plasma se genera mediante una descarga eléctrica de corriente alterna de doble alternancia con 4KW de potencia máxima.

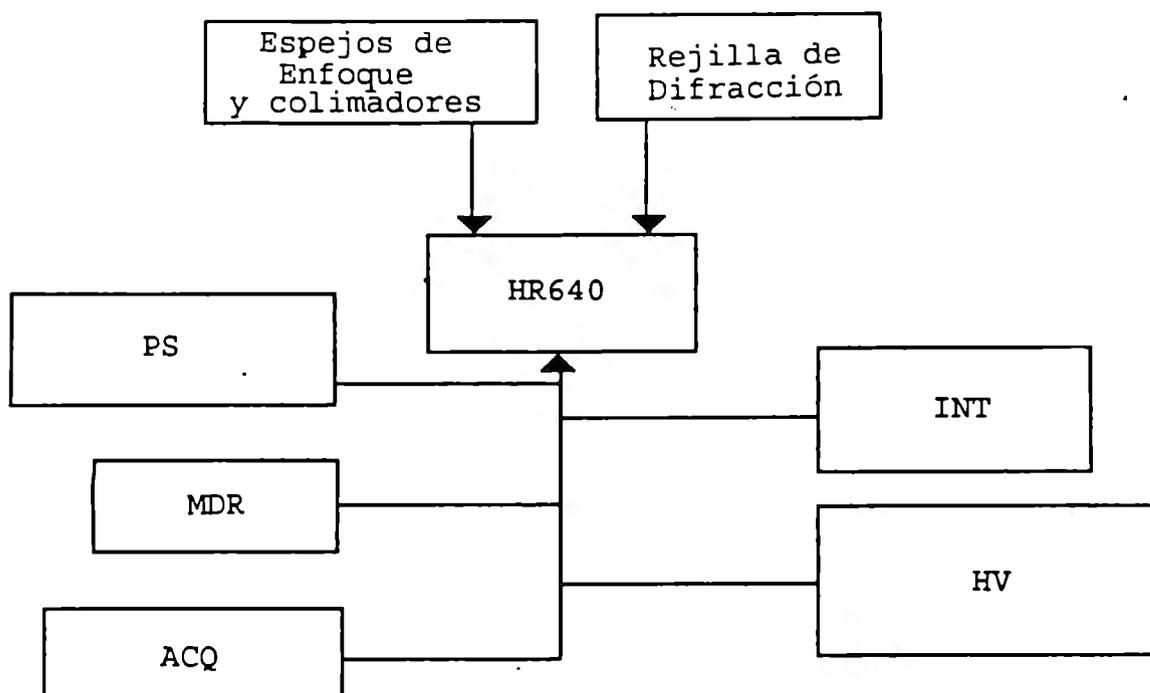


Fig. II.3: Accesorios y opciones del monocromador [20].

(IV) Bomba Mecánica:

Bomba de paletas marca Leybold D8B con las siguientes características:

- Velocidad de bombeo nominal: 9.7 m<sup>3</sup>/hr
- Velocidad de bombeo: 8.5 m<sup>3</sup>/hr
- Presión parcial límite sin balastre: < 10<sup>-4</sup> mbar
- Presión parcial límite con balastre: < 5x10<sup>-3</sup>mbar
- Tolerancia de vapor de agua: 25 mbar
- Llenado de aceite (min/max): 300/900 cm<sup>3</sup>
- Tipo de protección: IP 54

#### (V) Rejilla de Difracción:

La rejilla de difracción se utiliza en lugar del prisma como elemento de dispersión bajo las siguientes recomendaciones:

(a) Puede usarse por debajo de los  $250 \text{ cm}^{-1}$  (región del infrarrojo lejano), donde no se puede utilizar ningún prisma transparente en forma conveniente. De esta forma, las rejillas se utilizan comúnmente en la región entre  $10,000$  y  $250 \text{ cm}^{-1}$ , debido a que en general, la rejilla tiene una mayor dispersión y poder de resolución que un prisma.

(b) La rejilla da un espectro lineal mientras que el espectro prismático no es lineal, lo cual resulta ventajoso cuando las posiciones de las longitudes de onda de un número de líneas deban medirse.

La rejilla de difracción utilizada está compuesta de un gran número de ranuras estrechas, paralelas, equidistantes, colocadas una junto de otra, por líneas que se encuentran rayadas con un punto de diamante sobre una superficie. Esta última puede ser transparente a la radiación si la rejilla es de transmisión, u opaca si la rejilla es de reflexión.

## ANEXO 4

### Notación

$A(J', J'')$	: probabilidad de transición
$A(v', v'')$	: probabilidad de emisión de Einstein ( $s^{-1}$ )
$B'$	: constante rotacional ( $cm^{-1}$ )
$c$	: velocidad de la luz = $2.9979250 \times 10^{10}$ cm/s
$C(v', v'')$	: constante que depende del medio emisor = $10^3$ seg $\cdot$ cts
CARS	: Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy
$D$	: constante de distorsión centrífuga
$e$	: carga del electrón = $1.6 \times 10^{-19} C$
eV	: electrón-volt = $1.6 \times 10^{-19} J$
$E_{10}$	: diferencia energética entre los niveles 1 y 0
$h$	: constante de Planck = $6.6256 \times 10^{-34}$ J $\cdot$ seg
$I$	: momento de inercia
$I(J', J'')$	: intensidad de una línea rotacional
$I(v', v'')$	: intensidad de una línea vibracional
$J$	: número cuántico rotacional de la molécula
$J'$	: estado de energía rotacional más alto $E_{r'}$
$J''$	: estado de energía rotacional más bajo $E_{r''}$
$k$	: constante de Boltzmann = $1.3805 \times 10^{-23}$ J/K
$K$	: número cuántico del nivel inferior de la transición
$n$	: densidad (número de partículas/cm $^3$ ) de átomos ionizados a una distancia lejana
$n'$	: densidad del plasma
$n_e$	: número de partículas/cm $^3$
$n_i$	: densidad (número de partículas/cm $^3$ ) de átomos ionizados
$n(J')$	: población del nivel $J'$
$n_{v'}$	: población del nivel $v'$
$Q$	: gasto en condiciones normales de presión y temperatura

$Q(J')$  : función de partición rotacional  
 $t_r$  : tiempo de residencia de las especies activas en el reactor  
 $T_g$  : temperatura del gas  
 $T_r, T_{rot}$  : temperatura rotacional  
 $T_v, T_{vib}$  : temperatura vibracional  
 $v$  : número cuántico vibracional (en el estado electrónico fundamental toma los valores 0, 1, 2, ..., 45)  
 $V$  : volumen del reactor  
 $w$  : frecuencia vibracional del oscilador en números de onda  
 $w_0$  : frecuencia fundamental de vibración (en  $\text{cm}^{-1}$ ), normalmente en el rango 300-3000  $\text{cm}^{-1}$ .  
 $x_0, y_0$  : factores ligados a la anarmonicidad de las curvas de potencial en función de la distancia internuclear

#### Alfabeto Griego:

$\gamma_{ret.}$  : austenita retenida  
 $\lambda$  : longitud de onda ( $\text{Å}$ )  
 $\nu(\nu', \nu'')$  : frecuencia de la línea emisiva  
 $\nu'$  : número de onda del cambio energético resultante  
 $\delta$  : constante de anarmonicidad  
 $\tau$  : tiempo característico en la transferencia de energía entre electrones y moléculas

ANEXO 5

Coefficientes de Einstein

Probabilidades absolutas de transición del  $N_2$  para el segundo sistema positivo (en unidades de  $10^6 s^{-1}$ ).

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	13.9	8.88	3.34	.96	.23	.052				
1	13.8	0.53	5.49	4.62	2.12	.72	.20	.05		
2	4.81	11.41	1.00	1.65	3.80	2.77	1.27	.46	.14	.038
3	.64	8.68	6.40	3.34	.089	2.19	2.66	1.66	.74	.27
4		1.48	10.37	3.04	4.28	.17	.90	2.06	1.73	.95

## Coeficientes de Einstein

Probabilidades absolutas de transición del  $N_2$  para el primer sistema positivo

$v/v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0	10469 6,25E+04	12316,6 3,56E+04	14894,5 1,12E+04	18739,1 2,47E+03	25082,9 3,97E+02	37522 4,24E+01								
1	8883,4 8,72E+04	10179 4,12E+02	11878,1 1,85E+04	14201,7 1,48E+04	17569,3 5,69E+03	22882,9 1,40E+03	32503,7 2,27E+02							
2	7732 4,44E+04	8695,3 6,17E+04	9905,7 1,25E+04	11470,9 2,68E+03	13572,1 1,05E+04	16538,8 7,29E+03	21039,8 2,71E+03	28671,4 6,39E+02	44417,6 8,87E+01					
3	6858,3 1,07E+04	7605,8 7,73E+04	8516 2,17E+04	9647,7 2,85E+04	11092 7,97E+02	12997,4 3,88E+03	15624,1 6,33E+03	19473,2 3,68E+03	25648,7 1,24E+03	37156,2 2,57E+02	66089,9 2,54E+01			
4	6173,1 1,29E+03	6772,1 3,02E+04	7484,4 8,36E+04	8344,7 1,53E+03	9403,8 2,94E+04	10738,4 7,84E+03	12470,6 1,93E+02	14806,6 1,52E+03	18124,8 3,74E+03	23202,8 1,84E+03	31932,9 5,44E+02	50431,6 9,03E+01		
5	5621,6 7,42E+01	6114,1 5,08E+03	6688,7 5,26E+04	7367,5 6,86E+04	8181 3,02E+03	9172,9 1,91E+04	10407,7 1,52E+04	11985,9 1,10E+03	14071,2 1,02E+03	16951,5 2,81E+03	21182,2 2,13E+03	27993,4 8,95E+02	40756,3 2,24E+02	
6		5581,6 3,71E+02	6056,7 1,19E+04	6608 7,09E+04	7255 4,38E+04	8024,4 1,58E+04	8953,8 7,10E+03	10097,6 1,76E+04	11538,2 5,11E+03	13405,9 ——	15920,7 1,40E+03	19483,8 1,93E+03	24914 1,17E+03	34170 4,24E+02
7			5542,7 1,07E+03	6000,9 2,14E+04	6529,7 8,10E+04	7146,5 2,03E+04	7874,4 2,88E+04	8745,6 5,09E+02	9806 1,43E+04	11123,1 9,39E+03	12800,7 1,12E+03	15007,4 3,31E+02	18035,1 1,26E+03	22434,2 1,22E+03
8				5504,9 2,34E+03	5946,7 3,25E+04	6453,9 8,15E+04	7041,8 4,98E+03	7730,4 3,50E+04	8547,4 1,38E+03	95631,1 8,11E+03	10736,9 1,15E+04	12247,4 3,73E+03	14191,7 9,33E+01	16781,1 4,62E+02
9				5092,2 7,77E+01	5468,3 4,29E+03	5893,9 4,38E+04	6380,3 7,31E+04	6940,5 ——	7592,1 3,28E+04	8538,3 7,66E+03	9271,4 2,44E+05	10376,4 1,04E+04	11739,1 6,47E+03	13456,6 1,17E+03
10					5068,2 1,59E+02	5432 6,92E+03	5842,5 5,38E+04	6308,8 5,86E+04	6842,6 3,99E+03	7458,9 2,44E+04	8177,6 1,54E+04	9025,3 ——	10038,9 6,96E+03	11268,9 7,95E+03
11						5044,8 2,82E+02	5397 1,01E+04	5792,5 6,11E+04	6239,3 4,14E+04	8747,7 1,33E+04	7330,5 1,38E+04	8004,5 2,09E+04	8791,8 1,58E+03	9721 2,98E+03
12							5022,1 4,49E+02	5362,8 1,38E+04	5743,6 6,49E+04	8171,7 2,48E+04	6655,6 2,37E+04	7206,6 4,86E+03	7838,5 2,19E+04	8568,8 6,03E+03

$\lambda(\text{Å})$  y  $A(v, \gamma)$  se dan para cada valor de  $v' - v''$

## BIBLIOGRAFIA

- [1] J. L. Marchand. Tesis Doctoral. Contribution a la Modélisation du Procédé de Nitruration Ionique. I.N.P.L., 1988.
- [2] J. Oseguera, A. Bravo, V. M. Romero y A. Rapoport. Modelización del proceso de nitruración en un prototipo experimental desarrollado en el ITESM - CEM. XXIII Reunión de Intercambio de Experiencias de Investigación. Monterrey, Nvo. León.
- [3] L. Layeillon. Simulación numérica del proceso de nitruración de los aceros utilizando un plasma débilmente ionizado. ITESM - CEM. Mayo 1993.
- [4] L. Layeillon, J. Oseguera, V. Romero y A. Bravo. Concentración de especies  $N_2(X, v < 5)$  en un reactor de nitruración en fase plasma. XV Encuentro de Investigación Metalúrgica, 6 a 8 de octubre de 1993, Saltillo, Coahuila, México.
- [5] A. Gicquel. Estudio de Procesos Catalíticos Heterogéneos en los Medios de Plasmas a Baja Presión Fuera de Equilibrio. 1987.
- [6] V. M. Romero. Tesis de Posgrado. Contribución a la simulación matemática de la atmósfera reactiva en el proceso de nitruración iónica. División de Estudios de Posgrado, C.U. México, D. F. Febrero 1994.
- [7] J. Oseguera, A. Bravo, V. M. Romero. Procesos fisico-químicos que intervienen en la nitruración de aceros mediante una reacción de superficie con un plasma débilmente ionizado. IBEROMET II, 8 al 14 de noviembre de 1992, pp. 857. Atizapán, Edo. de Méx.

- [8] W. Kovacs, W. Russell. An Introduction to Ion Nitriding, What Is It?, Why Is It Used?, Where Is It Used? (Edited by T. Spalvins, Ion Nitriding, Conference Proceedings, ASM International. Cleveland, Ohio.) Woburn, Mass. USA. 1986.
- [9] C. Ibarra G. A., These (I.N.P.L.), 1985.
- [10] A. Lofthus, P.H. Krupenie. The Spectrum of Molecular Nitrogen. Oslo, Norway & Washington D.C., U.S.A.
- [11] M. Konuma. Film Deposition by Plasma Techniques. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, U.S.A. 1992.
- [12] M. Capitelli, M. Dillonardo, C. Gorse. Chemical Physics, 56 (1981) 29-42.
- [13] T. Bell, P.A. Dearnley. International Seminar on Plasma Heat Treatment Science and Technology. Pyc Edition, France, 1987.
- [14] M. Hudis. Study of Ion-Nitriding. J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 4, April 1973.
- [15] G. G. Tibbetts. Role of Nitrogen Atoms in "Ion-Nitriding". Journal of Applied Physics, Vol. 45, No. 11, November 1974.
- [16] A. Ricard, J. Deschamps, J.L. Godard. Nitrogen Atoms in Ar-N<sub>2</sub> Flowing Microwave Discharges for Steel Surface Nitriding. Metals Science and Engineering, A139 (1991) 9-14.
- [17] G. Hertzberg. Spectra of Diatomic Molecules. D. Van Nost. 1950.
- [18] H. Malvos. Analyse Spectroscopique d'Une Post-Decharge D'Azote Appliquee a` la Nitruration. D.E.A. en Ciencia e Ingenieria de Materiales. Junio 1989.

[19] J. M. Lerner, A. Thevenon. Jobin Yvon Optical Systems. The Optics of Spectroscopy. A Tutorial V2.0, 1988.

[20] Jobin Yvon Optical Systems. HR640 Monochromator Instruction Manual. Enero 1986.

[21] Jobin Yvon Optical Systems. Spectralink Technical Manual. Version 2.2, Abril 1989.

[22] B. P. Straughan, S. Walker. Spectroscopy. Volume 2. London, John Wiley & Sons Inc., 1976.