01180

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO FACULTAD DE INGENIERIA

MODELACION COMPUTACIONAL EN CAPAS CARBURIZADAS

TESIS

PRESENTADA A LA DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE **DOCTOR EN INGENIERIA** (MECANICA)

PRESENTA JAVIER JIMENEZ GARCIA

DIRECTOR DE TESIS: DRA. DORA MARIA KRASNOPOLSKY JORGE

CIUDAD UNIVERSITARIA

283146

2000



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

MODELACION COMPUTACIONAL EN CAPAS CARBURIZADAS

RESUMEN

El objetivo de incrementar el contenido de carbono en la superficie de una acero, es para obtener una elevada resistencia de la superficie al desgaste y la fatiga por medio de un temple posterior a la carburización.

Por otro lado, este tratamiento mantiene un núcleo suficientemente dúctil, capaz de acomodar las tensiones residuales creadas y así, aumentar la tenacidad de la pieza. Un proceso de este tipo permite emplear aceros de más bajo contenido de carbono, lo que permite disminuir costos de manufactura de las piezas y costos de materia prima.

En este trabajo se presenta el desarrollo de la modelación en capas carburizadas, para predecir por métodos computacionales los tiempos de carburización y difusión en la carburización gaseosa, para diferentes potenciales de carbono y temperaturas, el monitoreo del proceso de carburización gaseosa para obtener un perfil específico, cambiando la secuencia y el tiempo de cada paso y el potencial de carbono de la atmósfera, la evaluación de los gradientes térmicos en piezas de acero con diferentes formas, templadas en diferentes medios, la relación entre el Ms computado a partir de fórmulas conocidas, con el perfil de la curva obtenida y la determinación de las tensiones internas generadas durante la transformación.

Se discuten los mecanismos que operan cada caso y se verifica experimentalmente el modelo establecido.

COMPUTER SIMULATION IN THE CARBURIZED LAYERS.

Abstract

The purpose of increasing the carbon content at the surface of a steel is to obtain a high wear and fatigue resistance by means of quenching after carburizing.

On the other hand, this treatment preserves a sufficiently ductile nucleus, capable of accomodating the stresses generated during the treatment and therefore, to increase the toughness. With this process cheaper steels can be used and costs of manufacturing reduced.

In this paper are presented the computing prediction of the times for carburizing and diffusion, for different carbon potentials and temperatures. Also it establishes the computing monitoring to obtain a carbon pre-fixed profile, by changing the sequence, the length each step and the carbon potential of the atmosphere. Determination of the thermal gradients generated in steel parts with different shapes, quenched in different quenchants. Relation between the Ms, computed from empirical known formulae, with the carbon profile of the curve is established. Besides that, computational modeling determination of the internal stresses generated into the carburized case, with pre-established profiles and different quenchants. Experimental verification of the process was performance.

INDICE

Palabras clave para su identificación bibliográfica.

INTRODUCCION

I.- CARBURIZACION

- I.1.- Formación de capas carburizadas.
- 1.2.- Difusión del carbono en el hierro.

1.3.- Carburización Gaseosa.

- 1.3.1.- Variables de la carburización.
 - 1.3.1.1.- Composición de la atmósfera.
 - I.3.1.2.- Temperatura.
 - 1.3.1.3.- Tiempo.
- 1.4.- Tratamiento térmico después de la carburización.

1.5.- Propiedades de la capa carburizada. 1.5.1.- Espesor de la capa carburizada.

II.- DIFUSION

.

- II.1.- Leyes fundamentales de la difusión.
 - II.1.1.- Primera ley de Fick.
 - II.1.2.- Defectos estructurales.
 - II.1.3.- Segunda ley de Fick.

25

1

2

[[[DESARROLLO	43
	III.1 Simulación matemática.	
(V	DISCUSION DE RESULTADOS	52
	IV.1 Validación experimental.	
V	CONCLUSIONES	68
VI	BIBLIOGRAFIA	69

Palabras clave para su identificación bibliográfica.

.

- Modelación computacional.
- Simulación matemática.
- Carburización.
- Difusión.

.

INTRODUCCION

Las tensiones internas generadas durante el temple de capas carburizadas en aceros, es un problema de gran importancia tanto tecnológico como en la investigación básica.

Es bien conocido que tales capas tienden a fisurarse especialmente si existen cambios bruscos de sección o aristas agudas en las piezas carburizadas.

Desde el punto de vista fundamental, las capas carburizadas presentan distintos gradientes de composición desde la superficie hasta el límite de la capa cementada. Estos gradientes dependen, especialmente, del potencial de carbono del medio carburizante y de la temperatura de carburización.

Luego de obtenida la capa es necesario someter el acero a un temple, lo que genera tensiones internas debido a los cambios de volumen asociados a la transformación de austenita a martensita. Estos cambios son diferentes según el perfil de carbono creado.

En este trabajo se presenta el desarrollo de la modelación en capas carburizadas, para predecir por métodos computacionales los tiempos de carburización y difusión en la carburización gaseosa, para diferentes potenciales de carbono y temperaturas, el monitoreo del proceso de carburización gaseosa para obtener un perfil específico, cambiando la secuencia y el tiempo de cada paso y el potencial de carbono de la atmósfera, la evaluación de los gradientes térmicos en piezas de acero con diferentes formas, templadas en diferentes medios, la relación entre el Ms computado a partir de fórmulas conocidas, con el perfil de la curva obtenida y la determinación de las tensiones internas generadas durante la transformación.

Se discuten los mecanismos que operan cada caso y se verifica experimentalmente el modelo establecido.

I. CARBURIZACION.

La carburización es el tratamiento termoquímico que consiste en la saturación por difusión de la capa superficial del acero con carbono durante el calentamiento (comúnmente, a unos 900-950°C).

I.1. Formación de capas carburizadas.

La formación de capas carburizadas tiene como objetivo primordial, aumentar el contenido de carbono en la superficie de una pieza de acero para obtener una elevada resistencia de la superficie al desgaste, por medio de un temple posterior a la carburización.

Al aumentar el contenido de carbono de la superficie, la martensita formada durante el temple tiene una dureza que es proporcional al porciento de carbono disuelto. Por otro lado, este tratamiento mantiene en la mayoría de los casos un núcleo suficientemente dúctil, capaz de acomodar las tensiones residuales creadas y así, aumentar la tenacidad de la pieza. Un proceso de este tipo permite emplear aceros de más bajo contenido de carbono, lo que permite disminuir costos de manufactura de las piezas y costos de materia prima.

La carburización se emplea para endurecer ruedas dentadas de dimensiones medias, ejes de caja de velocidades de los automóviles, algunas piezas de dirección, árbol de levas, husillos y muchas otras piezas de máquinas.

Cabe mencionar que la mayoría de las piezas son sometidas a la carburización después del mecanizado definitivo, sin embargo, si se requiere un rectificado posterior, a las piezas se les puede dejar una tolerancia determinada, siempre y cuando ésta no supere el espesor de la capa carburizada en un 25 o 30 %.

En muchos ocasiones a las piezas sólo se les carburiza parcialmente, protegiendo las partes no sujetas al endurecimiento, con una capa delgada de cobre poco poroso (de 0,02 a 0,05 mm) que se deposita por procedimientos electrolíticos, o aislándolas con recubrimientos especiales, que contienen polvo de cuarzo, bórax, talco, polvo de amianto, diluidos con vidrio líquido, además de llenar, los orificios existentes, con una mezcla de arena cuarzosa y óxido que se recubre de amianto y barro. Es importante destacar que después de la carburización y el tratamiento térmico posterior, se emplea el endurecimiento superficial por deformación en frio mediante el método de perdigones (granallado), rodadura, vibración, etc. Como consecuencia de esto en la superficie de la capa surgen grandes esfuerzos residuales de compresión y aumenta el límite de fatiga.

Por otro lado, la carburización se puede efectuar en medios gaseosos, sólidos y líquidos, pero en todas ellas se tiene algo en común, la interacción entre el medio ambiente y la pieza a tratar, factor primordial que hace posible la difusión del carbono en el hierro.

I.2. Difusión del carbono en el hierro.

La difusión del carbono en el hierro sólo es posible en estado elemental. El carbono atómico que se genera en la atmósfera saturante, por acción catalizadora del Fe, es adsorbido por la superficie del acero y se difunde hacia el interior del metal. Si la saturación se lleva a cabo a la temperatura t_1 (figura 1), inferior a la reacción eutectoide, se forma una solución sólida del carbono en el hierro α .



Figura 1.- Esquema del diagrama de estado $Fe - Fe_3C$. La región rayada corresponde a las concentraciones recomendables de carbono en la superficie de la capa cementada: A, austenita; F, ferrita; P, perlita (ASM, 1981).

Después de alcanzar el límite de saturación del carbono en el hierro α (punto a figura 1), la superficie se cubre de cementita. A pesar de la gran movilidad difusiva del carbono, en el hierro α (Q = 80,26 kj/átomo.g, D₀ = 0.62 • 10⁻⁶ m/s) la carburización por debajo de A_1 no se realiza, puesto que

la ferrita disuelve muy poco carbono y la capa carburizada prácticamente consta sólo de una corteza muy delgada de cementita.

Por ello, la carburización se realiza a temperaturas superiores a A_3 (figura 1, temperatura t_2). En este caso el carbono se difunde en la red de hierro γ . Cuando la austenita alcanza el límite de saturación con carbono (determinado por la línea SE, en nuestro caso por el punto b), en la superficie se forman núcleos de cementita. El crecimiento de los núcleos de carburo a lo largo de la superficie transcurre con mayor velocidad que en el interior del metal, a consecuencia de lo cual en la superficie se forma una capa continua de carburo; a veces la cementita penetra hacia el interior en forma de cristales filiformes, bordeando los límites de los granos austeníticos.

La (figura 2) muestra la distribución de la concentración del carbono en el espesor de la capa difusiva después de la carburización en un carburante activo en tiempos distintos. El punto C_{max} corresponde a la máxima solubilidad del carbono en la austenita, determinada por la línea SE en el diagrama de equilibrio Fe-C. Por ejemplo, a la temperatura t_2 , C_{max} corresponde al punto B.



Figura 2.- Esquema que muestra la variación de la concentración de carbono en el espesor de la capa carburizada en función de la duración del proceso de saturación a 950°C (ASM, 1981).

Como la capa carburizada tiene una concentración variable de carbono, decreciendo de la superficie al centro de la pieza (figura 2), después de un enfriamiento lento, en la estructura de la capa carburizada pueden distinguirse (de la superficie hacia el centro) tres zonas (figura 3): la hipereutectoide 1, constituida por perlita y cementita secundaria que forman una red en el grano antiguo de austenita; la eutectoide 2, que consta, prácticamente, de perlita laminar, y la hipoeutectoide 3, de perlita y ferrita. La cantidad de ferrita en esta zona crece continuamente a medida que se aproxima al centro.



Figura 3.- Microestructura de la capa carburizada en el acero 1018 X200 (ASM, 1981).

Los resultados de la medición del coeficiente de difusión D, del carbono en la asutenita, siendo diferentes las concentraciones están representadas en la (figura 4). De dicha figura se puede observar que la movilidad difusiva del carbono depende de la composición de la austenita y que la adición de los elementos de aleación en el acero permiten aumentar o disminuir el coeficiente de difusión.



Figura 4.- Dependencia D = f (1/T) para la difusión de carbono en la austenita con djferente concentración de carbono (Lajtín, 1987)

Los elementos formadores de carburo (Si, W, Cr y otros) aumentan la energía de activación Q, (figura 5, a) y el factor preexponencial D_0 y disminuyen el coeficiente de difusión D (figura 5, b). La energía de activación aumenta, cuanto mayor es la fuerza de enlace entre el elemento y el carbono y cuanto menos elementos de aleación deforman la red de austenita.



Figura 5.- Influencia de los elementos de aleación en la energía de activación Q y en el coeficiente de difusión del carbono en la austenita a 1100°C (Lajtín, 1987).

Cabe mencionar que la adición de elementos de aleación en el acero no formadores de carburos Ni y Co incrementa el coeficiente efectivo de difusión del carbono en la austenita y disminuye la energía de activación (figura 5, a), siendo pequeña la variación de D_0 . Mientras que el silicio, a temperaturas relativamente bajas, (inferiores a los 1050°C), acelera la difusión del carbono, aumentando el coeficiente de difusión.

La fuerza de enlace de los elementos que no forman carburos con el carbono es menor que con el hierro, por este motivo ellos no pueden dificultar su difusión. Por otra parte, deforman la red cristalina de la austenita, elevando su energía interna.

Los elementos aleantes no influyen de igual modo en el coeficiente de difusión y en la concentración del carbono en la capa superficial. Por eso su influencia en el espesor de la capa depende de cuál de estos dos factores es predominante. Por ejemplo, el cromo y el volfranio hacen que el coeficiente de difusión se reduzca, elevando la concentración del carbono en la superficie c_{q} , lo que produce un incremento en la capa, mientras que el niquel, hace lo contrario al aumentarlo. Sin embargo, las cantidades de elementos aleantes que hay en los aceros para carburizar, tienen muy poca influencia en el espesor de la capa.

Las propiedades de la capa carburizada dependen en gran medida de la curva de distribución del carbono en el espesor de la capa (figura 6). La curva de distribución del carbono se suele caracterizar por la concentración del carbono en la superficie (C_{sup}), por la disminución del contenido de carbono $\Delta c_1 = S_{sup} - C (X_{ef}/3)$ a una distancia igual a 1/3 del espesor eficaz de la capa ($X_{ef}/3$) y por la presencia de una zona descarburizada en la superficie de la pieza.



Figura 6.- Distribución del carbono en el espesor de la capa carburizada (Lajtin, 1987).

Por lo tanto, para garantizar la óptima resistencia en su funcionamiento, en cuanto a las dimensiones y materiales adecuados, es necesario asignar valores determinados para C_{sm} , c_{l} y X_{cf} .

En la mayoría de los casos para obtener una elevada resistencia al desgaste, a la fractura frágil y a la fatiga por flexión, la concentración del carbono en la capa superficial debe estar comprendida dentro de los límites de 0,8 a 1,0%. Para elevar la resistencia a la fatiga de contacto el contenido de carbono puede ser aumentado hasta un 1,0 a 1,1%, (en aceros de baja aleación). Concentraciones más altas de carbono en la superficie empeoran las características mecánicas.

Por lo tanto, para obtener la curva requerida de distribución del carbono en el espesor de la capa C(x), es necesario elegir correctamente los parámetros tecnológicos de la carburización y mantenerlos con suficiente exactitud para obtener las características mecánicas óptimas.

I.3. Carburización Gaseosa.

De todos los procesos industriales que se aplican para generar capas carburizadas, la carburización gaseosa ocupa el primer lugar debido a que la técnica es más fácil de controlar y no es difícil obtener capas con las características requeridas. Con las nuevas restricciones ecológicas en todo el mundo, algunas otras técnicas, tales como la utilización de baños de cianuros, están siendo reemplazadas por otras técnicas no dañinas para el medio ambiente, como es la carburización gaseosa.

I.3.1. Variables de la Carburización (ASM, 1981).

El éxito del proceso en la carburización gaseosa depende del control estrecho de tres variables principales: composición de la atmósfera, temperatura y tiempo.

I.3.1.1. Composición de la atmósfera.

El potencial de carbono de la atmósfera del horno a una temperatura específica se define como el contenido de carbono del acero que está en equilibrio termodinámico con la atmósfera. Para que la carburización tenga lugar es necesario que el potencial de carbono de la atmósfera sea mayor que el potencial de carbono de las piezas a carburizar. La fuerza motriz para que suceda la carburización proviene de la diferencia entre el potencial de carbono de la atmósfera y el del acero.

La atmósfera generalmente empleada en el proceso de carburización está formada por un gas portador, habitualmente una atmósfera generada endotérmica, enriquecida por un agente carburizante, tal cómo el gas metano. Los constituyentes de esta atmósfera son CO, CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O y N_2 . El nitrógeno, por ser un gas neutro, interviene en la constitución de la atmósfera sólo como un diluyente. Las cantidades relativas de CO, CO_2 , H_2 y H_2O controlan la capacidad de la atmósfera. Ellos están relacionados por medio de la reacción reversible:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \dots (1)$$

La adición del carbono en la superficie del acero se realiza por una reacción, también reversible, tal como:

2 CO
$$\leftrightarrow$$
 C(en Fe) + CO_2 ... (2)
CO + $H_2 \leftrightarrow$ C (en Fe) + H_2O ... (3)

La constante de equilibrio de esta reacción Keq es igual a:

$$Keq = \frac{pco_2.ac}{p^2co}...(4)$$

donde:

 pco_2 y pco son las presiones parciales, respectivamente, para CO_2 y CO. ac es la actividad del carbono.

ac = 1 para la reacción (2).

El metano enriquece al gas portador por medio de la reacción:

```
CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2 \operatorname{CO} + 2 H_2 \dots (5)
CH_4 + H_2O \leftrightarrow \operatorname{CO} + 3 H_2 \dots (6)
```

que hace que se recuperen las concentraciones de CO y H_2 en las reacciones (2) y (3), dirigiendo la reacción hacia la derecha.

En la (figura 7) se observa el diagrama de equilibrio para la reacción (2), del cual se deduce que con el aumento de la temperatura la relación entre CO y CO_2 se desplaza en dirección del CO.

Como se puede observar de la ecuación de la reacción (2), en ella participa el carbono puro, cuya actividad es máxima e igual a la unidad.



Figura 7.- Diagrama de equilibrio para la reacción 2CO \Leftrightarrow C + CO_2 (Druga, et al, 1995)

Ya que la saturación del hierro (acero) con carbono se lleva a cabo en la región correspondiente a la zona γ , en la carburización se debe considerar como participante de reacción, la solución sólida de carbono en el hierro γ (austenita). Así, si el proceso transcurre en la zona de austenita Fe γ (C) en el sistema $Fe - Fe_3C$, la reacción toma la forma:

Fey + 2CO
$$\leftrightarrow$$
 Fey (C) + CO_2 ... (7)

La constante de equilibrio para este caso tendrá la forma:

$$\mathrm{Keq} = \frac{(\mathrm{pco}_2 \mathrm{ac})}{\mathrm{p}^2 \mathrm{co}} \dots (8)$$

donde:

ac es la actividad del carbono disuelto, que ya no es igual a la unidad.

Por lo tanto cuando la difusión se realiza en la región austenítica, las condiciones de equilibrio de la reacción de carburización (7), se determinan no sólo por la relación de las presiones parciales de los componentes que constituyen la atmósfera (CO, CO_2), sino también por la actividad del carbono ac de acuerdo a la ecuación (8).

Para determinar la actividad del carbono en la austenita se puede hacer uso de la siguiente ecuación:

$$\ln ac = lg\left(\frac{Nc}{1-5Nc} + 0.9N_{c}^{2}\right) + \frac{2105}{T} - 0.6735 \dots (9)$$

donde:

Nc es la fracción atómica del carbono; T es la temperatura en Kelvin.

De la (figura 8), se puede deducir que cuanto más carbono hay en la austenita y más baja es la temperatura, tanto mayor es el valor de ac. Cuando la línea de máxima solubilidad del carbono en la austenita alcanza la línea ES en el sistema $Fe - Fe_3C$, la magnitud ac=1; si ac>1, la cementita se desprende de la austenita. Los datos citados permiten, en las condiciones de equilibrio, determinar las relaciones entre la concentración del carbono en la austenita y la composición de la atmósfera.



Figura 8.- Dependencia entre la actividad ac, la temperatura y el contenido de carbono en la austenita (Edenhofer, et al, 1988).

La acción carburante de la atmósfera durante la carburización se estima por el potencial de carbono πc , el cual indica qué concentración de carbono puede ser alcanzada en la austenita, en la atmósfera dada, para una determinada temperatura. Así, el potencial de carbono es proporcional a su actividad ac = Keq πc .

Por otro lado, la capacidad de carburización de la atmósfera también se caracteriza por la intensidad de carburización. La intensidad de carburización es el coeficiente de transferencia de masa β (m/s). Sobre este coeficiente, la composición de la atmósfera carburante tiene una gran influencia, mientras que la temperatura ejerce un efecto relativamente pequeño.

La magnitud β en la mezcla CO-*CO*₂ no es grande (0.54m/s•10⁻⁹) pero aumenta considerablemente en el gas endotérmico (100-130m/s•10⁻⁹). Cabe destacar que entre el coeficiente β y el producto $pcopH_2$ existe una dependencia directa (Edenhofer, et al, 1988).

Además, los átomos de otros elementos diluidos en la austenita, también ejercen influencia sobre ac, debido al desarrollo de las interacciones interatómicas. Según (Lajtín, 1987), la influencia de aleantes de la austenita sobre la actividad del elemento disuelto (C), puede ser representada por la siguiente ecuación:

$$\ln \gamma_c^{\varepsilon^x} = \ln \gamma c + N_3 \varepsilon_c^3 + N_4 \varepsilon_c^4 + \dots N_n \varepsilon_c^n \dots (10)$$

donde:

 $\gamma_c^{e^x}$ es el coeficiente de actividad del elemento disuelto (carbono) debido a la influencia de los aleantes x₃, x₄ ..., x_n.

N₃, N_{4...}, N_n son las fracciones atómicas de los elementos aleantes;

 ε_c^x es el parámetro que refleja la interacción del elemento disuelto (carbono) con otros elementos disueltos en la austenita:

$$\varepsilon_{c}^{x} = (\partial \ln \gamma_{c}) / \partial N_{x} \dots (11)$$

Por ello, si los aceros de diversa composición se tratan en una atmósfera con una actividad determinada, el contenido de carbono en la superficie será desigual, ya que los elementos aleantes disueltos también influyen sobre la transferencia de masa (figura 9).



Figura 9.- Esquema de la influencia de los elementos de aleación en la actividad del carbono en la austenita ac: a, en el contenido de carbono C, siendo constante la actividad ac; b,en el valor de ac, siendo constante el contenido de carbono C4; 1, elementos de aleación que aumentan ac (Ni, Co, Si, N); 2, hierro puro-carbono; 3, elementos que disminuyen ac (Cr, Mn, W, Ti, V) (Lajtín, 1987).

En los aceros aleados con Ni, Si, Co, B que elevan ac (figura 9), el contenido de carbono será inferior (c_1) que en los aceros que contienen elementos formadores de carburos (Cr, Mo, W, Ti, V, etc.) y que disminuyen la actividad del carbono (c_3).

Por lo tanto, si es necesario obtener una concentración prefijada de carbono, los aceros aleados que contengan elementos que influyan de modo diferente en la actividad del carbono, deberan someterse al proceso de carburización en un ambiente con diferente actividad.

Por otro lado, el control del potencial de carbono durante la carburización se ajusta haciendo variar la relación del flujo del agente carburizante, mientras se mantiene constante el flujo de gas portador. Esto puede ser monitoreado midiendo:

- el contenido de agua por medio del punto de rocío,
- el contenido del dióxido de carbono por análisis de gas en el infrarrojo,
- el potencial de oxígeno usando un sensor de circonia.

I.3.1.2. Temperatura.

La máxima velocidad en que el carbón puede ser absorbido por el acero esta limitada por la velocidad de difusión del carbono en la austenita y ésta aumenta mucho con la temperatura. Así la velocidad de adición de carbono a 925°C es 40% mayor que la de 870°C. La primera es generalmente preferida para la carburización dado que da las velocidades más altas de absorción de carbono con un mínimo de deterioro del horno. Sin embargo, si se desean obtener capas delgadas y bien dimensionadas se eligen temperaturas más bajas.

La curva Acm del diagrama $Fe - Fe_3C$ da las concentraciones máximas de carbono que se pueden obtener en superficie (figura 10). Dado que para evitar tener un exceso de cementita a los límites de grano de la austenita, que sin duda fragiliza la estructura, se deben elegir temperaturas o mejores condiciones de carburización que produzcan un contenido de carbono en la superficie, próximo a la composición eutectoide. Esto se obtendría con temperaturas de carburización próximas a 725°C, pero en esas condiciones la difusión del carbono desde la superficie hacia el interior del acero a fin de obtener una capa de una cierta profundidad se hace tan lenta que el proceso resulta muy costoso.



Figura 10. Esquema de la curva Acm del diagrama $Fe - Fe_3C$ que indica las concentraciones máximas de carbono (ASM, 1981)

Por lo tanto, es común realizar la carburización en dos etapas. Durante la primera se establece un alto contenido de carbono en la superficie, mientras que en la segunda se corta el suministro del gas carburizante y se deja a la misma temperatura para que el exceso de carbono en la superficie difunda hacia el interior y se establezca la profundidad de capa necesaria, lo que depende del empleó que se dará a la pieza (Reti, et al, 1988).

I.3.1.3. Tiempo.

El efecto del tiempo y la temperatura sobre la profundidad total de la capa se muestra en la (figura 11), suponiendo que la austenita se encuentra saturada en la superficie. La (figura 12), muestra como disminuye el tiempo de carburización cuando se aumenta la temperatura, para la misma profundidad de capa.



Figura 11.- Capa total en función del tiempo de carburización para cuatro temperaturas diferentes (Liscic, et al, 1987).



Figura 12.- Efecto de la temperatura sobre el tiempo de carburización en un acero 8620, para una profundidad de capa de 1.5 mm (Liscic, et al, 1987).

A partir de las leyes de Fick, se dedujo una fórmula en función del tiempo y la temperatura, para una profundidad de capa en un proceso normal (Harris, 1943), que en unidades inglesas es:

$$P = \frac{31.6\sqrt{t}}{10^{(6700/T)}} \dots (12)$$

donde:

P es la profundidad de capa dada en pulgadas.

t es el tiempo en horas.

T es la temperatura en grados Rankine (Fahrenheit + 273).

En el sistema internacional:

$$P = (660)(e^{-8287/T})(t^{1/2})...(13)$$

donde:

P es la profundidad de capa en mm.

t es el tiempo en horas.

T es la temperatura en grados Kelvin (Celsius + 272).

Para una determinada temperatura de carburización la relación anterior se simplifica a :

$$P = K\sqrt{t} = [mm] \dots (14)$$

donde:

K = 0.625 a 925°C; K = 0.533 a 900°C y K = 0.457 a 870°C.

Asimismo, (Harris, 1943) dedujo un método para calcular el tiempo de carburización y el tiempo de difusión para producir una capa carburizada de profundidad dada y concentración de carbono preestablecido en superficie como:

Tiempo de carburización = tiempo total $\left[\frac{C-Ci}{Co-Ci}\right]^2$...(15)

y

Tiempo de difusión = Tiempo total - Tiempo de carburización.

donde:

tiempo total calculado en horas esta dado por: $P = k\sqrt{t}$ c es la concentración final deseada en la superficie c_i es la concentración de carbono constante en superficie c_a es la concentración inicial del carbono en el acero

1.4. Tratamiento térmico después de la carburización.

Las propiedades definitivas de las piezas carburizadas se obtienen como resultado del tratamiento térmico después de la carburización. Mediante este tratamiento se puede rectificar la estructura, afinar los granos del núcleo y de la capa carburizada (que aumentan inevitablemente durante la prolongada exposición al utilizar temperaturas elevadas), obtener una alta dureza en la capa carburizada y características mecánicas excelentes en el núcleo, eliminar en la capa carburizada la red de carburos, la cual puede surgir durante la saturación de esa capa con carbono hasta la concentración hipereutectoide.

Posteriormente al carburizado, los componentes pueden ser templados directamente por enfriamiento o pueden ser enfriados hasta temperatura ambiente y recalentados a la temperatura de austenitización y templados para que ocurra el endurecimiento. Cualquiera que sea el método utilizado, el resultado es un endurecimiento debido a la transformación de la austenita a martensita lo que va acompañado por una expansión de volumen (Howes, 1992), la cual puede ser calculada como:

Esto corresponde a una expansión lineal entre 1.37% y 1.53% debidas a las diferencias en el contenido de carbón. Si un componente es templado bajo condiciones de extracción uniforme de calor, la situación puede ser representada como se muestra en la (figura 13), la cual presenta una forma cilíndrica que ha sido carburizada y calentada a una temperatura por encima de la temperatura de austenitización y posteriormente templada.



Figura 13.- Distribución de temperaturas en aceros carburizados durante el templado (Howes, 1992)

Las líneas isocronas muestran como la superficie se enfría más rápido que el centro o núcleo de la sección, debido a la extracción de calor superficial por el medio de temple. Esta tendencia continúa a través del proceso de temple. La (figura 13) también muestra las líneas que representan el inicio de la transformación martensítica (Ts) y el fin de la transformación (Tf). Como se puede observar dichas temperaturas disminuyen cuando aumenta el contenido de carbono.

El resultado indica que la transformación de austenita a martensita inicia en la interface capa/núcleo con una expansión, conforme se forma la martensita. La superficie es el último material que se transforma y la expansión a martensita causa esfuerzos compresivos debido a que el núcleo ya ha sido transformado e impide y disminuye la tendencia para la expansión de la capa.

Si la temperatura final de transformación (Tf), está por debajo de la temperatura ambiente, se obtiene austenita retenida, la cual baja la dureza superficial y puede causar inestabilidad dimensional. Si las piezas se trabajan en servicio a muy bajas temperaturas, la austenita retenida puede transformarse en martensita, produciendo un incremento de volumen. Habitualmente se realiza un tratamiento subcero después del carburizado y templado, si la capa carburizada tiene cantidad excesiva de austenita retenida.

Por otro lado, aunque en la (figura 13) se suponen "condiciones de extracción uniforme del calor" a través de la superficie de la pieza, esto no sucede en la práctica y representa una de las mayores dificultades en los cálculos de la distorsión, ya que es muy complejo conocer como se realiza la extracción de calor en todas las partes de la superficie de las piezas templadas.

Por ello en la práctica se aplican unas cuantas variantes al tratamiento térmico, ya que en lugar de utilizar el templado común, se emplea el temple sin recalentamiento, es decir, con un enfriamiento previo de las piezas hasta unos 840 a 860°C directamente después de carburizar en el horno. Desafortunadamente este tratamiento no rectifica la estructura de la capa carburizada y del núcleo, por lo que no se debe utilizar en piezas que tengan de origen, un crecimiento de grano excesivo (ASM, 1991).

El temple que se efectúa directamente de la carburización en el horno es sencillo, rentable, asegura un conjunto elevado de propiedades mecánicas y el mínimo alabeo de las piezas. Además, si el tratamiento se produce en la misma línea de producción, se evita tanto la oxidación como la descarburización de la pieza.

Para disminuir la deformación de las piezas carburizadas también se emplea el temple escalonado en aceite caliente (160 a 180°C).

En muchos casos se utiliza el temple con recalentamiento a una temperatura superior a Ac_3 del núcleo, ya que al carburizar aceros aleados, el tratamiento térmico puede ser más complicado.

Después de templados los aceros de alta aleación (Cr a un 2 a 2,5% y Ni hasta un 3 a 5%), la capa carburizada retiene gran cantidad de austenita residual (hasta un 40 a 60%), la cual reduce la dureza y el límite de fatiga del acero.

Cabe mencionar que la austenita residual se puede reducir por medio de un tratamiento subcero (desde -100 hasta -120°C) después del temple.

Al finalizar la carburización, el tratamiento térmico a veces consta del temple doble y el revenido. El primer temple (o normalización) con calentamiento hasta 880 a 900°C por encima del punto Λc_3 (núcleo) está destinado a rectificar la estructura del núcleo. El segundo temple va acompañado de un calentamiento hasta 760 a 780°C con el fin de evitar el sobrecalentamiento de la capa carburizada, lo que le confiere una mayor dureza. La deficiencia de este tratamiento térmico reside en que su implementación a nivel industrial es muy compleja.

La operación final del tratamiento térmico de las piezas carburizadas es, en todos los casos, el revenido a 160°C, que hace que la martensita de temple en la capa superficial se convierta en martensita revenida, que elimina las tensiones y mejora las características mecánicas. Como resultado del tratamiento térmico la capa carburizada presenta una estructura martensítica de agujas equeñas y tramos aislados de austenita residual (15 a 20%) y una cantidad reducida de carburos en forma globular (figura 14).



Figura 14.- Microestructura de la capa carburizada después del temple; a, estructura normal. X300; b, red de cementítica gruesa. X500; c, gran cantidad de austenita residual . X500 (ASM, 1977).

En la microestructura de la capa carburizada templada es inadmisible la presencia de martensita de agujas gruesas, red de cementita (figura 14b), y concentraciones de carburos en exceso, debido a la transformación difusiva de la austenita por una velocidad insuficiente de enfriamiento y de una cantidad excesivamente grande (más de un 20 a 25%) de austenita residual (figura 14c).

I.5. Propiedades de la capa carburizada.

La dureza en la superficie de la capa carburizada debe estar dentro de los límites de 58 a 62 HRC y en el núcleo, 30 a 45 HRC. La distribución de la dureza en el espesor de la capa carburizada se puede observar en la (figura 15). El volumen específico de la capa carburizada y templada es mayor que el del núcleo, por lo cual en ella surgen tensiones de compresión (figura 16), que llegan de 300 a 400 MPa. Los mínimos esfuerzos de compresión a una profundidad de 0,1 a 0,15 mm (figura 16), se deben a la existencia en esta zona de un contenido elevado de austenita residual.



Figura 15 - Esquema de a) distribución del carbono y dureza y b) distribución del carbono en el espesor de la capa carburizada después del temple y el revenido a baja temperatura, (ASM, 1977).



Figura 16.- Diagrama de tensiones residuales en la capa carburizada del acero 1018 después del temple y el revenido a baja temperatura 180°C (ASM, 1977).

La mayoría de los elementos de máquinas (ejes, árbol de levas, etc.) funcionan experimentando flexiones y torsiones, cuando las tensiones máximas surgen en las capas superficiales, donde están los concentradores de esfuerzos. Para las cargas de signo variable, las grietas por fatiga surgen en la superficie bajo la influencia de los esfuerzos de tracción. Al formarse en la superficie esfuerzos residuales de compresión, éstos reducen los esfuerzos de tracción, debidos a la carga exterior, y por lo tanto se eleva el límite de fatiga. Esto se puede observar en la (figura 17), donde se da la representación esquemática del diagrama resultante de las tensiones obtenido durante la prueba de fatiga cuando existen esfuerzos residuales de compresión. El límite de fatiga durante la flexión del acero carburizado alcanza de 800 a 1000 MPa.



Figura 17.- Esquema del efecto ejercido por las tensiones residuales en las tensiones debidas a la carga exterior: 1, tensiones residuales; 2, tensiones producidas por la carga exterior; 3, tensiones resultantes (ASM, 1977).

Cabe mencionar que la presencia en la capa de una gran cantidad de austenita residual de volumen específico reducido, disminuye los esfuerzos residuales de compresión (figura 18a), o incluso en la capa endurecida surgen esfuerzos de tracción, lo cual reduce el límite de fatiga. El revenido a alta temperatura seguido del temple hace que disminuya la cantidad de austenita residual y que aumente, al mismo tiempo, la magnitud de los esfuerzos residuales de compresión (figura 18) en la capa carburizada.



Figura 18.- Diagramas de tensiones residuales en función del espesor de la capa carburizada, acero 1018 (ASM, 1977). a, carburización, temple y revenido a baja temperatura; b, carburización, revenido a alta temperatura, temple y revenido a baja temperatura; I, capa carburizada; II, núcleo

I.5.1. Espesor de la capa carburizada.

Frecuentemente durante la carburización no se controla el espesor total de la capa, sino el espesor efectivo. Como parámetro de base se emplea la microestructura o dureza (figura 15).

En la práctica, el espesor efectivo de la capa se determina de la siguiente manera: se toma como base la mitad de la zona hipoeutectoide, lo cual corresponde a $\sim 0.4\%$ de C (figura 15a), se evalua la aparición de los primeros tramos de ferrita, o bien se determina la dureza después del temple y revenido.

Cabe mencionar que este último parámetro que sirve de base, es el criterio de la calidad no sólo de la carburización, sino que también del tratamiento térmico posterior. Ya que la magnitud del espesor efectivo de la capa carburizada, siendo iguales las condiciones de saturación, depende de la templabilidad de la capa y, por consiguiente, de la composición del acero o, más exactamente, de la composición que tuvo la austenita antes del temple. Por ello, cuanto más alta es la templabilidad, tanto mayor es el espesor de la capa efectiva.

Por otro lado, el espesor efectivo de la capa carburizada es directamente proporcional a la velocidad de enfriamiento de la pieza, velocidad, que a su vez, se determina por la forma y las dimensiones de la pieza, así como por la intensidad de enfriamiento H, la cual depende en mayor grado de la circulación del líquido de temple (ASM, 1989).

Durante el temple en aceite con el aumento del grado de su circulación la intensidad de enfriamiento H puede variar de 0,2 a 0,3 (sin circulación) hasta 1,1 cuando la circulación es intensa. El enfriamiento en agua quieta tiene una intensidad 1.

II. DIFUSION.

La difusión es el desplazamiento de los átomos en el material cristalino a distancias que superan las medias interatómicas de la sustancia dada. Si los desplazamientos de los átomos no están vinculados con el cambio de la concentración en volúmenes aislados, entonces dicho proceso se denomina autodifusión. La autodifusión es el desplazamiento de los átomos en un metal puro.

Cuando la difusión va acompañada de un cambio de concentración, lo que tiene lugar en las aleaciones, así como durante los tratamientos termoquímicos, ésta recibe el nombre de heterodifusión.

La difusión en los metales se realiza por un proceso atómico, en el cual todo átomo efectúa cambios más o menos accidentales, es decir, una serie de saltos entre las diferentes posiciones de equilibrio en la red cristalina.

La noción de "difusión" no se aplica al movimiento de átomos aislados, sino al flujo macroscópico en la sustancia. Las traslaciones macroscópicas de la sustancia son la suma de un número enorme de pequeñas traslaciones de átomos aislados.

Por otro lado, la fuerza motriz de la difusión proviene del gradiente de potencial químico du/dx, el cual puede ser causado por distintos factores. Con base en los tratamientos termoquímicos el gradiente del potencial químico está vinculado por el gradiente de concentración dc/dx. Si dc/dx # 0, el movimiento térmico de los átomos se realiza hacia la igualación de las concentraciones.

En un sistema de dos o más componentes, la difusión ocurre siempre y cuando uno de los componentes sea soluble en el otro. Cualquier teoría atómica de la difusión debe comenzar con el estudio de esta última.

Para describir el proceso de difusión en un cuerpo cristalino (metal), se han planteado un gran número de posibles interpretaciones de los mecanismo involucrados en el proceso. A continuación se describirán los cuatro mecanismos principales (Cahn, 1965): * Mecanismo cíclico (de intercambio).

El mecanismo cíclico se realiza cuando unos cuantos átomos (tres o más) situados más o menos en círculo se mueven coordinadamente de modo que todo el conjunto de átomos gira una distancia interatómica (figura 19). Un caso particular del mecanismo cíclico es el de intercambio, en el que se produce el intercambio directo de sitios entre dos átomos vecinos. En estructuras cristalinas que presentan un empaquetamiento compacto (alta densidad atómica), dicho mecanismo es poco probable ya que causa una deformación notable en la red.



Figura 19.- Esquema de diferentes mecanismos de la difusión en los metales. 1, intercambio; 2, anular; 3, vacancia; 4 y 5, internodal (directo y por desalojamiento); 6, aglomeración (Cahn, 1965).

Mecanismo de aglomeración.

El mecanismo de aglomeración se lleva a cabo cuando en una fila del empaquetamiento de los átomos, más o menos denso, surge un átomo de más. Cada uno de los átomos de esta fila, incluso los apartados del átomo sobrante a unas diez distancias interatómicas, está desplazado a cierta distancia respecto a la posición de equilibrio en la red. La configuración de aglomeración puede trasladarse a lo largo de esta fila, ya que la distorsión se propaga a lo largo de una línea y la energía del desplazamiento atómico no es grande.

* Mecanismo de vacancia (difusión por huecos).

El mecanismo de vacancia se produce en toda red cristalina, sobre todo a temperaturas elevadas, como es el caso en la difusión. Las vacancias brindan la posibilidad de que la difusión se produzca por el intercambio entre un átomo y una vacancia (figura 19). El paso de los átomos a los sitios vacantes equivale a la traslación de lagunas en dirección contraria a la del movimiento de los átomos. El mecanismo de vacancia se realiza durante la autodifusión y la formación de soluciones sólidas de sustitución.

El mecanismo de vacancia por huecos se ve confirmado, de modo convincente, por el efecto Hartley-Kirkendall que fue descubierto en el experimento descrito a continuación.

Una muestra de cobre puro soldada a una de latón (70% Cu y 30% Zn), fue sometida a un tratamiento térmico a alta temperatura con el fin de asegurar la difusión mutua del Cu y Zn. Se puso de manifiesto que los átomos de Zn difunden a través de la superficie de la junta de las muestras con mayor rapidez que los átomos de Cu en dirección opuesta, al mismo tiempo la superficie de separación (marcas de alambre) entre el cobre y el latón se desplaza hacia adentro de la muestra de latón (en comparación con la posición inicial de esta superficie). En la superficie de separación por el lado del latón se forman poros. Esto se debe a que el flujo resultante de las vacancias desde el cobre al latón, da origen a la formación de planos atómicos excesivos por el lado de cobre de la superficie de contacto y hace desaparecer una cantidad determinada de planos por el lado de latón. La formación de los poros se debe a la condensación de vacancias sobrantes en el latón. Estas últimas surgen en aquel lado del par donde se encuentra el componente de mayor movilidad difusiva, y confluyen en el lado donde el componente tiene menor movilidad, ya que el flujo de las vacancias está dirigido en sentido opuesto al flujo de la sustancia (figura 20).

Además, dicho efecto nos muestra que la interdifusión en las aleaciones binarias, para el cual con anterioridad se daba un sólo coeficiente D, en realidad está constituido por dos clases de movimiento, el de los átomos A y el de los átomos de B.



Figura 20.- Efecto Hartley-Kirkendall. (A) cobre y (B) latón (Cahn, 1965).

Un análisis detallado realizado por Darken nos indica que:

$$D = XBDA + XADB ...(1)$$

donde:

 $X_{\ensuremath{\text{B}}}$ y $X_{\ensuremath{\text{A}}}$ son las fracciones molares de A y B en las aleaciones de interés.

DA es el coeficiente de difusión de B en A puro.

D_B es el coeficiente de difusión de A en B.



Figura 21.- Esquema de un acto elemental de difusión según el mecanismo internodal y energía potencial del cristal en función de la disposición del átomo difusor (Cahn, 1965).

En la (figura 22) se puede observar el esquema de desplazamiento del átomo según el mecanismo de vacancias. Al pasar de la posición a a la b el átomo 1 ha de "abrirse paso" entre los átomos 2 y 3. En la posición intermedia b' los átomos 2 y 3 están separados entre sí, así que aquí la red obtiene una energía elástica considerable. Por esta razón a la posición intermedia b' le corresponde un nivel de energía más alto que el de a y b (figura 22).



Figura 22.- Esquema de un acto elemental de difusión según el mecanismo de vacancias y energía potencial del cristal en función de la disposición del átomo difusor (Cahn, 1965).

El desplazamiento del átomo también está impedido por otros átomos, que se encuentran en los planos atómicos adyacentes por encima y por debajo del mostrado en la (figura 22).
La energía calorífica media de los átomos, E_a , es mucho menor que E_{max} . La energía necesaria para vencer la barrera de energía E_{max} , al pasar el átomo de una posición a otra en la red, se suele llamar energía de activación (o calor de difusión) y se designa con la letra Q. De este modo, para que se lleve a cabo la difusión hace falta una fluctuación de la energía.

Como el átomo recibe de sus vecinos energía excesiva debido al intercambio continuo de energía cinética, independientemente de los valores medios de la energía cinética de los átomos, en el metal siempre existe cierto número de átomos que poseen energía elevada o reducida. Algunos átomos que poseen una energía de $E_f > Q$, debida a la fluctuación, pueden superar la barrera de energía y dar un salto de una posición de equilibrio a otra.

La probabilidad de que el átomo dé saltos de una posición de equilibrio a otra, f_m , se determina por la frecuencia con la cual surgen las fluctuaciones que superan Q, el tiempo relativo durante el cual el átomo tiene la energía necesaria para vencer la barrera es proporcional a exp(-Q/RT).

El átomo puede, con igual probabilidad, pasar a cualesquiera de los lugares contiguos equivalentes z en la esfera de coordinación más próxima (z es el número de coordinación). En este caso la frecuencia total de saltos debidos a las fluctuaciones de energía, calculada por átomo, será igual a (Cahn, 1965):

$$f_m = cz exp - (Q/RT) ... (2)$$

donde:

 f_m es la frecuencia de oscilación de los átomos (~ 10 Hz); c es el factor de proporcionalidad, próximo a la unidad.

z es el número de coordinación.

Q es la energía de activación.

R es la constante del gas ideal (8.134 j/Kmol).

T es la temperatura absoluta (K).

Así pues, la magnitud f_m depende exponencialmente de la temperatura. Por ejemplo, a la temperatura ambiente el átomo de carbono que difunde en la red de hierro por los intersticios internodales, da un salto en 25s, mientras que a 1545°C, 2·10¹¹ saltos por 1s.

Cabe mencionar que al aumentar la temperatura las oscilaciones de las partículas en los nodos de la red se intensifican, obteniendo una energía mayor que sobrepasa la energía media del movimiento térmico y que es suficiente para que éstas puedan abandonar su lugar,en la red y pasar a otro.

Al examinar la difusión según el mecanismo de vacancias suponíamos que en la red ya había una vacancia. No obstante, en el caso general también se debe gastar una energía igual a Q' en la formación de la vacancia. Entonces, la energía de activación se compone de la energía de la migración Q" y de la energía de formación de vacancias Q' (Q = Q' + Q"), en tanto que la probabilidad de los saltos tendrá la forma:

 $f = cz \exp(-Q'/RT) \exp(-Q''/RT) \dots (3)$

A causa de esto la energía de activación en la difusión según el mecanismo de vacancias, es superior a la del mecanismo internodal, en cambio la movilidad difusiva de los átomos es menor.

La difusión en los metales policristalinos transcurre con más facilidad que en los monocristales. Esto está vinculado con el hecho de que la difusión es un proceso acondicionado estructuralmente y en gran medida se determina por la presencia de defectos en la estructura cristalina de los metales.

II.1. Leyes fundamentales de la difusión.

La descripción matemática de la difusión está basada en las suposiciones expresadas en el año 1855 por Fick y confirmadas reiteradamente en forma experimental (Crank, 1975).

Fick escribió las ecuaciones principales de la difusión, considerando la penetración de la sustancia que difunde en la matriz de una manera análoga a la conducción de calor.

II.1.1. Primera ley de Fick.

La primera ley de Fick, obtenida para la difusión estacionaria, cuando la concentración del elemento que difunde no depende del tiempo, tiene la forma:

$$J = -D\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\dots(4)$$

donde: J es el flujo D es la constante de difusión (δc/δx) es el gradiente de concentración

Esta ley demuestra que el flujo de la sustancia durante la difusión estacionaria es proporcional al gradiente de concentración y está dirigido hacia la disminución de la concentración.

En la (figura 23), se ilustra al sistema de difusión más sencillo posible. En esta gráfica el flujo de las especies que difunden Jx se considera positivo de izquierda a derecha porque se desplazan de una concentración elevada C_s a otra menor C_x . en una distancia x bajo condiciones de estado estacionario. El flujo está definido como la proporción de material que pasa por un área unidad normal al flujo (éste es un vector) por unidad de tiempo. En este caso las concentraciones C_x y C_s son constantes, también lo es dc/dx, y puesto que $C_s > C_x$, el gradiente de concentración es negativo de izquierda a derecha.

De la figura se puede observar que la cantidad de material que pasa a través de la placa aumenta al incrementarse el área A y el gradiente dc/dx.

En forma más general el flujo no es proporcional al gradiente de concentración, sino al potencial químico. Sin embargo, para calcular en la práctica los tratamientos termoquímicos se emplea el gradiente de concentración.



Figura 23.- Difusión en condiciones de estado estacionario (Crank, 1975).

El coeficiente de proporcionalidad D se denomina constante de difusión o coeficiente de difusión y caracteriza la velocidad de difusión.

En el sistema internacional de unidades la unidad de medición de la constante de difusión es:

$$\begin{bmatrix} D \end{bmatrix} = \frac{\begin{bmatrix} J \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \partial c \\ \partial x \end{bmatrix}} = \begin{bmatrix} m^2 / s \end{bmatrix} \dots (5)$$

El depende de la temperatura y de la energía de activación según la relación:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \dots (6)$$

donde:

D es la constante de difusión.

Q es la energía de activación.

R es la constante del gas ideal (8.134 J/Kmol).

T es la temperatura absoluta (K).

 D_0 es una constante para un sistema de difusión dado (tabla 1).

Par de difusión	Q (cal/mol)	$D_0 (\mathrm{cm}^2/\mathrm{s})$
C en hierro CCC	32,900	0.23
C.en hierro CC		.0.011
N.en.hierro.CCC	34,600	0.0034
N en hierro CC	18 300	0 0063

Tabla 1.- Valores de la energía de activación Q y constante de difusión D_0 para un sistema de difusión específico, (CCC indica que tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras y CC una estructura cúbica centrada en el cuerpo) (ASM, 1991).

Como se puede observar de la ecuación (6), cuando se incrementa la temperatura de un material, el coeficiente de difusión y la densidad de flujo de átomos también se incrementan, ya que la energía térmica proporcionada a los átomos les permite superar la barrera de energía de activación y poder desplazarse fácilmente a otros sitios de la red.

II.1.2. Defectos estructurales.

La difusión en los metales policristalinos transcurre con más facilidad que en los monocristales. Esto está vinculado con el hecho de que la difusión es un proceso acondicionado estructuralmente y en gran medida se determina por la presencia de defectos en la estructura cristalina de los metales.

Por ello, todos los defectos estructurales como vacancias, límites intergranulares y sublímites, la superficie exterior, dislocaciones, etc., influyen en la movilidad difusiva de los átomos.

Durante los tratamientos termoquímicos se realiza tanto la difusión volumétrica (en el interior de cada uno de los granos), la cual hace el aporte principal en el flujo difusivo, como la difusión en los límites intergranulares, en la que se desarrolla una mayor velocidad,

Este fenómeno se debe a que los límites de ángulos múltiples, sea cual fuere su modelo físico, contienen una concentración elevada de vacancias (huecos) y aperiodicidades en la disposición atómica, lo cual aumenta la probabilidad de transiciones de los átomos y disminuye la energía de activación de la difusión. Cabe mencionar que la influencia de las fronteras intergranulares es particularmente considerable a bajas temperaturas de difusión. En estas condiciones se reduce no sólo Q, sino también D_0 . Cuando se utilizan altas temperaturas (0,85 - 0.95 T_{fis}) el papel que las fronteras desempeñan en el flujo difusivo es relativamente bajo.

Asimismo, la desorientación mutua de los granos y su tamaño, tienen una gran influencia en la velocidad de difusión, ya que cuanto más fino es el grano, mayor será la extensión de las fronteras y la difusión transcurrirá con mayor velocidad.

Como los límites de grano son, aparentemente, los principales suministradores de vacancias en los metales, un grano fino aumentara el número de vacancias y facilitará la difusión de los elementos de sustitución a través del volumen del grano.

Una influencia análoga se presenta en la irradiación con partículas pesadas de gran energía (neutrones, protones, etc.). En donde la succión del elemento que se difunde por los límites intergranulares en el volumen de los granos (el llamado flujo lateral), se realiza según el mecanismo de difusión volumétrica, mientras que los elementos de sustitución son aspirados a lo largo de las dislocaciones.

Es importante mencionar que la velocidad de difusión por los límites de grano puede modificarse considerablemente al contar con la presencia de elementos de aleación, ya que al modificar la composición de la solución sólida en las uniones intercristalinas, se puede acelerar o hacer más lenta la difusión intercristalina.

II.1.3. Segunda ley de Fick.

Si la concentración cambia con el tiempo, entonces se emplea una ecuación de difusión, que refleja la variación de la concentración por la unidad de tiempo en un punto determinado de la zona difusiva:

 $\delta c(\mathbf{x}, \tau) / \delta \tau = \delta / \delta \mathbf{x} (D \ \delta c / \delta \mathbf{x}) \dots (7)$

Suponiendo que la constante de difusión depende en un grado insignificante de la concentración, lo cual se suele hacer en los cálculos prácticos, la ecuación de difusión se puede presentar en la forma (Crank, 1975):

$$\frac{\partial c(x,\tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots (8)$$

La segunda ley de Fick es una ecuación en derivadas parciales, para la solución unívoca de la cual es indispensable prefijar las condiciones iniciales de frontera a las que deben satisfacer la concentración del elemento difusor.

Estas condiciones se determinan por un aspecto concreto de la pieza y el tratamiento termoquímico. La distribución inicial de la concentración del elemento difusor en la capa, puede ser arbitraria. Por lo general, se supone igual a cero: c(x,0) = 0.

Las condiciones de frontera (en la frontera medio saturante/matriz) se determinan en función del mecanismo del tratamiento termoquímico aceptado apriori.

Las condiciones de frontera de primer género:

$$c(0, \tau) = c^{\circ}(\tau) \dots (9)$$

significan, desde el punto de vista físico, que en el proceso dado de tratamiento termoquímico la concentración del elemento difusor en la superficie de la pieza $c(0,\tau)$ en un tiempo despreciablemente pequeño, se hace igual a la concentración equilibrada con el medio ambiente, en tanto que $c^{\circ}(\tau)$, es el potencial del ambiente saturante. Con esta condición de frontera el factor cinético se desprecia y se supone que el proceso se limita totalmente a la etapa de difusión.

La condición de frontera de primer género es ampliamente usada en los cálculos prácticos de los procesos de tratamientos termoquímicos por la sencillez con que se obtiene la solución de la ecuación de difusión.

Si en la superficie se mantiene una concentración constante del elemento difusor c $(0,\tau) = c^{\circ}(\tau) =$ cte., produciéndose la difusión en un espacio semiinfinito (semejante admisión es aceptable, si el espesor de la capa de difusión es mucho menor que el radio o la mitad del espesor de la pieza a trabajar). La segunda condición de frontera en tal caso tiene, la forma: $\delta c (1,\tau)/x = 0$, ésto significa que la frontera está a la profundidad I, donde el flujo de átomos de la sustancia difusora es, prácticamente, igual a cero durante todo el proceso; la solución de la ecuación 8 tiene la forma:

$$c(x,\tau) = c^{\circ}(\tau) \left[1 - erf(x/2\sqrt{D\tau}) \right] \dots (10)$$

donde:

 $c(x,\tau)$ es la concentración del elemento difusor a la distancia x de la superficie en el tiempo τ .

 $c^{\circ}(\tau)$ es la concentración del elemento difusor en la superficie durante el proceso;

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{z} \exp(-x^{2}) dx \dots (11)$$

Función de error de Gauss.

Esta función se encuentra tabulada. La (tabla 2) da unos cuantos valores de la función de error para algunos valores correspondientes del argumento x.

Y	fer(y)
٥	.0
02	0.2227
0.4	0.42839
0.477	0.50006
0.6	0.60386
0.8	0.74210
10	0.84270
1.4	0.95229
20	0.99532
3.0	0 99998

Tabla 2.- Valores de la función de error (Cahn, 1965).

Haciendo uso de la ecuación (11) es posible evaluar cuantitativamente la información en otra gráfica (figura 24), teniendo a 1erf(z) en función de z. La importancia de esta curva reside en la interrelación mostrada del tiempo, distancia, difusividad y concentración durante la difusión.



Figura 24.- Uso de la función gausiana de error para la difusión (Cahn, 1965).

Por otro lado, la variación de la concentración del elemento difusor según el espesor, como una función del tiempo, es obtenida basándose en la fórmula (9), lo que se muestra en la (figura 25).





La condición de frontera de segundo género es la siguiente:

donde:

 $J(\tau)$ es el flujo del elemento difusor a través de la frontera gas-metal.

En esta condición, el valor del flujo determina el paso del medio activo a través de la superficie hacia dentro del metal. La condición de frontera de segundo género, en la cual el flujo desempeña el papel de una función del tiempo, se aprovecha rara vez en los cálculos prácticos de la distribución de la concentración, por ello durante el tratamiento termoquímico es difícil evaluar experimentalmente la cinética de variación del flujo.

La condición de frontera de tercer género es:

- D
$$\delta c (0,\tau)/x = \beta [c^{\circ}(\tau) - c(0,\tau)] \dots (13)$$

donde:

 β es el coeficiente de transferencia de masa.

Esta condición determina el flujo del elemento difusor a través de la superficie de separación metal-ambiente saturante, pero lo supone proporcional a la diferencia de la concentración superficial $c(0,\tau)$ y equilibrado con el medio circundante $c^{\circ}(\tau)$.

El coeficiente cinético β , que determina la velocidad de la transferencia de masa, en general depende de un gran número de factores como, por ejemplo, la temperatura, la composición del material a tratar y del ambiente saturante, la velocidad de flujo del medio activo, etc. Comúnmente el coeficiente de transferencia de masa tiene una dimensión de [m/s].

Las condiciones de frontera de tercer género describen de modo más fidedigno el proceso real de transferencia de masa durante el tratamiento termoquímico, complicando al mismo tiempo la solución de la ecuación de difusión. Las soluciones analíticas de que se dispone, son obtenidas principalmente para una temperatura y actividad constantes del medio saturante. La (figura 26) muestra la cinética con que varía la distribución de la concentración del elemento difundidor según el espesor de la capa, al solucionar la ecuación de difusión con las condiciones de frontera de tercer género.



Figura 26.- Cinética de la saturación por difusión con las condiciones de frontera de tercer género (Crank, 1975).

De hecho, la condición de frontera es la ecuación de transferencia de masa, que relaciona la concentración del elemento difusor en la superficie de la pieza durante el proceso de tratamiento termoquímico con su concentración equilibrada en el medio saturante. Dado que la concentración equilibrada c°(τ) es proporcional a la actividad o al potencial del medio saturante, entonces en la ecuación de transferencia de masa ecuación (13) se puede operar, con las actividades o los potenciales que son características termodinámicas de la atmósfera saturante, en vez de las concentraciones.

El coeficiente de transferencia de masa β , es una de las variables más importantes, ya que que determina la velocidad del desarrollo en el proceso de carburización (Edenhofer, et al, 1988).

Si $\beta >> D$, además de la ecuación (13) se deduce que c(0, τ) ~ c° (τ), entonces, la etapa de limitación del tratamiento termoquímico es la difusión y la ecuación de ésta se puede solucionar con las condiciones de frontera de primer género (10).

Si $\beta \ll D$, entonces $\delta c(0,\tau)/\delta x/x=0$, la etapa de limitación del tratamiento termoquímico es la transferencia de la masa hacia la superficie y la zona difusiva va formándose con extrema lentitud.

La característica principal de la capacidad saturante de la atmósfera durante el proceso, es su actividad o potencial. Estos últimos se caracterizan por el valor de la concentración del elemento difundidor

establecida en la superficie del metal al equilibrarse con la atmósfera. Lo dicho se refiere de igual modo a los medios líquidos, sólidos y gaseosos, los cuales se utilizan en el tratamiento termoquímico.

La actividad de la atmósfera depende de su composición, temperatura y presión en el espacio útil del horno, determinándose por la termodinámica de la interacción entre las atmósferas saturantes y el acero. La base de estos cálculos prácticos para determinar la actividad de la atmósfera saturante, es el análisis termodinámico de esta interacción. Apoyándose en este análisis, se han confeccionado diagramas de equilibrio termodinámico del acero al carbono con las atmósferas controladas, que son utilizadas al elegir los regímenes de carburización.

Como resultado de la descripción termodinámica de los procesos que se desarrollan en un medio activo se cumple la tarea de formalizar la relación entre los parámetros tecnológicos de entrada en el proceso (composición del medio, temperatura, presión) y la actividad (potencial) de la atmósfera.

Pero no siempre se puede lograr por medio del cálculo unívoco entre los parámetros tecnológicos del proceso y la actividad del medio. Esto es particularmente difícil al tratar aceros aleados, cuando la solubilidad del elemento difundidor en el acero cambia en función de la composición química de éste. La misión de formalización se dificulta, asimismo al presenciar en la atmósfera dos o más elementos difusores activos, por ejemplo, durante la nitrocarburización.

Al reunir las descripciones formalizadas de los procesos que transcurren en fase gaseosa, de transferencia de masa y difusión, se obtienen dependencias calculadas que permiten vincular los parámetros tecnológicos del proceso con la distribución de la concentración del elemento difusor por el espesor del recubrimiento. No obstante, al formarse una capa difusiva polifásica, que se produce, por ejemplo, con la nitruración, el problema llega a ser sensiblemente no lineal, ya que al surgir una nueva fase los parámetros del proceso cambian bruscamente.

III. DESARROLLO.

Debido a que los procesos de carburización se caracterizan por un gran número de parámetros fisicoquímicos correlacionados, muchos de los cuales son, prácticamente, imposibles de medir y controlar durante los procesos tecnológicos, es necesario obtener relaciones cuantitativas exactas entre las variables del proceso con el fin de pronosticar los regímenes tecnológicos óptimos, con la creación de sistemas automáticos de control de los procesos.

La amplia aplicación de las microcomputadoras junto con sus nuevas capacidades ha acrecentado el interés por los métodos computacionales, por ejemplo, la simulación matemática de los procesos industriales. Este interés se debe a la posibilidad de construir un modelo, basado en las regularidades fisicoquímicas o estadísticas, el cual represente el proceso con suficiente grado de exactitud y que permita estudiar la cinética del proceso.

III.1. Simulación matemática.

La difusión del carbono en la austenita, expresada por medio de las leyes de Fick de la difusión sufre el efecto combinado del tiempo, la temperatura y la concentración de carbono, tanto en la atmósfera como en el acero.

La primera ley de Fick establece que el flujo de sustancia que difunde perpendicularmente a un plano de área unitaria es proporcional al gradiente local, perpendicular al plano. La constante de proporcionalidad es el coeficiente de difusión D, expresado en unidades de distancia/tiempo. La segunda ley de Fick provee el balance del material que entra y que sale de un volumen elemental del sistema. El flujo de carbono que entra y el que sale de este volumen elemental es igual a la acumulación de carbono dentro del volumen.

Combinando las dos leyes se obtiene una ecuación diferencial parcial que describe el proceso de difusión, dicha expresión se debe a (Tibbetts, 1980) y resume los datos experimentales:

D=0.47exp[-1.6C-(37000-660° C)/RT] ... (1)

donde:

D es el coeficiente de difusión en hierro $\gamma(cm^2/s)$

C es el porcentaje en peso de carbono.

R es la constante del gas ideal (8.134 J/kmol).

T es la temperatura absoluta en grados Kelvin.

Para calcular el gradiente de concentración del carbono se estableció que éste elemento fluye hacia el interior de la pieza debido a la diferencia de potencial de carbono de la atmósfera (Cp) y a la concentración en la superficie (Co) (Stickels,1991), así la condición límite es la siguiente:

 $J = \beta \rho (Cp - Co) \dots (2)$

donde:

J es el flujo de carbono.

 β es el coeficiente de transferencia de masa (tiene que ser deducido a partir de ensayos experimentales).

ρ es la densidad.

Cp es el potencial de carbono de la atmósfera.

Co es el contenido de carbono en la superficie.

Cabe mencionar que los valores de β utilizados pueden variar dependiendo del grado de circulación de la atmósfera dentro del horno (Grosch, et al 1994), por ello se manejaron dos valores definidos:

 β es igual a 1.25E-5 cm/s, para atmósferas con gases endotérmicos. β es igual a 2.50E-5 cm/s, para atmósferas obtenidas de alcoholes.

Como la presencia de los elementos de aleación en los aceros modifica el diagrama Fe-Fe₃C, ya sea incrementando o disminuyendo la región austenítica, su influencia se determinó por la siguiente ecuación (Hirschheimer, 1995):

log Cc/C = 0.013[aSi+16N+16Ni+(3Cr+4V+Mn+Mo+Al)] ... (3)

donde:

Cc es el contenido de carbón equivalente en el sistema binario Fe-Fe₃C. C es el contenido de carbón en el sistema complejo Fe-C-Mn-Si-etc. Cuando la relación Cc/C es menor a 1, se puede afirmar que el acero se carburizará fácilmente, ya que para completar la región austenítica se necesitan pequeñas cantidades de carbono.

Por otro lado, para calcular el campo de temperaturas, se resolvieron las ecuaciones básicas de la conducción térmica, que se muestran a continuación:

En coordenadas cartesianas:

$$\rho C p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q} \quad \dots \quad (4)$$

En coordenas cilíndricas:

$$\rho C p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(k \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q} \quad \dots \quad (5)$$

donde:

T es la temperatura k es la conductividad térmica q es el calor generado por unidad de volumen (energía de transformación). Cp es el calor específico ρ es la densidad del material

Debido a que el coeficiente de difusión y la difusividad térmica:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C p} \dots (6)$$

dependen de la variable dependiente (concentración y temperatura respectivamente) (Shewmon, 1989 y Tibbets, 1980), las ecuaciones no pueden resolverse analíticamente y un método numérico (diferencias finitas) se empleó para aproximarlas.

Para el caso de una superficie plana, el balance energético diferencial fue el siguiente:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \dots (7)$$

En el caso de la conducción térmica en coordenadas cilíndricas, se utilizó una formulación explícita del método de diferencias finitas (Sellars, et al, 1981).

Dicho método requiere que la pieza a ser estudiada se divida en un número dado de elementos de igual volumen y como primera aproximación, se considera que el calor y el carbono sólo se difundirán a lo largo de la dirección radial, lo cual reduce los tiempos de cálculo, así de la ecuación de la (5) se tiene lo siguiente:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T}{\partial r} \right] \dots$$
(8)

Ambas suposiciones conducen a la construcción de una serie de elementos anulares en los cuales su dimensión radial o incremento (dr) disminuye cuando se aproximan a la superficie. Para ello, el incremento entre iteraciones (dt) utilizado fue muy pequeño, con el fin de evitar que tanto los gradientes térmicos como de concentración penetran más allá de un sólo elemento por iteración, lo que conduce a un criterio de estabilidad, que para el caso de conducción, esta dado por (Sellars; et al, 1981):

$$t \leq \frac{r^2 \rho C p}{8 k n^2} \dots (9)$$

donde: n es el número en el que el radio de la pieza fue dividido.

Por otro lado, los valores de ρ , Cp y K se estimaron por el contenido relativo de fases presentes y la temperatura, utilizando la expresión siguiente (Chen, et al, 1996):

$$C_{p} = \sum_{i=1}^{6} Vi \Big(C_{o,i} + C_{i,i}T + C_{2,i}T^{2} + C_{3,i}T^{3} \Big) \dots (10)$$

donde:

Vi es el volumen de la fracción de la fase i (austenita i=1, ferrita i=2, perlita i=3, bainita i=4, martensita i=5, cementita i=6).

Como la densidad ρ , también se estima en función del contenido de carbono. A la expresión anterior se le agrega un término, Δp , que es dependiente del contenido de carbono (c, en porcentaje en peso):

$$\Delta p = \sum_{i=1}^{6} Vi \Delta pi = \sum_{i=1}^{6} Vi \bullet c \Big(C_{o,i} + C_{1,i}T + C_{2,i}T^2 + C_{3,i}T^3 \Big) \dots (11)$$

Debido a que las propiedades térmicas del acero y el coeficiente de transferencia de calor por convección entre el acero y el medio de temple son función de la temperatura, ya determinada la temperatura dentro del acero carburizado en función de la posición y el tiempo, se utilizó un balance de calor en ambas superficies, para modelar el calor transferido por convección entre el fluido de temple y el acero.

Este balance de calor está dado por la siguiente ecuación (Chen, et al, 1996):

$$h(T-T\infty) + k \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \dots (12)$$

donde:

h es el coeficiente de transferencia de calor por convección.
T∞ es la temperatura del medio de temple.
T es la temperatura de la superficie del acero.
k es la conductividad térmica.
δT/δx es el gradiente de temperatura en la superficie del acero.

o nox es el gradiente de temperatura en la superiicle del acero.

En la ecuación anterior T se consideró constante y todas las demás variables en función de la temperatura y por lo tanto del tiempo.

Además, como las condiciones límites de la superficie y de transferencia de calor esta en función de la temperatura de la superficie. Los valores de transferencia de calor son extrapolados de mediciones en termocuplas para aceros inoxidables (Ouchterlony, et al, 1972).

Así, el perfil de concentración del carbono es calculado primero, y una vez que la carburización se lleva a cabo, se supone que la pieza es introducida al medio de temple. Para calcular las transformaciones de fase, que tienen lugar durante los ciclos del tratamiento térmico, se utilizaron los diagramas TTT (temperatura, tiempo, transformación) y CCT (Transformación por enfriamiento continuo) (Boyer, 1977 y Atkins, 1980), ya que éstos permiten evaluar la cantidad de fases presentes como una función del tiempo para cualquier curva de enfriamiento (Avrami, 1941).

Por lo tanto para evaluar el volumen de la fracción Vi de ferrita (V2, perlita (V3), y bainita (V4) se utilizó la expresión de (Avrami, 1941):

$$Vi = 1 - \exp(-b_i t^{ni}) \dots (13)$$

donde:

Vi es el volumen de la fracción t es el tiempo bi es la temperatura ni es el contendio de carbón (% en peso). bi y ni se calcularon mediante los diagramas TTT, excepto para la ferrita en la cual se asume que n2=1

Como las curvas de enfriamiento son aproximadamente similares a una escalera y la longitud del escalón nos da la condición de igualdad en cada paso, con base en la siguiente figura, se calcularon las transformaciones de fase isotérmicamente para cada etapa.



Figura 27.- Aproximación de la curva de enfriamiento exponencial, para evaluar la cinética de transformación (Avrami, 1941).

Para calcular el incremento del volumen de fracción transformado Vi(t) para Vi(t+ Δ t) se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$Vi(t) = \frac{Vi(t)}{\left(V1(t) + Vi(t)\right) \bullet Vm} \dots (14)$$

donde:

Vi(t) es la fracción del volumen estimado. Vm es la cantidad de ferrita transformada

cuando: 0≤Vi(t)≤1

$$t = \left(\frac{-\ln(1-Vi(t))}{bi}\right)^{\frac{1}{mi}} \dots (15)$$

donde:

t es el tiempo estimado en la transformación previa del volumen de fraccion.

Substituyendo en la ecuación (13) el incremento de volumen:

$$Vi(t + \Delta t) = 1 - exp(-bi(t + \Delta t)^{ni}) \dots (16)$$

Se tiene que:

$$Vi(t + \Delta t) = Vi(t + \Delta t)(V1(t) + Vi(t)) \bullet Vm \dots (17)$$

donde:

V1(t) es el volumen de fracción de la austenita.en el tiempo t.

Para calcular el volumen de fracción de la martensita se utilizó la relación de (Koistinen, et al, 1959):

$$V_s = (1-V_2-V_3-V_4-V_6)(1-exp(-0.011(M_s-T))) \dots (18)$$

donde:

Vs es el volumen de fracción de la martensita.

Ms es la temperatura de comienzo de la formación de martensita T<Ms.

La temperatura Ms se obtuvo de los datos publicados por (Andrews, 1965 y Steven, et al, 1956).

Finalmente la austenita retenida se obtuvo de la siguiente forma:

Como los esfuerzos residuales se originan por el cambio de densidad, en el que se incluyen las transformaciones de fase por expansión en los tratamientos térmicos, es necesario introducir la influencia que tienen los esfuerzos en el proceso de endurecimiento respecto a las transformaciones de fase.

Así, la deformación (ɛo) debida a los cambios de densidad es la siguiente:

$$\varepsilon o(x,t) = \left(\frac{\rho o(x)}{\rho(x,t)} - 1\right) / 3 \dots (20)$$

donde:

x es la profundidad en la superficíe de una placa.

 ρ o(x) es la densidad antes de iniciar el temple, en el rango de la temperatura austenítica.

p(x,t) es la densidad en el tiempo t calculado por las ecuaciones 10 y 11.

Cabe mencionar que los esfuerzos antes de iniciar el temple se consideraron nulos.

Para la deformación total ε se obtuvo lo siguiente:

$$\varepsilon = \varepsilon o(x) + \varepsilon el(x) + \varepsilon p1(x) = \frac{\overline{\varepsilon oE} + \overline{\varepsilon p1E}}{\overline{E}} \dots (21)$$

donde:

$$\overline{\varepsilon oE} = \int_{o}^{b} \varepsilon oEdx$$

Por lo tanto:

$$\overline{\varepsilon p 1 E} = \int_{o}^{b} \varepsilon p 1 E dx \dots (22)$$

$$\overline{E} = \int_{o}^{b} E dx$$

donde: ϵ e1 es el componente elástico ϵ p1 es el esfuerzo plástico b es el espesor de la placa E es el módulo de Young.

Considerando que no existen fuerzas externas, la condición de equilibrio esta dada por:

$$\overline{\varepsilon e l E} = \int_{o}^{b} \varepsilon e l E dx = o \dots (23)$$

Para calcular los esfuerzos y la deformación se utilzó el método de soluciones elásticas sucesivas (Mendelson, 1968), en donde el flujo plástico es determinado en forma inversa al efecto Bauschinger.

En cuanto al esfuerzo de fluencia y al endurecimiento por deformación (H) los datos correspondientes se obtuvieron de tablas (ASM, 1990).

IV. DISCUSION DE RESULTADOS.

La evolución de los perfiles carburizados para predecir los tiempos de carburización y difusión se obtuvieron en función del potencial de carbono y de la temperatura.

La figura 28, muestra la evolución del perfil del carbono graficado como una función del tiempo para un acero 1018, calentado a 950°C, con tiempos que van de 1 a 40 horas y un potencial de carbono del 1.2%, en una superficie plana y con isocronas de concentración a la distancia x.



Isocronas de concentración a la distancia x



En la figura 29 se observa la profundidad máxima esperada para dicho proceso en el rango de 1 < x < 40 hrs. con un incremento de 2 hrs.





Figura 29. Profundidad máxima esperada respecto al tiempo del proceso.

Para el caso de la difusión del carbono en una superficie cilíndrica, se efectuó la simulación tomando en cuenta distintos radios de curvatura (1, 3, 5, 10 y 15 mm), para ello se determinó la concentración de carbono, a una distancia r del centro en un tiempo determinado t:

C(r,t)=C0 + ((1-2a)*) $\Sigma,n=1,20, (exp(-D*(\alpha_n)^2 *))$ $3600*t)*J0(r*\alpha_n) / \alpha_n *$ $J1(a*\alpha_n)) * (CS-CO) ... (1)$

De ésta solución particular se obtuvieron las raices para graficar la matriz:

$$M_{i,j} = C(r_i, t_j) \dots (2)$$

Como en ella aparecen los términos J_0 y J_1 , relacionados con las funciones de Bessel, cuya fórmula está dada por:

$$Jn(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \cdot \Gamma(n+k+1)} \cdot \left(\frac{x}{2}\right)^{n+2\cdot k} \dots (3)$$

Resolviendo para Jo y J1:

$$J0(x)=1 - x^{2}/2*(1!)^{2} + x^{4}/2^{4}*(2!)^{2} - x^{6}/2^{6}*(3!)^{2} + x^{8}/2^{8}*(4!)^{2} + ... (4)$$

$$J1(x)=x/2 - x^{3}/2^{3}*1!*2! + x^{5}/2^{5}*2!*3! - x^{7}/2^{7}*3!*4! + x^{9}/2^{9}*4!*5! - ...(5)$$

Se determinaron las primeras 20 raices positivas de $J_0(a^*\alpha_n) = 0$

Los gráficos así obtenidos, indican la concentración de carbono a la distancia r del centro por medio de isocronas,

Las figuras 30, 31, 32, 33 y 34, muestran la simulación del proceso de carburización para una superficie cilíndrica, con radios de curvatura (1, 3, 5, 10, 15 mm). Para cada caso, se obtuvieron las gráficas de la función de Bessel, así como las primeras 20 raíces de J₀($a^*\alpha_n$) = 0 y la superficie de concentración C(x,t).





Figura 30- Evolución del perfil de carbono graficado como una función del tiempo para un acero 1018, calentado con tiempos que van de 1 a 40 horas, con un potencial de carbono del 1.2%, y un radio de curvatura de 1mm.

En la tabla siguiente se muestra la concentración de valores C(x,t) para el radio de curvatura de 1mm.

.

		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	0	0	0.532	0.918	1.083	1.151	1.18	1.192	1.197	1.199	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2
	1	0	0.534	0.919	1.084	1.152	J.18	1.192	1.197	1.199	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2
	2	0	0.541	0.923	1.085	1.152	1.18	1.192	1.197	1.199	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2
	3	0	0.552	0.928	1.087	1.153	1.18	1.192	1.197	1.199	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2
	4	0	0.568	0.935	1.09	1.154	1.181	1.192	1.197	1.199	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2
M =	5	0	0.588	0.943	1.093	1.156	1.182	1.192	1.197	1.199	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2
	6	0	0.612	0.954	1.098	1.158	1.182	1.193	1.197	1.199	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2
	7	0	0.639	0.966	1.103	1.16	1.183	1.193	1.197	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	8	0	0.671	0.98	1.109	1.162	1.184	1.193	1.197	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	9	0	0.706	0.995	1.115	1.165	1.185	1.194	1.197	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	10	0	0.744	1.011	1.122	1.167	1.187	1.194	1.198	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	11	0	0.785	1.029	1.129	1.17	1.188	1.195	1.198	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	12	0	0.828	1.047	1.136	1.174	1.189	1.195	1.198	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	13	0	0.873	1.066	1.144	1.177	1.19	1.196	1.198	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	14	0	0.919	1.085	1.152	1.18	1.192	1.197	1.199	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	15	0	0.967	1.105	1.16	1.184	1.193	1.197	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	16	0	1.015	1.124	1.169	1.187	1.195	1.198	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	17	0	1.062	1.144	1.177	1.19	1.196	1.198	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	81	0	1.11	1.163	1.185	1.194	1.197	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	Ŋ	0	1.156	1.182	1.193	1.197	1.199	1.199	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	2(0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

Tabla 3.- Concentración de valores C(x,t).







Figura 31.- Evolución del perfil de carbono graficado como una función del tiempo para un acero 1018, calentado a 950°C, con tiempos que van de 1 a 40 horas, con un potencial de carbono del 1.2%, y un radio de curvatura de 3mm.





Figura 32.- Evolución del perfil de carbono graficado como una función del tiempo para un acero 1018, calentado a 950°C, con tiempos que van de 1 a 40 horas, con un potencial de carbono del 1.2%, y un radio de curvatura de 5mm.



Superficie C(r,t)



Figura 33.- Evolución del perfil de carbono graficado como una función del tiempo para un acero 1018, calentado a 950°C, con tiempos que van de 1 a 40 horas, con un potencial de carbono del 1.2%, y un radio de curvatura de 10mm.



Superficie C(r,t)



Figura 34.- Evolución del perfil de carbono graficado como una función del tiempo para un acero 1018, calentado a 950°C, con tiempos que van de 1 a 40 horas, con un potencial de carbono del 1.2%, y un radio de curvatura de 15mm.

La figura 35 indica los coeficientes de transferencia de calor que fueron requeridos para obtener las evoluciones térmicas.



Figura 35.- Coeficientes de transferencia de calor en función de la temperatura del elemento superficial de mediciones efectuadas en aceite y agua (Ouchterlony, 1972).

Una vez calculadas las curvas de enfriamiento, correspondientes a la concentración del carbono del perfil graficado, se superpusieron sobre los diagramas de enfriamiento continuo (Atkins, 1980), para predecir la microestructura en el punto de interés de acuerdo al proceso establecido figura 36.



Figura 36.- Curva de enfriamiento superpuesta en el diagrama de enfriamiento continuo para el acero 1018, carburizado a 950°C.

Así mismo se modeló la dureza que presenta la estructura martensítica en función del contenido de carbono para dicho proceso (Krauss, 1992) figura 37.



Figura 37.- Dureza de la estructura martensítica respecto al contenido de carbono en los aceros.

Cabe mencionar que las mediciones de las propiedades mecánicas fueron estimadas para las fases presentes de los aceros carburizados, durante el tratamiento térmico posterior (ASM, 1990).

Las figuras 38 y 39 indican los contenidos de fases presentes y los esfuerzos respectivos en función de la profundidad.



Figura 38.- Simulación del contenido de fases después del temple posterior para un acero 1018 con una profundidad de 1mm.



Figura 39.- Simulación de los esfuerzos residuales para una acero 1018 con un contenido superficial de carbono constante para distintas profundidades

De la figura se puede observar que la máxima profundidad de los esfuerzos compresivos coinciden con el contenido de carbono constante.

IV.1. Validación Experimental.

Para poder validar los resultados de la simulación efectuada, se comparó el modelo con los ensayos disponibles en la literatura (Tibbets, 1980, Stickels, 1991 y Reti, et al, 1988), además de evaluarlos con resultados experimentales, que a continuación se describen.

Basándonos en la posibilidad práctica de que el modelo sirva como herramienta al sector industrial, acudimos a él para tener un mejor patrón de comparación.

Cabe mencionar que dicho acercamiento nos permitió conocer y retroalimentar el modelo desarrollado, ya que aunque se habían considerado todos los aspectos teóricos y empíricos relevantes, el valor cuantitativo y cualitativo de las variables que intervienen en la práctica, nos permitieron contar con un modelo fenomenológico a la par de un computacional.

Además, pudimos observar que existen grandes carencias en las industrias nacionales, ya que el proceso de carburización generalmente lo realizan por comparación con aplicaciones anteriores similares, ya que no disponen de parámetros tecnológicos que les permitan diferenciar las distintas variables durante el proceso. Haciéndolo en muchas ocasiones por ensayo y error, con combinaciones sin control que generan la concentración esperada de carbono de manera aproximada, sin tomar en cuenta parámetros de referencia muy importantes, como son: la composición del acero, las temperaturas elegidas del proceso, el control del potencial de carbono de la atmósfera, el tiempo de permanencia en el horno, el medio de temple, formas y dimensiones de las piezas, y las propiedades mecánicas finales.

Por otro lado, esto nos permitió obtener mayor información del proceso de carburización, ya que pudimos evaluar todas las variables involucradas, que se consideran en el sector industrial, así como la influencia que estas presentan en la interpretación de los parámetros tecnológicos elegidos.

Así, pudimos ubicar que los aceros 1018, 4320 y 8620 son los que regularmente se piden para endurecimiento superficial. Lo que nos condujo a ampliar el campo de aplicación de la propia simulación, al tomar en cuenta la composición de los aceros y características de su elección y comportamiento mecánico.

Otro factor de gran relevancia que pudimos constatar, es que el tipo de horno que utilizan en el proceso, es el que determina el uso que se le va a dar a las piezas.

Lo que concuerda con el modelo establecido, ya que el gradiente de concentración de carbono se calcula en teoría suponiendo que éste elemento fluye al interior de la pieza debido a la diferencia del potencial de carbono de la atmósfera (Cp) y la concentración en superficie (Co) (Stickels, 1991).

Además de considerar que β (constante en la velocidad efectiva de reacción), varía de acuerdo al grado de circulación de la atmósfera en el horno, por lo cual se consideran dos comportamientos distintos dependiendo si la atmósfera es con gases endotérmicos o si es obtenida por alcoholes, valor que solamente en forma experimental se puede obtener.

Así mismo las predicciones de los perfiles carburizados obtenidos se compararon en función del potencial de carbono, tiempo y temperaturas utilizadas en el proceso. Observando que cuando los datos iniciales son conocidos, existe una adecuada correlación entre las predicciones y los resultados experimentales, como se muestra a continuación.



Figura 40. - Comparación del perfil de carbono obtenido respecto a mediciones experimentales, en función del potencial de carbono, para tres diferentes aceros.



Figura 41. – Predicción del perfil de carbono obtenido respecto a mediciones experimentales, en un acero 1018, después de diferentes ciclos de carburización.

En cuanto a la predicción de las microestructuras de los aceros carburizados, en el modelo, se evaluaron los medios carburizantes, la temperatura y el medio de enfriamiento, esto es, el coeficiente de transferencia de calor entre el acero y el fluido.

Estableciendo que dicha predicción si requiere del conocimiento del coeficiente de difusión de carbono, así como de las características templantes del medio y del diagrama de transformación por enfriamiento continuo (CCT) del acero correspondiente.

Lo que no sucede en la práctica industrial, ya que en ella, no se considera a la pieza como un acero individual, eligiéndose para una gran variedad de piezas, la mejor combinación posible, que aunque no garantiza las mejores propiedades, si permiten realizar el tratamiento posterior a la carburización.

Cabe mencionar que en la investigación, fue tan relevante analizar la efectividad del temple en el acero endurecido, que para un trabajo posterior se plantea el diseño de un sistema de temple completo, para poder obtener productos con calidad, que cumplan con las propiedades mecánicas requeridas y con los menores riesgos de distorsión durante el proceso.


Figura 41. – Predicción del perfil de carbono obtenido respecto a mediciones experimentales, en un acero 1018, después de diferentes ciclos de carburización.

En cuanto a la predicción de las microestructuras de los aceros carburizados, en el modelo, se evaluaron los medios carburizantes, la temperatura y el medio de enfriamiento, esto es, el coeficiente de transferencia de calor entre el acero y el fluido.

Estableciendo que dicha predicción si requiere del conocimiento del coeficiente de difusión de carbono, así como de las características templantes del medio y del diagrama de transformación por enfriamiento continuo (CCT) del acero correspondiente.

Lo que no sucede en la práctica industrial, ya que en ella, no se considera a la pieza como un acero individual, eligiéndose para una gran variedad de piezas, la mejor combinación posible, que aunque no garantiza las mejores propiedades, si permiten realizar el tratamiento posterior a la carburización.

Cabe mencionar que en la investigación, fue tan relevante analizar la efectividad del temple en el acero endurecido, que para un trabajo posterior se plantea el diseño de un sistema de temple completo, para poder obtener productos con calidad, que cumplan con las propiedades mecánicas requeridas y con los menores riesgos de distorsión durante el proceso.

Por ello, después de la identificación del modelo y la comprobación definitiva de su adecuación, nivel de coincidencia de los datos experimentales y de cálculo, se pudo efectuar la propia simulación, con el estudio del modelo del proceso imitado.

Por ejemplo, con base en las figuras 28, 30, 31, 32, 33 y 34 que muestran la simulación del proceso de carburización, para una superficie plana y una superficie cilíndrica con radios de curvatura de 1,3, 5, 10 y 15 mm., se puede inferir que mientras la curvatura en una superficie sea mayor de 10 mm. y esté sometido a un proceso de carburización típico, el proceso de difusión es semejante al desarrollado para superficies planas con un porcentaje de error mínimo.

Sin embargo si se tienen piezas con superficies cilíndricas con radio menor a 10mm. y tiempos de procesos similares, el proceso de difusión alcanzará una mayor profundidad.

Lo anterior permitió mostrar que si se tiene un clavo de 3mm. de diámetro, no se debe dejar más de tres horas en proceso, debido a que se produciría una concentración indeseable de carbono en el centro, lo que incrementa la fragilidad de la pieza.

Por otro lado, se determinó que aunque en la práctica industrial la carburización gaseosa, se suele realizar a temperaturas mayores de 925-950°C, con el fin de acortar la duración del proceso, supuestamente para elevar la velocidad de carburización, no es lo adecuado, ya que el uso de temperaturas tan elevadas empeora las características mecánicas del acero, incluso los de grano fino hereditario, ya que se dificulta la aplicación adecuada del temple posterior, incrementando la deformación de las piezas.

Además, observamos que el empleo de dichas temperaturas reduce el plazo de servicio de los equipos, ya que en varios hornos pudimos detectar que sus componentes tienen una oxidación severa y elevadas cantidades de hollín, lo que provoca una pérdida en el control del potencial de carbono suministrado, ocasionando una carburización heterogénea y el deterioro final del equipo.

V. CONCLUSIONES.

- 1. Con base al análisis teórico-metodológico se desarrolló la simulación matemática del proceso de carburización, que permite predecir los tiempos de carburización y difusión en la carburización gaseosa, basado en métodos de equilibrio y control, en función del carbono potencial.
- 2. El modelo establecido describe el proceso físico-químico de la carburización gaseosa y establece los vínculos entre los parámetros tecnológicos del proceso (temperatura y composición de la atmósfera carburizante) y la distribución de la concentración del carbono en el espesor de la capa carburizada, apoyándose en los datos referentes a su cinética y termodinámica.
- 3. Con el modelo se pueden evaluar los gradientes térmicos en piezas de acero con diferentes formas, templadas en diferentes medios y las tensiones internas generadas durante la transformación.
- 4. Dicho modelo permite explicar que la profundidad de carburización depende de la velocidad de enfriamiento de las piezas y forma del material, ya que para superficies curvas, el radio de curvatura influye en la profundidad que deseamos obtener, si se tienen radios menores a 10mm., el proceso alcanzará una mayor profundidad, mientras que para un radio cada vez mayor, el comportamiento se asemeja al de una superficie plana, con un porcentaje de error mínimo.
- 5. El modelo establecido permite optimizar y comprender cualitativamente los procesos de carburización gaseosa existentes, y puede contribuir al desarrollo de nuevos procesos de endurecimiento superficial.
- 6. La aportación en este trabajo es la obtención de un software que permite una adecuada planeación tecnológica del proceso de carburización, sin recurrir al costoso método de pruebas y errores y con menores gastos de energía y tiempo, siendo interactivo, exploratorio, de fácil acceso y ejecutable en cualquier sistema compatible PC.
- 7. Se ha encontrado una gran similitud entre las predicciones del modelo generado y los resultados del sistema original, cuando se conocen los datos de entrada requeridos.

VI. BIBLIOGRAFIA



- 1. Andrews, K.J., (1965), Iron and Steel Institute, 203, pp. 721-727.
- 2. ASM, (1977), "Carburizing and Carbonitrading". Ed. ASM, USA, pp. 66-67.
- 3. ASM, (1981), "Metals Handbook. Vol. 4, Heat Treating". Ed. 9th. ASM, USA, pp. 141.
- 4. ASM, (1989), "Quenching and Control of Distorsion". Ed. Howard and E. Boyer, International. Metals Park, Ohio.
- 5. ASM, (1990), "Metals Handbook. Vol. 1, Propertiers and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys". Ed. 10 th, Materials Park, pp. 195.
- 6. ASM, (1991), "Handbook, Vol. 1 & 4", ASM International.
- 7. Atkins M., (1980), Atlas of Continuous Cooling Trasformation Diagrams for Engineering Steels", Ed. ASM, USA.
- 8. Avrami, M., (1941), "Kinetics of Phase Change", Journal of Chemical Physics. Vol. 9, pp. 177-184.
- 9. Auerbach, J., (1992), "Induction Surface Alloying of Carburizing Steel with carbon". "Quenching and Distortion Control". Ed. ASM, pp. 299-303.
- 10.Barrett, (1959), "Scientific Interest in Internal Stresses". "Stresses and Fatigue in Metals", Ed. Elsevier Publishing Company. pp. 41-58.
- 11.Barrett and C.E. Howe, (1932), Phys. Rev. 39, pp. 889.
- 12.Bashnin, (1992), "Influence of Hydrogen on the Temperature of Martensite transformation beginning (Ms)". "Quenching and Distortion Control". Ed. ASM, pp. 327-329.

- 13.Bergen, R.T., (1992), "The Effecton Quenchant Media Selection an Control on the Distortion of Engineered Steel Parts". "Quenching and Distortion Control". Ed. ASM, pp. 275-282.
- 14.Boyer H. E., (1977), "Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Diagrams", American Society for Metals, Metals Park.
- 15.Brennan R. J., (1992), "Distortion Control With Martepering Oils". "Quenching and Distortion Control". Ed. ASM, 1992, pp. 83-86
- 16.Burgers J. L., Hantz B.F, and Sisson, (1988), "Computer Predicted Microstructure of Carburizad and Quenched Steels", Ed. ASM International, USA, pp. 119-124.
- 17.Cahn, R. W., (1965), "Physical Metallurgy", Jhon Wiley and Sons, USA.
- 18.Crank, J., (1975), "The Mathematics of Diffussion", Ed. Oxford, University Press.
- 19.Druga L. and Ghelec E., (1995), "Carburizing Atmospheres", "Carburizing and Nitriding with Atmospheres", Ed. ASM, USA, pp. 125-127.
- 20.Edenhofer, B. and H. Pfau, (1988), "Self-adaptive Carbon Profile Regulation in Carburizing". Heat Treatment and Surface Engineering. New Technology and Practical Applications. G. Krauss Ed., ASM International, USA.
- 21.Edwards y J.Washburn, (1954), "J. Metals, 6", pp.1239.
- 22.Fletcher, A. J., (1989), "Thermal Stress and Strain Generation in Heat Treatment", Ed. Elsevier Science Publishers Ltd.
- 23.Fuxin, W. Kewu, S. Heging and S. Keming, (1992), "Dripp-Feed Carburizing Process with Kerosene-Methanol-Air Atmospheres Controlled By Microcomputer". "Quenching and Distortion Control". Ed. ASM, pp. 291-297.
- 24.Grosch, J., Bomas, H., and Streg, H., (1994), "Einsatzharten", Germany. Expert Verlag (Kontakt & Studium Band) 356, pp. 9.

- 25.Gutierrez-Miravete, E., (1989), "A Study of the Selective Carburization Process", ed., George Krauss, Proceedings of an International Conference.
- 26.Harris, F.E., (1943), Met. Prog. V.44, pp. 265-272.
- 27.Haward R. N., (1949), "Nature. The Strength of Plastics and Glass", Londres y Nueva York, pp. 21.
- 28.Hirschheimer, L. R., (1995), "Aspectos Matemáticos da Cementaçao Gasosa", Metalurgia Vol. 31, Brazil, pp- 557.
- 29.Holland y W.E.S. Turner, (1935), J. Soc. Glass Tecnol. 19, pp. 221.
- 30.Howes, M.A.H., (1992), "Factors Affecting Distortion in Hardened Steel Componenets". "Quenching and Distortion Control". Ed. ASM, pp. 251- 528.
- 31.Koistinen D. P. and Marburger R. E., (1959), "A General Equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels", Acta metallurgica, Vol. 7, pp. 59-60
- 32.Krauss, G., (1990), "Heat Treatment and Processing Principles". ASM International, Metals Park, Ohio.
- 33.Krauss G., (1992), "Heat Tratment, Microestructures, and Residual Stresses in Carburized Steels". "Quenching and Distortion Control". Ed. ASM, pp.181-191.
- 34.Lajtín Y. and Arzamásov B., (1987), "Steel Heat Treated". Ed. Mir Moscú, pp. 35-95.
- 35.Littman, (1964), "Measurement and Significace of Residual Macrostresses in Steel". Proceedings of the Automatic Engineers Congress. Ed. SAE 793A, Detriot, pp. 25-28.
- 36.Lou, Jing, and Se F., (1992), "Microestructure and Mechanical Propieties of the carbirized CrNiMo Steel with Aded case Nitrogen". "Quenching and Distortion Control". Ed. ASM, pp. 331-336.

- 37.Majorek, Scholtes, Muller and Macherauch, (1992), "The influence of Heat Transfer on the Development of Stresses, Residual Stresses and Distortion in Martesitically Hardened SAE 1045 and SAE 4140". "Quenching and Distortion Control". Ed. ASM, pp. 213-219.
- 38.Mendelson, A., (1968), "Plasticity: Theory and Application", The Mac Millan Company, London, 1968.
- 39.Meyer J. E. and Wu T.M, (1957), Sc. Theses, Mech. Eng., Mass. Inst. of Technology.
- 40.Nishiyama, (1978), "Martensitic Transformation", Academic Press.
- 41.Orowan, (1959), "Causes and Effects of Internal Stresses". "Stresses and Fatigue in Metals", Ed. Elsevier Publishing Company, pp. 59-80.
- 42.Ouchterlony B. and Bostrom E., (1972), "Theory of Thermal Stresses", Teoretisk Fysik, CTH, Goterborg.
- 43.Parrish, (1980), "The Influence of Microestructure on the Propieties of case-carburized components", American Society for Metals, pp. 91-236.
- 44.Reti, T., Reger M. and Gergely M., (1988), "Heat Treatment and Surface Engineering". New Technology and Practical Applications. G. Krauss Ed., ASM International, USA, pp. 125-140.
- 45.Ruud O., (1992), "Residual Stresses and Their Measurement". Proceedings of the First International Conference on Quenching & Control of Distortion, Chicago, Illinois, USA, pp. 22-25, 193-197.
- 46.Schultz,T. J., Kuhn and Goodman, (1989), "Carburizing-Stepping into de Future". Processing and Performance, Proceedings of an International Conference. G. Krauss Ed., ASM International.
- 47.Segerberg S., and Bodin J., (1992), "Variation in the Heat Transfer Coefficiente Around Components of Different Shapes During Quenching". "Quenching and Distortion Control". Ed. ASM, pp. 165-170.

48.Sellars C. M. and Whiteman J. A., (1981), Met. Technol., pp. 8-10.

- 49.Shephard, G. N., (1982), "Heat Treatment of Metals". No. 4, pp.105-111.
- 50.Stickels, C. A., (1991), "Gas Carburizing". Metals Handbook, Vol. 4, Ed. ASM International, USA., pp. 312.
- 51.Steven W. and Haynes A. G., (1956), J. Iron Steel Inst., pp. 183, 349.
- 52.Streng, C. Razim, and J. Grosch, (1992), "Difusion of Hydrogen During Carburization and Tempering". "Quenching and Distortion Control". Ed. ASM, pp. 313-317.
- 53.Thomson, (1959), "Engineering Interest in Internal Stresses". "Stresses and Fatigue in Metals", Ed. Elsevier Publishing Company, pp. 2-14.
- 54. Tibbetts, G. L., (1980), J. Appl. Phys. Vol. 51, pp. 4813-4816.
- 55.Totten, G. E., (1992), "Quenching & Distortion Control", Proceedings of the 1st International Conference on Quenching & Control of Distortion, Chicago. Illinois, USA.
- 56.Voge, (1992), "Influence of Atmosphere-Composition in Nitrocarburizing on the structure of the compund layer". "Quenching and Distortion Control". Ed. ASM, pp. 331-336 and pp. 337-341.
- 57.Yaomin, Dongli F., (1992), "Hydrogen Embrittlement of Steel Heat Treated in Hydrogen-Rich Atmosphere". "Quenching and Distortion Control". Ed. ASM, pp. 319-326.
- 58.Yitang, X. De, and Jiangiao L., (1992), "The Behavior of Internal Oxidation in Gas Carburized 20 CrMnTi Steel". "Quenching and Distortion Control". Ed.ASM, pp. 305-311.