



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE LOS TRATAMIENTOS

TERMOQUÍMICOS MULTICOMPONENTES

CASO: BOROALUMINIZADO DE ACEROS AL CARBONO

T E S Í S

Que para obtener el título de

INGENIERO MECÁNICO

p r e s e n t a

ENRIQUE VALDÉS FRANCO

Director de Tesis: Dr. Arturo Barba Pingarrón

México, D. F.

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE LOS TRATAMIENTOS
TERMOQUÍMICOS MULTICOMPONENTES
CASO: BOROALUMINIZADO DE ACEROS AL CARBONO**

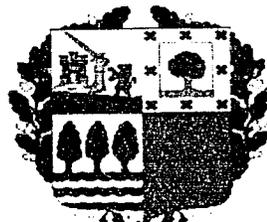
Por : Enrique Valdés Franco

AGRADEZCO Y DEDICO ESTE TRABAJO A:

DIOS
MI MADRE CECILIA Y MI ABUELA MARIA
MI FAMILIA Y MI PUEBLO
MI TUTOR, SINODALES Y MAESTROS
Y



MÉXICO



EUSKADI



MI UNIVERSIDAD



INGENIERÍA



S.P.Q.R.



ROMA



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



GRECIA

ÍNDICE

ÍNDICE	1
INTRODUCCIÓN	6
OBJETIVO	8
CAPITULO 1.....	10
NOCIONES SOBRE ACEROS, ALUMINIO, BORO Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS	10
1.1 ALUMINIO	10
1.1.1 PROPIEDADES DEL ALUMINIO.....	10
1.1.2 EXTRACCIÓN DEL ALUMINIO DE LOS MINERALES	10
1.1.3 USOS IMPORTANTES DEL ALUMINIO	11
1.2 BORO.....	11
1.3 ACERO	12
1.3.1 HISTORIA DEL ACERO.....	12
1.3.2 USOS DEL ACERO	13
1.4 DIAGRAMA DE FASES. DESARROLLO Y MICROESTRUCTURA.....	13
1.5 REGLA DE LA PALANCA.....	15
1.6 ALEACIONES FERROSAS	16
1.7 ACEROS AL CARBONO Y DE BAJA ALEACIÓN	16
1.8 ACEROS DE ALTA ALEACIÓN.....	17
1.9 PROPIEDADES DE LOS ACEROS.....	17
1.10 CURVAS DE ENFRIAMIENTO	18
1.11 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO HIERRO-CARBONO.....	19
1.12 FASES DEL DIAGRAMA HIERRO-CARBONO	21
1.12.1 AUSTENITA	21
1.12.2 CEMENTITA.....	21
1.12.3 FERRITA	22
1.12.4 PERLITA	23
1.13 ELEMENTOS ALFÁGENOS Y GAMÁGENOS.....	24
1.14 DIAGRAMAS DE TRANSFORMACIÓN-TEMPERATURA-TIEMPO (TTT).....	24
1.15 CURVAS DE TRANSFORMACIÓN-TEMPERATURA-TIEMPO DEL ACERO (TTT).....	25
1.16 INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN EN EL DIAGRAMA TTT.....	26
1.17 FASES MEDIANTE TRANSFORMACIÓN-TIEMPO-TEMPERATURA.....	26
1.17.1 BAINITA	26
1.17.2 MARTENSITA.....	26
1.17.3 PERLITA	27
1.18 CARACTERIZACIÓN DE PIEZAS TRATADAS.....	27
1.19 INSTALACIONES	29
1.20 MEDIOS DE ENFRIAMIENTO.....	31
1.21 SISTEMAS DE CONTROL DE TEMPERATURA	31
1.22 CONCEPTOS ALREDEDOR DEL TEMPLE DE LOS ACEROS	32
1.22.1 TEMPLE	32

1.22.2	TEMPLABILIDAD	32
1.22.3	VELOCIDAD CRITICA DE ENFRIAMIENTO	32
1.22.4	DIÁMETRO CRITICO.....	32
1.22.5	SEVERIDAD DE TEMPLE	33
1.22.6	ENSAYO JOMINY	33
1.23	REVENIDO	34
1.24	TRATAMIENTOS ISOTÉRMICOS	34
1.24.1	AUSTEMPERING.....	35
1.24.2	TEMPLE A LLAMA	35
1.24.3	TEMPLE POR INDUCCIÓN.....	35
1.24.4	TEMPLE POR LÁSER.....	35
1.24.5	TEMPLE POR HAZ DE ELECTRONES	36
1.24.6	ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL MEDIANTE PLASMA EN VACÍO	36
1.24.7	SPUTTERING O PULVERIZACIÓN CATÓDICA.....	36
1.24.8	DEPOSICIÓN POR VÍA QUÍMICA	37
CAPITULO 2.....		39
FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO DEL ACERO.....		39
2.1	CARACTERÍSTICAS DEL TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO	39
2.2	ARGUMENTACIÓN TERMODINÁMICA DE LOS MEDIOS INICIALES RAZONABLES	40
2.3	ABSORCIÓN EN LA SUPERFICIE DEL METAL DE SATURACIÓN.....	41
2.4	DIFUSIÓN EN LOS METALES.....	42
2.5	LEYES FUNDAMENTALES DE LA DIFUSIÓN.....	43
2.6	DIFUSIÓN Y LOS DEFECTOS DE LA ESTRUCTURA	46
2.7	MECANISMO DE FORMACIÓN DE LAS CAPAS DIFUSIVAS	47
2.8	DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL Y CALCULO DE LOS PARÁMETROS DEL TTQ..	47
2.9	PRINCIPIOS GENERALES DE LA SIMULACIÓN MATEMÁTICA DEL TTQ	49
2.10	SATURACIÓN POR DIFUSIÓN DE LAS ALEACIONES CON METALES Y NO METALES	50
2.10.1	MÉTODO DE SATURACIÓN DIFUSIVA CON MEZCLAS EN POLVO	50
2.10.2	MÉTODO DE SATURACIÓN DIFUSIVA EN MEDIOS GASEOSOS	50
2.10.3	MÉTODO DE SATURACIÓN DIFUSIVA A BASE DE SUSPENSIONES Y PASTAS.....	52
2.10.4	MÉTODO DE SATURACIÓN DIFUSIVA A BASE DE METALES Y SALES FUNDIDAS	53
2.10.5	MÉTODO DE SATURACIÓN DIFUSIVA CON APLICACIÓN DEL VACÍO.....	54
2.10.6	MÉTODO DE SATURACIÓN DIFUSIVA MEDIANTE METALOTERMIA	54
2.11	CEMENTACIÓN O CARBURACIÓN.....	55
2.11.1	TIPOS DE CARBURACIÓN	55
2.11.2	CARBURACIÓN GASEOSA	55
2.11.3	CARBURACIÓN LIQUIDA.....	56
2.11.4	CARBURACIÓN SÓLIDA.....	57
2.11.5	TRANSFERENCIA DEL CARBONO EN LA CEMENTACIÓN	57
2.11.6	FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA CAPA CEMENTADA	58
2.11.7	TRATAMIENTO TÉRMICO DESPUÉS DE LA CARBURACIÓN.....	59
2.11.8	MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE CARBONO EN LA ATMÓSFERA	60
2.11.9	OXIDACIÓN INTERNA DURANTE LA CARBURACIÓN.....	60

2.11.10 CARBURACIÓN EN VACÍO A ALTA TEMPERATURA	60
2.11.11 CARBURACIÓN CON DESCARGA LUMINISCENTE O IÓNICA	62
2.11.12 CARBURACIÓN DE CAPA "HIRVIENTE"	62
2.11.13 CARBURACIÓN EN SALES FUNDIDAS	63
2.11.14 CARBURACIÓN CON PASTAS	64
2.11.15 CARBURACIÓN DE LOS ACEROS DE ALTA ALEACIÓN	64
2.11.16 CONTROL DE CALIDAD DE LAS PIEZAS CARBURADAS	64
2.12 NITRURACIÓN	64
2.12.1 FASES DEL SISTEMA HIERRO-NITRÓGENO	65
2.12.2 MECANISMO DE FORMACIÓN DE LA CAPA NITRURADA	66
2.12.3 NITRURACIÓN EN SALES FUNDIDAS	67
2.12.4 NITRURACIÓN GASEOSA	68
2.12.5 NITRURACIÓN IÓNICA	68
2.12.6 CONTROL DE CALIDAD DE LAS PIEZAS NITRURADAS	69
2.12.7 DEFECTOS DE LA NITRURACIÓN Y SU PREVENCIÓN	70
2.13 CARBONITRURACIÓN	70
2.13.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA CAPA CARBONITRURADA	71
2.13.2 TECNOLOGÍA PARA CARBONITRURACIÓN	72
2.14 NITROTEC (NITRIDING-OXIDING-PROTECTION)	73
2.15 CIANURACIÓN DEL ACERO	73
2.16 SULFINUZ	74
2.17 SULF B.T.	75
2.18 CROMIZADO	75
2.19 BORADO	75
2.20 TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO CON TITANIO	76
2.21 ZINCADO	76
2.22 CALORIZACION O ALUMINIZADO	77
2.23 SILICIURACION	78
2.24 SULFONITRURACION	78
2.25 SURSULF	78
CAPITULO 3.....	81
DIFUSIÓN MULTICOMPONENTE Y BOROALUMINIZADO	81
3.1 PRINCIPIOS DE LA DIFUSIÓN MULTICOMPONENTE	81
3.2 FORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA EN LA DIFUSIÓN MULTICOMPONENTE	81
3.3 EFECTOS DE LA AFINIDAD QUÍMICA DE LOS ELEMENTOS EN LA DIFUSIÓN	82
3.4 FUENTE DEL POTENCIAL DE DIFUSIÓN Y FORMACIÓN DE LA CAPA SUPERFICIAL	83
3.5 DIFUSIÓN MULTICOMPONENTE	84
3.5.1 DIFUSIÓN CON MEZCLAS DE POLVOS DE ÓXIDOS REDUCIDOS MEDIANTE METALOTÉRMIA	84
3.5.2 RECUBRIMIENTO DIFUSIVO LIQUIDO MEDIANTE ELECTROLISIS	86
3.6 CARACTERÍSTICAS DEL RECUBRIMIENTO DIFUSIVO MULTICOMPONENTE	87
3.6.1 FASES EN UNA CAPA DIFUSIVA MULTICOMPONENTE	87
3.6.2 SOLUCIONES SÓLIDAS MULTICOMPONENTES	87
3.6.3 COMPUESTOS INTERMETÁLICOS	88

3.6.4 FASES INTERMETÁLICAS	89
3.7 BOROALUMINIZADO	90
3.7.1 BOROALUMINIZADO MEDIANTE MEZCLA DE POLVOS	91
3.7.2 BOROALUMINIZADO MEDIANTE SALES FUNDIDAS	93
3.7.3 BOROALUMINIZADO EN FASE GASEOSA	94
3.7.4 ESTRUCTURA	94
3.7.5 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL BOROALUMINIZADO	95
CONCLUSIONES	97
ANEXOS	100
REFERENCIAS	104
BIBLIOGRAFÍA	107

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Los materiales, y en particular los aceros, están sometidos durante su servicio, a condiciones cada vez más severas, y en consecuencia corren el riesgo de experimentar procesos de deterioro tales como desgaste, corrosión o fatiga.

Una de las vías para intentar atenuar este problema es el uso de revestimientos que se pueden obtener por una variedad de tecnologías.

Una opción dentro de estas tecnologías son los tratamientos termoquímicos y por muchos años se han aplicado procedimientos tales como la carburación y la nitruración, por ejemplo. Basándose en el mismo principio, se pueden aplicar otros procedimientos tales como el aluminizado, el borado, el siliciurado, etc. Así mismo, en otros países se ha venido experimentando con la obtención de capas combinadas, y en tal sentido, de propiedades mejoradas.

En este trabajo se sintetizan los resultados de una revisión bibliográfica acerca de los tratamientos termoquímicos multicomponentes, sus fundamentos y aplicaciones. Se presenta el caso de tratamiento simultáneo con boro y aluminio (boroaluminizado) de aceros al carbono. Así pues, en el primer capítulo se tratan las diferentes tecnologías existentes del tratamiento térmico del acero. En el segundo capítulo se indican los fundamentos teóricos en los que está basado el tratamiento termoquímico del acero. El tercer capítulo presenta las bases teóricas de los tratamientos termoquímicos multicomponentes, mostrándolo como caso concreto el boroaluminizado del acero.

Se considera que la tecnología de boroaluminizado puede ser una opción atractiva para mejorar el comportamiento de los componentes de sistemas mecánicos.

OBJETIVO

OBJETIVO

La intención básica de este tipo de trabajo es presentar una panorámica amplia de los tratamientos termoquímicos multicomponentes con el fin de que en una segunda etapa de este proyecto se genere la tecnología que permita revestir un acero con una capa combinada de boro y aluminio, mediante la aplicación de tecnologías de tratamiento termoquímico.

El segundo objetivo de esta tesis de licenciatura es el conjuntar una serie de datos e información que sirvan a los ingenieros para consultar y decidir sobre la utilización del tratamiento termoquímico de boroaluminizado para revestir un acero, así como la selección adecuada del tipo de acero en función de las necesidades del diseño o aplicación en el que se desee utilizar el material tratado.

CAPITULO 1

NOCIONES SOBRE ACEROS, ALUMINIO, BORO

Y

TRATAMIENTOS TÉRMICOS

CAPITULO 1

NOCIONES SOBRE ACEROS, ALUMINIO, BORO Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS

1.1 ALUMINIO

Elemento químico perteneciente al tercer grupo del sistema periódico de los elementos, de número atómico 13, peso atómico 26.97, punto de fusión 659.7° C y punto de ebullición 2.300° C. Su símbolo es Al. Es el metal mas extendido en la naturaleza, no se encuentra nunca en estado puro, pero abunda como constituyente de numerosos minerales y rocas, entre ellas bauxita, la criolita, la arcilla, los feldespatos, etc. El aluminio fue preparado por primera vez en el laboratorio por Humphrey Davy, en 1807, y en la exposición de París de 1855 aparecieron las primeras barras. La primera fábrica se había instalado precisamente en aquellos años en La Glacière, iniciando la producción de este nuevo metal, que en poco mas de un siglo habría de asumir en la industria una importancia cercana a la del hierro.

1.1.1 PROPIEDADES DEL ALUMINIO

Es un metal blando y poco resistente a las acciones mecánicas, en cambio, resiste muy bien la corrosión atmosférica porque se recubre rápidamente de una película de óxido que protege su superficie de posteriores ataques. La reacción de formación del óxido (conocido con el nombre de alúmina) desprende una gran cantidad de calor, con temperaturas del orden de los 3000° C. En ello se funda su utilización para preparar mezclas incendiarias y para las soldaduras aluminotérmicas. Esta reacción se aprovecha también en el proceso metalúrgico de aluminotermia: si se requiere extraer un metal puro de un óxido que lo contenga, se prepara una mezcla de dicho óxido con polvo de aluminio; esta mezcla se calienta y el aluminio se combina con el oxígeno, separándose el metal que se busca.

1.1.2 EXTRACCIÓN DEL ALUMINIO DE LOS MINERALES

La industria metalúrgica extrae el aluminio a partir de la bauxita. Esta se encuentra en la naturaleza con pequeñas cantidades de hierro, silicio y otras impurezas, que en principio se eliminan, y se le somete a reacciones químicas para la obtención de alúmina pura. La alúmina se difunde y mezcla con cantidades abundantes de criolita (mineral que contiene aluminio), fluor, y sodio, también mantenido en estado de fusión. La mezcla se introduce en un recipiente de notable capacidad, recubierto internamente de ladrillos de grafito, y en el que se sumergen barras así mismo de grafito. Sobre la mezcla se lleva a cabo un proceso de

electrólisis: el polo negativo del generador de tensión se conecta con los ladrillos y el positivo con las barras. La corriente eléctrica mantiene fundida la criolita y en el polo negativo se recoge el aluminio puro en estado líquido. La criolita sólo interviene en una etapa intermedia de la reacción y no se consume durante el proceso. Sobre las barras, el oxígeno liberado por la alúmina reacciona con el carbono formando óxido de carbono y anhídrido carbónico. El aluminio metálico sale por una abertura que se halla en el fondo del recipiente y el proceso continúa al añadir más alúmina.

1.1.3 USOS IMPORTANTES DEL ALUMINIO

El aluminio es un óptimo conductor de calor y electricidad. No siendo tóxico se utiliza en los utensilios domésticos de cocina. El metal pulverizado se usa en la industria de los barnices. La alúmina es una sustancia importante por su resistencia a las altas temperaturas, se usa en la construcción de hornos y crisoles y forma parte de los materiales con los que se construyen los conos de los proyectiles y cohetes, fundida con llama oxidante, en presencia de pequeñas cantidades de óxido de cromo sustituye el rubí artificial por su dureza, y se usa en la fabricación de relojes y en la mecánica de precisión. Son importantísimas para la industria aeronáutica y automovilística las aleaciones de aluminio como la anticorodal, la avional, el duraluminio, magnalio, entre otras. Las sales orgánicas del aluminio sirven para impermeabilizar telas.

1.2 BORO

Elemento químico, símbolo B, perteneciente al tercer grupo del sistema periódico, número atómico 5, peso atómico 10.82. Se encuentra en la naturaleza especialmente como bórax y ácido bórico, pero también en otros minerales. Representa solo el 0.0003% de la corteza terrestre. El boro fue aislado por primera vez por Davy en 1808, haciendo actuar el potasio sobre el anhídrido bórico. El boro se obtiene descomponiendo su cloruro (BCl_3) con hidrógeno a elevadas temperaturas. Se presenta como una sustancia compacta, frágil, muy dura, de brillo casi metálico, funde a más de $2300^\circ C$, y es un metal conductor de electricidad, incrementándose la conductividad eléctrica al incrementarse la temperatura, se le considera como semiconductor. Presenta además un elevado poder absorbente para los neutrones, por lo que debe evitarse la presencia de sus compuestos en las instalaciones nucleares. A temperatura ambiente el boro es estable en el aire, pero a elevadas temperaturas se combina con el oxígeno para dar anhídrido bórico, que es atacado por los halógenos. El boro como tal se emplea en la metalurgia, el ácido bórico se usa como desinfectante y en la industria alimenticia, en cerámica sirve para preparar esmaltes, y en la industria del vidrio para obtener vidrios resistentes a las bruscas variaciones de temperatura.

1.3 ACERO

El hierro es un elemento químico relativamente abundante en la corteza terrestre, el cual puede formar aleaciones (principalmente con el carbono) y se pueden modificar sus propiedades mediante tratamientos térmicos. Por estas razones es uno de los metales más utilizados actualmente. El acero es una aleación de hierro, carbono y otros elementos, que se elabora en estado de fusión. Según el porcentaje de carbono contenido, que oscila entre 0.05% y 2% de peso en carbono, los aceros se dividen en aceros dulces, blandos o bajos, aceros medios y aceros con alto contenido de carbono. Los primeros, dúctiles y maleables se usan en sustitución del hierro forjado, para hacer cadenas, filamentos, etc. Los segundos se emplean para hacer rieles, vigas y elementos estructurales. Con los últimos se construyen entre otras cosas piezas de motor, instrumentos quirúrgicos, navajas de afeitar y utensilios para trabajar metales y piedras. Las propiedades de los diversos tipos de acero dependen además de la composición química, de los métodos de preparación, de manera que, con oportunos tratamientos, es posible dotar al metal de las características requeridas para determinados usos.

1.3.1 HISTORIA DEL ACERO

El acero se conoce desde tiempos bastante lejanos, cuando se usaba principalmente en la fabricación de armas, sobre todo de espadas. Fueron famosas en Oriente las espadas de Damasco y en España, las de Toledo. Durante toda la Edad Media y el Renacimiento, el acero se producía en pequeñas cantidades en crisoles, por corporaciones de artesanos que mantenían en secreto los procedimientos de elaboración. A fines del siglo XVIII aparecieron en Inglaterra las primeras joyas de acero, moda que, por el resto de Europa perduró hasta fines del siglo pasado. La difusión de los altos hornos produjo una gran cantidad de fundición a buen precio y en 1850 fueron patentados, en Inglaterra y en Estados Unidos, dos procedimientos de tipo industrial para obtener acero sirviéndose del Hierro fundido como material de base. El inventor americano se llamaba William Kelly y el inglés Henry Bessemer. El procedimiento ideado por este último se lleva a cabo mediante el uso de un recipiente especial inclinable que funcionó por primera vez en la factoría de Bessemer, en Sheffield, Inglaterra.

Alrededor de 1860-65 se establecieron los hornos Martín-Siemens para la fusión de la chatarra de hierro. Fue el alemán Friedrich Siemens quien ideó un horno de alta temperatura, después perfeccionado por los franceses Martín, padre e hijo, y usado por estos para producir aceros. En 1889 se abrió la era de la electrometalurgia con la aparición de los hornos eléctricos, capaces de alcanzar las altísimas temperaturas necesarias para la producción de las mezclas, consiguiéndose así los aceros especiales.

1.3.2 USOS DEL ACERO

El primer edificio de acero fue una casa de diez plantas, construida en 1883 en Chicago, sobre un proyecto de William Le Baron. Hoy todos los rascacielos tienen estructuras de acero, como también los grandes puentes metálicos, los vagones de ferrocarril, los automóviles, etc. Tienen, pues, una gran cantidad de aplicaciones. En resumen, la producción de acero es hoy un dato fundamental para valorar la potencia industrial, económica y militar de una nación.

1.4 DIAGRAMA DE FASES, DESARROLLO Y MICROESTRUCTURA

Las propiedades de los materiales son consecuencia de la estructura atómica y microscópica. El diagrama de fases en equilibrio es un diagrama en el que están graficadas las fases presentes a una temperatura y composición dadas del material. En determinadas condiciones de temperatura y composición se pueden presentar varias fases, para saber la cantidad y composición de cada una de estas se utiliza la llamada regla de las fases. Primeramente, una fase es una porción química y estructuralmente homogénea de la microestructura, esta fase es la que forma los granos policristalinos que varían únicamente en su orientación. Un componente es uno de los distintos elementos químicos con los que está formada la fase. Los grados de libertad en un sistema son el número de variables independientes entre sí. Las variables de estado son la presión, temperatura, composición, fases presentes. Las variables de estado determinan el estado del sistema. La regla de fases de Gibbs relaciona la microestructura y las variables de estado, y debido a que la mayoría de los procesos con materiales se realizan a una atmósfera de presión, la ecuación del sistema en este caso es:

$$F = C - P + 1$$

F : número de grados de libertad.

C : número de componentes.

P : número de fases.

Las variables de estado asociadas a las microestructuras a través de la regla de Gibbs se representan en una gráfica llamada Diagrama de Fases, estas fases se encuentran en equilibrio. En la ingeniería se utilizan los diagramas binarios (dos componentes, $C = 2$) y ternarios (tres componentes, $C = 3$). En la escala vertical del diagrama se grafica la temperatura y en la horizontal se grafica la composición en forma de porcentaje en peso. La fase líquida es en donde el material está fundido y se representa como L. La fase sólida en el

diagrama de fases se representa como S y la fase intermedia entre sólido y líquido está delimitada superiormente mediante la línea Liquidus e inferiormente por la línea Solidus. Cuando un elemento es totalmente soluble en otro se presenta la solución sólida completa que se aprecia en el figura 1. La palabra griega eutektos significa “de fusión fácil”, en el diagrama binario el punto eutéctico es el situado entre la línea de solidus y la de liquidus que resulta en dos fases sólidas de grano fino, cuya ecuación es la siguiente representada en la figura 2.

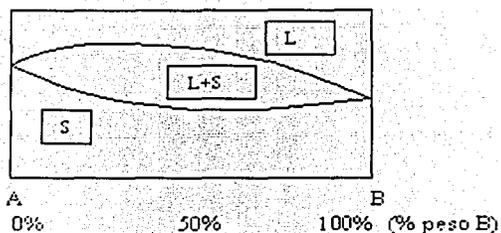


Figura 1. Diagrama de Fases.

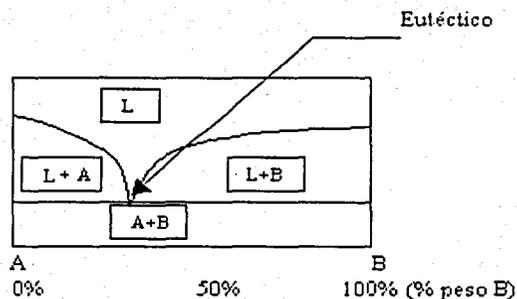
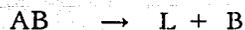


Figura 2. Eutéctico $L \rightarrow A+B$ (enfriamiento).

El punto eutectoide o “parecido a eutéctico” es en donde la estructura se forma a partir del enfriamiento de una fase sólida dando como resultando dos fases sólidas de grano fino, que se aprecia en la figura 3. El término peritético proviene de la frase griega que significa “cercano a la fusión”, se representa en la figura 4 y se obtiene mediante la reacción:



(calentamiento)

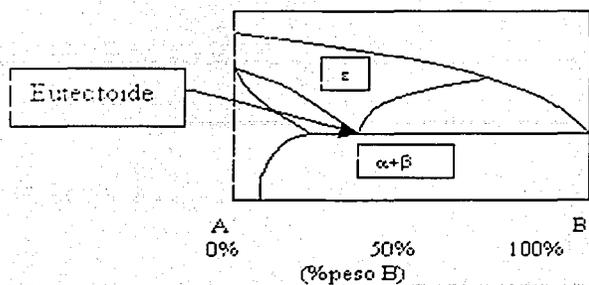


Figura 3. Eutectoide $\epsilon \rightarrow \alpha + \beta$ (enfriamiento).

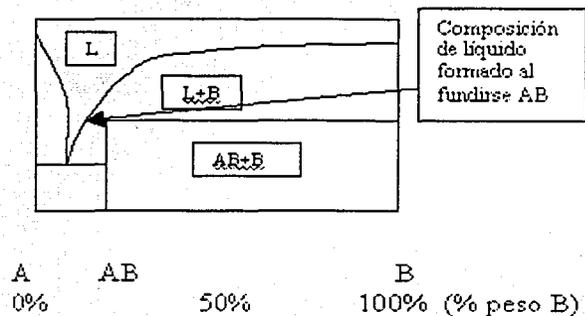


Figura 4. Peritético $AB \rightarrow L + B$ (calentamiento).

1.5 REGLA DE LA PALANCA

Mediante el balance de masas se calculan las cantidades relativas de las fases presentes en un diagrama de fases a una determinada temperatura y composición. Esto se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$x_1 m_1 + x_2 m_2 = x(m_1 + m_2)$$

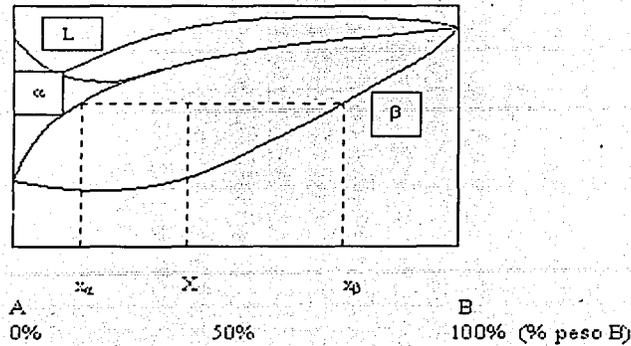


Figura 5. Balance de masas o regla de la palanca.

donde x_α , x_β son las composiciones de las dos fases, x la composición total y m_α , m_β son las masas respectivas de A y de B, esto se aprecia en la figura 5.

1.6 ALEACIONES FERROSAS

Actualmente cerca del 90% de los materiales metálicos utilizados industrialmente son aleaciones ferrosas. Estas aleaciones se dividen en dos categorías basándose en el contenido de carbono de la aleación. Los aceros tienen entre 0.05% y 2% de peso en carbono, los hieiros fundidos tienen del 2.0% al 4.5% de peso en carbono. Los aceros se dividen a su vez de acuerdo a la cantidad de elementos aleantes en: aceros de alta aleación y de baja aleación, los primeros tienen mas de 5% de peso en elementos aleantes y los segundos menos de este porcentaje.

1.7 ACEROS AL CARBONO Y DE BAJA ALEACIÓN

Carece de cantidades elevadas de elementos aleantes, por esto son económicos, adema son dúctiles por lo que se moldean fácilmente, resistentes y durables. En el anexo A¹ se tiene clasificado este tipo de aceros de acuerdo al sistema AISI (American Iron and Steel Institute)-SAE (Society of Automotive Engineers).

¹ Metals Handbook, 9ª edición, Volumen 1, American Society for Metals, Metals Park Ohio, 1978.

1.8 ACEROS DE ALTA ALEACIÓN

Como se mencionó antes poseen más del 5% de peso en elementos aleantes, estos aceros se encuentran en el anexo B² bajo la clasificación UNS (Unified Numbering Systems).

Los aceros inoxidable son resistentes a la corrosión debido al cromo que poseen y se clasifican en:

Acero inoxidable austenítico que presenta la fase austenítica a temperatura ambiente, se utilizan para recipientes y piezas diversas.

Aceros inoxidable ferríticos que presentan estructura ferrítica a temperatura ambiente y son más económicos que los austeníticos.

Aceros inoxidable martensíticos que presentan estructura martensítica a temperatura ambiente, se obtienen mediante tratamiento térmico de temple, poseen alta resistencia mecánica, baja ductilidad y buena resistencia a la corrosión. Se emplean en cuchillería.

Por su parte, los aceros inoxidable endurecidos por precipitación que se obtienen mediante tratamiento térmico, lo que provoca precipitados en el acero, por lo que la resistencia es alta sirviendo como miembros estructurales, ya que también son resistentes a la corrosión.

Aceros para herramientas se utilizan para el corte de otros materiales debido a su alta dureza superficial y alta tenacidad interna, están aleados principalmente con tungsteno, molibdeno y cromo.

Las superaleaciones son resistentes a la corrosión y oxidación a altas temperaturas de trabajo (1000° C), están basadas en el hierro, aunque esta designación también incluye las aleaciones basadas en cobalto, níquel, etc. La desventaja es que son costosas.

1.9 PROPIEDADES DE LOS ACEROS

Sometido a los procesos de temple y revenido, el acero adquiere la dureza y tenacidad que lo han hecho tan útil e insustituible. El temple, al que solo pueden ser sometidos los aceros medios y los de alto contenido de carbono, consiste en enfriar bruscamente el acero aun caliente, sumergiéndolo en agua o en aceite o en mezcla de sustancias idóneas para restarle rápidamente calor. Así tratado se vuelve extremadamente duro,

² Metals Handbook, 9ª edición, Volumen 3, American Society for Metals, Metals Park Ohio, 1980.

pero también muy frágil. El revenido consiste en el calentarlo a temperatura que no supere los 700°C , habiéndolo templado previamente. Mediante el proceso llamado de carburización se puede endurecer al superficie de un objeto de acero. Para hacer mas dura la capa superficial puede emplearse igualmente el proceso de nitruración, que consiste en hacer absorber al acero pequeñas cantidades de nitrógeno: así se obtiene una superficie durísima sin necesidad de temple. Uniendo una mezcla de hierro-carbono (que constituye el acero normal) y otros elementos, como cromo, molibdeno, silicio, níquel, entre otros se obtienen los llamados aceros especiales, que poseen mayor dureza, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, etc. De estas aleaciones nace toda la variedad de aceros que se encuentran en el comercio para los diversos usos.

1.10 CURVAS DE ENFRIAMIENTO

La obtención de las curvas de enfriamiento y calentamiento permite visualizar las transformaciones, de por ejemplo, las aleaciones de hierro-carbono. Las curvas de enfriamiento son gráficas de valores de temperatura en función del tiempo de tratamiento, en los que se obtienen puntos llamados A_r (arrêt refroidissement o curvas de enfriamiento). Así mismo las curvas de calentamiento se definen por una serie de puntos denominados A_c (arrêt chauffage o gráficas de calentamiento).

En el hierro puro se presenta la fase líquida a temperaturas mayores a 1535°C . A esta temperatura la curva de enfriamiento (figura 6) presenta un tramo horizontal (la temperatura permanece constante mientras se realiza la solidificación del hierro) que es donde cristaliza el hierro en el sistema cúbico centrado en el cuerpo (hierro delta δ) con un parámetro de red de 2.92 \AA . A 1400°C (A_{r_4}) presenta un tramo horizontal correspondiente a la transformación alotrópica del hierro delta (δ) en hierro gamma (γ), de estructura cúbica centrada en las caras (3.65 \AA). Posteriormente, a 910°C se presenta otro tramo recto, en donde ocurre la transformación alotrópica del hierro gamma (γ) en hierro alfa (α), de estructura cúbica centrada en el cuerpo (2.85 \AA). Cuando una aleación contiene mas de $0.03\% \text{ C}$ (en peso) y a 768°C se presenta un tramo horizontal (A_{r_4}) correspondiente a la aparición del ferromagnetismo (punto de Curie). En la cementita, el cambio magnético ocurre a 210°C

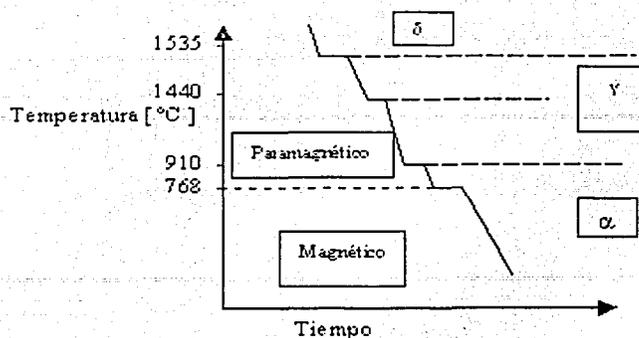


Figura 6. Gráfica de enfriamiento del hierro. Temperatura en función del tiempo en un proceso de enfriamiento de una probeta de hierro puro. Temperaturas en las cuales existen las fases α , γ , y δ del hierro.

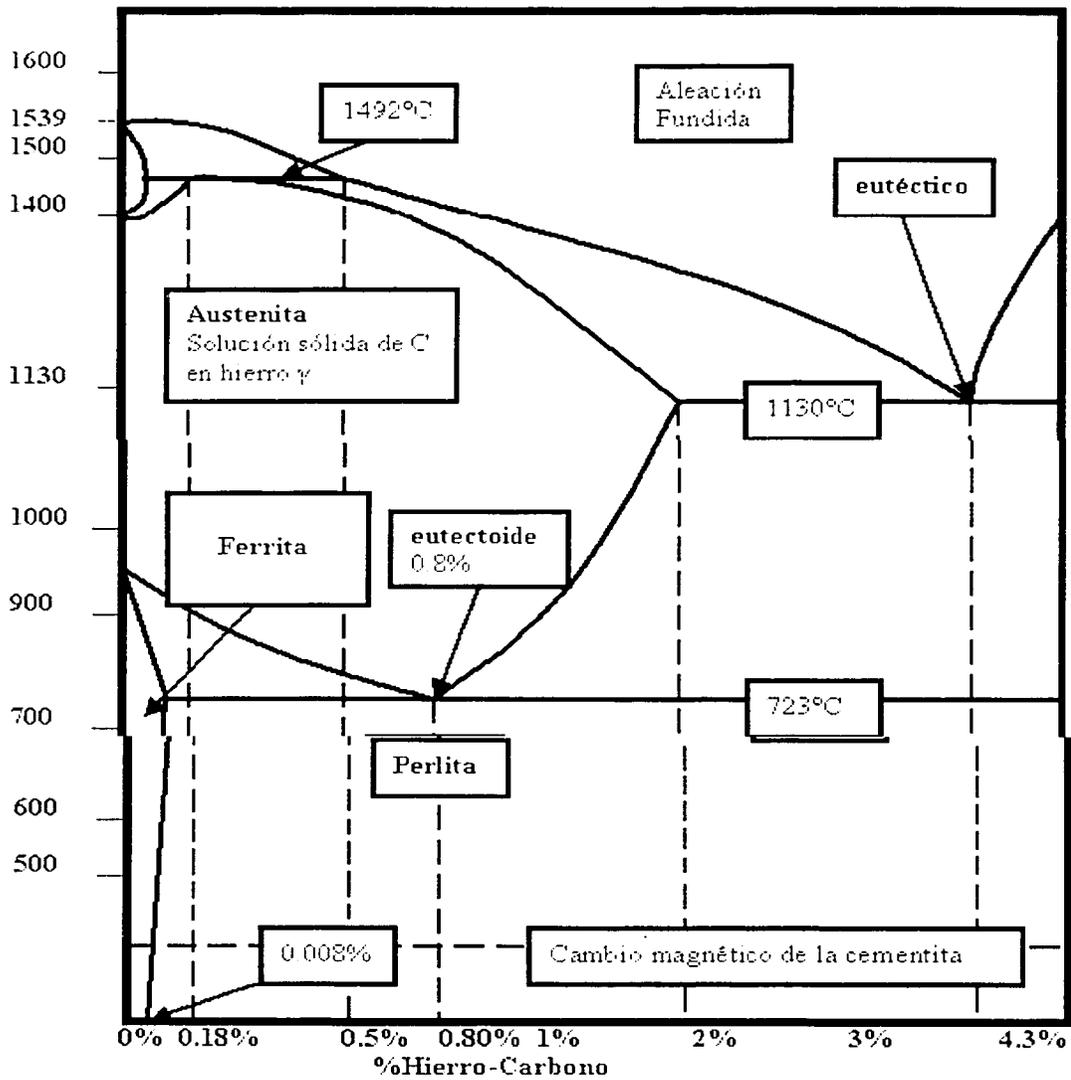
1.11 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO HIERRO-CARBONO

El diagrama hierro-carbono se puede obtener, entre otros métodos, mediante metalografía y curvas de enfriamiento. Este diagrama es la representación de las fases en equilibrio existentes en función de la temperatura y el porcentaje de carbono.

Las aleaciones hierro-carbono se clasifican en hierro, acero y fundición (únicamente nos avocaremos a los aceros). El hierro α corresponde a la ferrita (0.025% C a 723° C, y 0.008% C a 20° C). Se denomina acero si contiene hasta 2% de peso en carbono y fundición con más de 2% de carbono. Esta clasificación se basa en una gran variación de propiedades: los aceros son susceptibles de forja. Además las fundiciones presentan un punto de fusión mas bajo que los aceros.

El carbono aparece como cementita (Fe_3C) o como grafito dependiendo del contenido de carbono del sistema y la velocidad de enfriamiento. El diagrama hierro-carburo de hierro o cementita (6.67% C) esta casi superpuesto al diagrama hierro-grafito. Únicamente nos avocaremos al diagrama hierro-carburo de hierro o cementita. (figura 7)³, el cual presenta las siguientes particularidades:

³ Pere Molera Solá, Tratamientos térmicos de los metales, Editorial Marcombo Boixareau, Barcelona, España, 1991, Pg. 16. Diagrama hierro-carbono.



Temperatura
°C

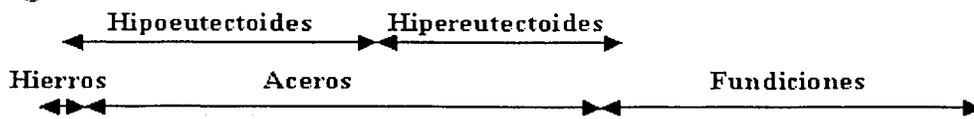


Figura 7. Diagrama de equilibrio del sistema binario hierro-carbono.

- 1) Transformación alotrópica hierro alfa (α)– hierro gamma (γ). El campo austenítico se debe a la gran solubilidad del carbono en el hierro γ (2% C a 910° C).
- 2) Transformación peritética (1492° C) de hierro delta δ (0.10% C) junto con líquido (0.50% C) formando austenita (0.18%C).
- 3) Transformación eutéctica (1130°C). El líquido (4.3%C) se descompone en austenita (2.06%C) y cementita (Fe_3C).
- 4) Transformación eutectoide (723°C). Formación de perlita a partir de austenita (0.8%C).

Las propiedades mecánicas del acero (dureza, resistencia a la tracción, elongación, etc) varían de acuerdo al contenido de carbono (eutectoide o perlita), por lo que los aceros se clasifican en: hipoeutectoides, eutectoides e hipereutectoides.

1.12 FASES DEL DIAGRAMA HIERRO-CARBONO

1.12.1 Austenita

La austenita es una disolución sólida del carbono en hierro gamma (γ). Puede contener hasta 2% de carbono. Al enfriar rápidamente aceros (con alto contenido de carbono y alta aleación) ocasiona que a temperatura ambiente se encuentren juntas la austenita y la martensita. En la microestructura de la austenita se observan cristales de contornos rectilíneos y ángulos vivos, esta es la causa de las propiedades de la austenita. La austenita es blanda, muy dúctil y tenaz.

Dureza: 300 HB

Alargamiento: 30-60 %

1.12.2 Cementita

La cementita es un carburo de hierro, compuesto intersticial no estequiométrico Fe_3C (6.67% C en peso). La fase más dura y frágil del acero al carbono (65 HR_c). Es un paralelepípedo ortorrómbico de gran tamaño (4.5 x 5 x 6.7 Å). Magnético a temperatura inferior a 210°C.

Aparece como:

- 1) Cementita proeutectoide en aceros hipereutectoides formando una red que envuelve a los granos perlíticos.
- 2) Componente de la perlita laminar.
- 3) Componente de los glóbulos de la perlita globular.
- 4) Cementita alargada vermicular (cementita terciaria) en las uniones de los granos (<0.25% C).

1.12.3 Ferrita

La ferrita es una solución sólida de carbono en hierro, conocida como alfa (α). Contiene pequeñas cantidades de impurezas sustitucionales: carbono, silicio, fósforo, etc. En aceros aleados contiene impureza sólida sustitucionales: níquel, silicio, aluminio, etc. La microestructura es parecida a la austenita, variando únicamente los ángulos entre los cristales, estos son menos vivos. Es la fase más blanda del acero, muy dúctil y maleable, magnética y de pequeñas fuerzas coercitivas.

Dureza: 90 HB

Alargamiento: 35 %

Puede aparecer como:

1. Elemento proeutectoide que acompaña a la perlita
 - a) Cristales mezclados con los de la perlita <0.55%C.
 - b) Formando una red o malla en límites de grano de perlita (0.55 a 0.85%C).
 - c) Formando agujas o bandas aciculares en la dirección de los planos cristalográficos de la austenita en una microestructura típica de colada. También puede ser que proceda de un calentamiento excesivamente elevado en la zona austenítica (incorrecto) y un enfriamiento relativamente rápido: microestructura de Widmstätten.
2. Formando parte de la perlita. Lámina paralela a la cementita: 0.8%C.

3. Formando la matriz de la perlita globular.

4. En los aceros hipoeutectoides templados aparece mezclada con martensita cuando la temperatura ha sido mas baja que la crítica (A_{c_3}), el tiempo de calentamiento insuficiente o ha habido interrupciones en el enfriamiento.

1.12.4 Perlita

Constituyente eutectoide formado por capas alternas de ferrita y cementita. Depende únicamente de la presión del ambiente. Aparece en el enfriamiento lento de la austenita o por transformación isotérmica de la austenita (650-723°C). La separación de las láminas depende de la velocidad de enfriamiento.

En la fotografía 1 se muestra la microestructura de perlita de dos fases encontrada en acero con 0.8% de peso de C, 500X. Este contenido de carbono es un promedio del contenido de carbono en cada una de las capas alternadas de ferrita (es $< 0.02\%$ de peso en carbono) y cementita (un compuesto, Fe_3C , el cual contiene 6.7% de peso en C).

Dureza: 250 HB (normalizado), 200 HB (horno) y 300 HB (enfriamiento rápido).



Fotografía 1. Perlita. Tomado de Metals Handbook, 9ª ed., Vol. 9: Metallography and Microstructures, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1985.

1.13 ELEMENTOS ALFÁGENOS Y GAMÁGENOS

Rara vez se utiliza hierro puro. Generalmente se añaden otros elementos químicos a la aleación hierro-carbono con la finalidad de mejorar sus propiedades (mecánicas, térmicas, eléctricas, etc). Estos actúan aumentando o disminuyendo la región alfa (α) o gamma (γ) del diagrama hierro-carbono, variando los puntos A_3 y A_1 en las curvas de enfriamiento. De ahí su nombre de alfégenos y gammágenos. Los elementos gammágenos están a la derecha del hierro en la tabla periódica (excepto el manganeso) y los alfégenos están a la izquierda del hierro en el sistema periódico.

1.14 DIAGRAMAS DE TRANSFORMACIÓN-TEMPERATURA-TIEMPO (TTT)

El diagrama TTT es la representación gráfica de cómo ocurre la transformación, en función de la temperatura y el tiempo necesario para que se lleve a cabo el 100% de dicha transformación. TTT significa Transformación, Tiempo y Temperatura. Las estructuras en equilibrio toman cierto tiempo en desarrollarse. En los diagramas TTT se representan familias de curvas de transformación, de izquierda a derecha, la primera corresponde al 1% de la transformación, y así sucesivamente hasta el 100% de la transformación. En este diagrama se aprecian las fases presentes en la transformación. Las transformaciones se dividen en transformaciones difusionales y sin difusión, en las primeras ocurre la transformación de fases con difusión de los elementos de una fase hacia otra, en el segundo tipo de transformación no se presenta la difusión de elementos entre fases, esto se debe al enfriamiento rápido que impide dicha difusión. El diagrama TTT permite al ingeniero predeterminedar la estructura final del acero mediante el control de la temperatura de transformación, tiempo de la transformación y velocidad de enfriamiento, así como la temperatura de austenitización utilizada.

La transformación que ocurre en un acero depende del tiempo y la temperatura está registrada en el diagrama Transformación-Tiempo-Temperatura (diagrama TTT). En este diagrama se observa la proporción de cada fase a un tiempo y temperatura determinados. También se conocen las fases presentes en el acero después de un enfriamiento a cierta velocidad. Este es un diagrama cinético, ya que depende del tiempo isotérmico y de la velocidad de enfriamiento. Este diagrama es de una importancia tecnológica fundamental, ya que dependiendo de las fases presentes al final del enfriamiento se conocen las propiedades mecánicas del acero. Las curvas que aparecen en el diagrama TTT del acero delimitan las fases presentes en dichas transformaciones. La composición del acero influye en el diagrama TTT, por lo que existe un diagrama TTT para cada acero. La transformación de la austenita según el diagrama hierro-carbono (condiciones estables) y según condiciones metaestables es el fundamento de los tratamientos térmicos del acero. La transformación

de la austenita se realiza lo largo del tiempo de permanencia a una temperatura determinada (proceso isotérmico). Esto se realiza debido a la dificultad de estudiar dicha transformación a diferentes velocidades y temperaturas. La finalidad de este proceso es obtener fases específicas (perlita, bainita, martensita y / o combinaciones de ellas) para variar las propiedades mecánicas del acero.

1.15 CURVAS DE TRANSFORMACIÓN-TEMPERATURA-TIEMPO DEL ACERO (TTT)

El diagrama TTT del acero depende de su composición química, aunque en general son parecidos los diagramas de los diferentes aceros. En este diagrama (figura 8)⁴ se observa a 723°C austenita estable. A temperaturas inferiores la austenita es inestable. De izquierda a derecha se observan tres líneas. La primera corresponde a la obtención de martensita mediante un enfriamiento rápido de la austenita. La transformación de austenita en martensita empieza a la temperatura M_i (martensita inicial) y termina a la temperatura M_f (martensita final). Los puntos M_i y M_f también dependen de la composición del acero. Las siguientes dos curvas corresponden a la transformación inicial (0.1%), y final (100%) de la austenita en perlita o bainita (dependiendo de la temperatura y tiempo).

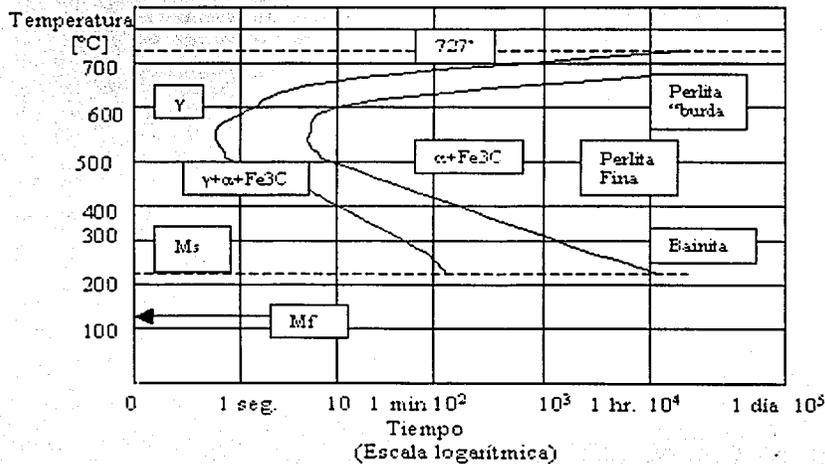


Figura 8. Diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación (TTT) para un acero al carbono (0.77%) eutectoide.

⁴ James F. Shackelford, Ciencia de Materiales para Ingenieros, 3ª edición., PPH-Prentice Hall, México, 1995, Pg. 274, Diagrama TTT del acero eutectoide (0.77% C).

1.16 INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN EN EL DIAGRAMA TTT

La formación de perlita y transformaciones intermedias son retardadas por el níquel y manganeso, en menor medida el cobre y el silicio. El cobalto aumenta las velocidades de transformación. El molibdeno y el cromo retrasan la reacción perlítica, aumentando a su vez la temperatura perlítica, aunque afectan mucho menos a las transformaciones intermedias. Una cantidad pequeña de varios elementos influye en mayor grado que la misma cantidad de un solo elemento.

1.17 FASES MEDIANTE TRANSFORMACIÓN-TIEMPO-TEMPERATURA

1.17.1 Bainita

La bainita se forma a partir de la austenita, depende del tiempo y la temperatura a la que el acero se trata. Es una mezcla de ferrita y carburo de hierro (Fe_3C). Depende de la difusión del carbono (y del tiempo) que fluye de la austenita a la cementita. El tiempo de incubación es función de la temperatura (a menor temperatura mayor tiempo). La bainita no es una fase en equilibrio, por esta razón se transforma en perlita globular. Se parece a la perlita, la diferencia radica en que la perlita forma láminas y la bainita forma placas. Microscópicamente, las placas de la bainita se agrupan como la martensita. En la fotografía 2 se muestra la microestructura de la bainita, a 535X, formada de glóbulos extremadamente finos de $\alpha\text{-Fe}$ y Fe_3C . En la fotografía aparecen estos glóbulos en color blanco ($\alpha\text{-Fe}$) y negro (Fe_3C)

1.17.2 Martensita

La martensita se obtiene mediante un enfriamiento rápido (tratamiento térmico de temple) del acero. Cuando el acero alcanza rápidamente la temperatura M_s comienza la transformación de austenita a martensita. Cuando alcanza la temperatura M_f termina la transformación. Esta transformación es adifusional, ya que no existe difusión de ningún elemento y aparece una nueva estructura cristalina: tetragonal centrada en el cuerpo. La martensita es un componente metaestable que forma una disolución sólida sobresaturada de carbono en el hierro alfa distorsionado o tetragonal, está formada en su retícula por un paralelepípedo semejante al del hierro alfa (α), siendo los átomos de carbono los responsables de la deformación de la retícula, la estructura varía de acuerdo con el cambio del porcentaje de carbono (variación de los parámetros reticulares a y c).

Calentando el acero ($50\text{-}250^\circ\text{C}$) la estructura tetragonal (inestable) de la martensita se transforma a cúbica (idéntica al hierro alfa), precipitándose el carbono en forma de pequeñísimas partículas submicroscópicas. A la primera (obtenida por temple) se le denomina martensita alfa y a la segunda (por calentamiento) se

denomina martensita revenida. La martensita beta corresponde al revenido. Microscópicamente la martensita forma agujas en zigzag (60°) de aspecto acicular. La martensita se obtiene mediante el temple y es responsable de la dureza del acero. En la figura 3 se muestra la microestructura de martensita, 100X, la cual es parecida a agujas. Estas agujas son de color negro sobre el fondo blanco y forman angulos de 60° en zigzag.

Dureza: 50-68 HR_c

Elongación: 0.5-2.5 %

1.17.3 Perlita

La transformación isotérmica ($<723^\circ\text{C}$) de la austenita forma perlita (ferrita y cementita). Transcurrido cierto tiempo inicia la nucleación de perlita. La nucleación ocurre de forma heterogénea en los límites de grano, creciendo posteriormente. El tiempo de nucleación y crecimiento es función de la temperatura (requiriéndose mayor tiempo a mayor temperatura). El espaciamiento interlaminar perlítico depende de la temperatura (a mayor temperatura mayor espaciamiento). El espaciamiento repercute en las propiedades mecánicas (a mayor espaciamiento menor dureza). La difusión del carbono para formar perlita ocurre a través de la austenita, de la ferrita o del límite de la interfase austenita-perlita. En la austenita (límite de grano) se desprende carbono y hierro para formar cementita y ferrita, originándose un gradiente de concentración de elementos. El carbono se desplaza de la austenita a la cementita y el hierro de la austenita a la ferrita. En la intercara fluye carbono hacia la cementita. En la ferrita fluye carbono hacia la cementita.

1.18 CARACTERIZACIÓN DE PIEZAS TRATADAS

Se utiliza un laboratorio de control y una nave de tratamientos (hornos de calentamiento) para los tratamientos térmicos. Para el control de las piezas se utiliza análisis químico, metalografía, ensayos mecánicos (pruebas de tracción, impacto, dureza). Se utilizan microscopios ya sean ópticos o electrónicos. Además es necesario preparar las probetas mediante pulidoras, debastadoras, prensas de montaje en caliente. El laboratorio debe contar con un sistema de revelado fotográfico.

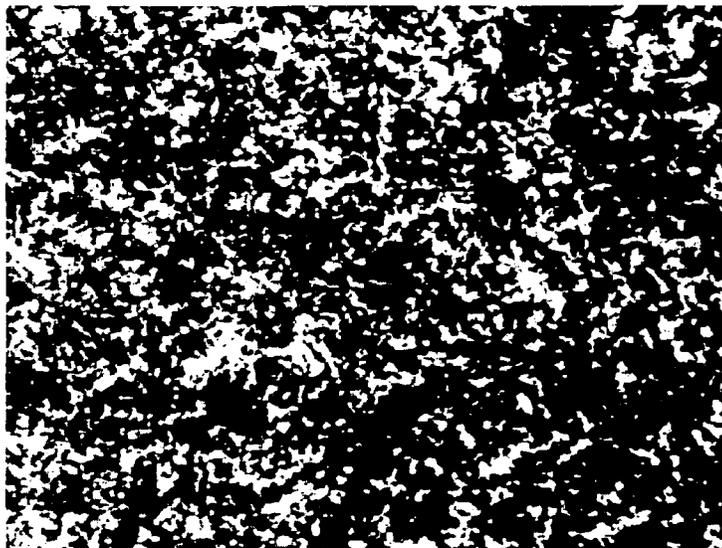


Figura 2. Bainita. Tomado de Metals Handbook, 8ª ed., Vol. 7: Atlas of Microstructures, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1972.

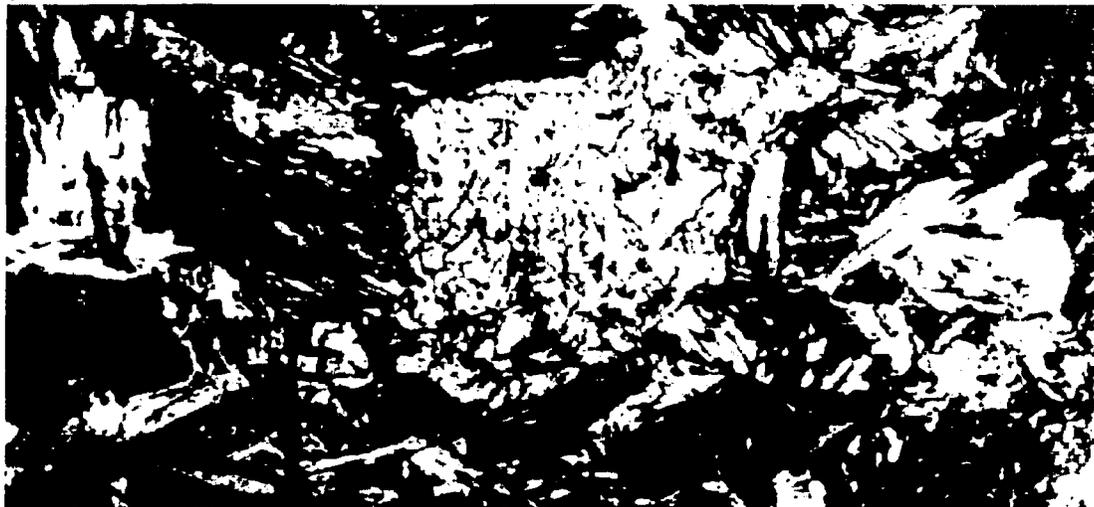


Figura 3. Martensita. Tomado de Metals Handbook, 8ª ed. Vol. 7: Atlas of Microstructures, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1972

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.19 INSTALACIONES

El horno está constituido por una caja, en la que se controla la temperatura y se regula el tiempo y la velocidad de calentamiento. Los hornos se dividen de acuerdo al criterio que se adopte. En la tabla 1⁵, se presenta una clasificación de los hornos.

Tipos de horno	Calentamiento	Eléctrico	Resistencia		
		Á gas	Inducción		
		Combustible			
	Según la atmósfera interna	Vacio			
		Neutra	Argón Helio Nitrógeno		
		Reductora	Exogás Endogás Amoníaco Disociado Hidrógeno Atmósfera sintética		
		Discontinua			
	Según la Solera	Continua	Horizontal	Empuje Barra sin fin Galopante Vibrante	
			Vertical		

Tabla 1. Tipos de Horno.

La temperatura del tratamiento térmico esta en función de la naturaleza del material. Esta temperatura determina el sistema de calentamiento. Los métodos de calentamiento se realizan mediante:

Gas, es económico, pero no se controla la temperatura y por consiguiente tampoco la atmósfera. Alcanza 1100°C. Casi no se utiliza.

Resistencia eléctrica, aprovecha la propiedad de generar calor de los materiales debido al paso de corriente eléctrica, se puede controlar. El horno consta de resistencias eléctricas en sus paredes interiores teniendo

⁵ Pere Molera Solá, Tratamientos térmicos de los metales, Editorial Marcombo Boixareau, Barcelona, España, 1991, Pg. 34. Tipos de hornos.

contacto con la atmósfera del horno. Las resistencias son de nicrom (níquel 70%-cromo 30% y 1100°C) o de cantal o carburo de silicio (1300°C), estas últimas presentan gran resistencia a los gases a altas temperaturas y a la termofluencia. Existen también las de molibdeno (1800°C), tungsteno (2500°C) y grafito (2700°C). Para temperaturas mayores se utilizan hornos de inducción.

Los hornos pueden ser continuos, esto sucede cuando el material (solera) a tratarse, pasa a través del horno en forma continua, y discontinuos si la solera se introduce en el horno por secciones.

El control de la temperatura en el interior del horno se realiza por medio de termopares ubicados en el interior del horno. Los termopares son varillas metálicas con un extremo soldado y una unión conectado a un milivoltímetro.

La masa gaseosa del interior del horno que está en contacto con la pieza a tratar térmicamente es la atmósfera. La atmósfera puede ser neutra, oxidante o reductora, dependiendo de la interacción entre la pieza a tratar y la atmósfera. Es utilizada para evitar reacciones perjudiciales (oxidación o descarburización) y dar lugar a las reacciones previstas, además de asegurar la reducción de óxidos perjudiciales a la pieza a tratar y el aseguramiento de la absorción de gases en el material. Los hornos se dividen según el tipo de atmósfera en:

Vacío, se consiguen mediante bombas mecánicas.

Neutra, casi no se utilizan debido al elevado costo del argón, helio o nitrógeno.

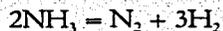
Carburante, se consigue mediante la disociación de hidrocarburos y aire.

La composición de la atmósfera depende del tipo de generador y puede ser:

Exotérmico: En una cámara de combustión se introduce un hidrocarburo y aire seco dosificado donde se queman, a este gas resultante se le elimina el agua y se introduce en el horno para el tratamiento térmico.

Endotérmico: Similar al exotérmico, pero el generador no tiene quemador y los gases reaccionan entre sí en un catalizador calentado externamente.

Para la nitruración se utiliza una atmósfera de amoníaco disociado a 500°C en presencia de un catalizador según la reacción:



La atmósfera mas utilizada es la sintética producida mediante la mezcla de varios tipos de gases, controlándose su temperatura mediante espectrometría de infrarrojo.

1.20 MEDIOS DE ENFRIAMIENTO

El medio de temple mas barato es el agua, utilizado para aceros al carbono y semialeados, aunque no se utiliza en materiales de geometrías complejas debido a la generación de tensiones. El enfriamiento con agua consta de tres etapas:

1. El agua entra en contacto con la pieza a alta temperatura formando un halo de vapor por lo que se enfría mediante radiación.
2. Se rompe el halo por agitación.
3. El agua entra en contacto directo con el metal enfriándose por conducción metal-líquido y por convección del líquido.

Para enfriar se utilizan también disoluciones salinas como el cloruro de sodio o sosa cáustica en agua, ya que enfrían mas rápido debido a su calor específico y a que el halo de vapor lo rompen las pequeñas burbujas que estallan a altas temperaturas, además reducen los riesgos de tensión interna y deformaciones. Las sales se utilizan entre 100°C y 300°C. Es el enfriamiento mas utilizado.

Para piezas complejas se utiliza aceite para enfriamiento, que se caracteriza por tener una densidad de 0.9 Kg/m³, con un punto de inflamación de 170° C. Este aceite se utiliza a 20 ° C, esto se debe a que es menos drástico debido a su baja velocidad de evaporación. Así mismo, el aceite tiene las tres etapas de enfriamiento del agua.

1.21 SISTEMAS DE CONTROL DE TEMPERATURA

Los termómetros de mercurio o de alcohol se utilizan para medir temperaturas alrededor de la temperatura ambiente. Para temperaturas hasta 800°C se utilizan termómetros de resistencia eléctrica, pirómetros termoeléctricos o pirómetros ópticos.

1.22 CONCEPTOS ALREDEDOR DEL TEMPLE DE LOS ACEROS

1.22.1 TEMPLE

El temple es el enfriamiento a alta velocidad del acero que inicia por encima de la temperatura de transformación A_3 , para endurecerlo, lo que provoca la formación de martensita y la ausencia de la perlita. El contenido de carbono y su distribución determinan en gran medida la dureza del acero y la resistencia.

1.22.2 TEMPLABILIDAD

La templabilidad de un acero es la factibilidad de formar martensita a mayores profundidades mediante un tratamiento térmico, está en función del contenido de carbono del acero. La templabilidad depende del tamaño de grano austenítico (a mayor tamaño mayor cantidad de grano martensítico y a menor tamaño de grano mayor probabilidad de formación de perlita) y de los elementos aleantes (todos aumentan la templabilidad menos el cobalto).

1.22.3 VELOCIDAD CRITICA DE ENFRIAMIENTO

La velocidad crítica de enfriamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{seg}$) es aquella por debajo de la cual no aparece martensita en un tratamiento térmico, formándose en su lugar perlita o bainita. A esta velocidad se forma martensita superficial, la martensita del núcleo depende de la composición, tamaño de grano austenítico, diámetro del cilindro a templar y severidad de temple del medio empleado para templar.

1.22.4 DIÁMETRO CRITICO

El diámetro crítico se define para cada acero. Se temple una probeta cilíndrica de dicho acero y se mide su dureza interior, a aquel diámetro donde la dureza de la probeta corresponda a un 50% de perlita y un 50% de martensita se denomina "diámetro crítico". Este diámetro depende de la templabilidad y de la velocidad de enfriamiento. Para mediciones se utiliza el temple ideal, que utiliza medio de temple hipotético en la que se lleva la superficie de la pieza instantáneamente a la temperatura de temple formándose martensita. Existen tablas donde se obtiene el diámetro crítico real (D) y el ideal (D_x). D_x se obtiene mediante el método de Grossman: a partir del porcentaje de carbono y del tamaño de grano austenítico se define el diámetro básico. Este se multiplica por el porcentaje del aleante, obteniéndose así las tablas de Diámetro crítico ideal vs. Diámetro crítico real.

1.22.5 SEVERIDAD DE TEMPLE

Es la efectividad del medio utilizado para enfriar desde la temperatura de austenitización hasta la transformación en martensita y se denomina severidad del temple H. En la tabla 2⁶ siguiente se observan los valores de H.

Severidad de varios medios de temple.	
H	Temple
	En aceite
0.2	Sin agitación
0.3	Agitación moderada
0.5	Buena agitación
0.7	Agitación violenta
	En agua
1	Sin agitación
1.5	Fuerte agitación
	En salmuera
2	Sin agitación
5	Agitación violenta
∞	Ideal

Tabla 2. Severidad de Temple.

1.22.6 ENSAYO JOMINY

Se utiliza en lugar del método Grossman, ya que este último es muy laborioso. Se utiliza una barra cilíndrica de 1 pulg. de diámetro y 4 pulg. de longitud. Se calienta hasta austenizar totalmente la barra y se coloca en un soporte para templarla en un extremo (mediante una corriente de agua). Posteriormente se mide la dureza superficial graficándose en función de la distancia al extremo, con lo que se obtienen las llamadas bandas o curvas de templabilidad.

⁶ Pere Molera Solá, Tratamientos térmicos de los metales, Editorial Marcombo Boixareau, Barcelona, España, 1991, Pg. 47. Severidad del Temple.

1.23 REVENIDO

El acero templado es calentado a diversas temperaturas durante un tiempo variable, obteniéndose durezas cada vez menores, a esto se le conoce como revenido. El revenido reduce la dureza, resistencia a la tracción, límite elástico, y aumenta la tenacidad, elongación y la resiliencia. Esta variación de las propiedades mecánicas se debe al cambio de microestructura durante el proceso de revenido. El revenido se divide en cuatro etapas:

1. Si el contenido de carbono es inferior al 0.2% todo el carbono de la martensita se difunde y segrega en los defectos cristalino (dislocaciones y límites de grano). Si el contenido de carbono es superior al 0.2% se difunde en los defectos y el restante se transforma en carburo epsilon ϵ ($Fe_{2.4}C$). Los carburos tiene estructura hexagonal compacta ($a=2.73\text{\AA}$, $c=4.33\text{\AA}$ y $c/s=1.58\text{\AA}$) dentro de los límites de subgrano en las placas de martensita.
2. En el intervalo de 100°C a 300°C aparece la mezcla de ferrita y carburo epsilon con apariencia bainítica, aumentando su volumen.
3. Los carburos epsilon se disuelven y se precipitan en la cementita, transformándose la martensita de bajo carbono en ferrita y contrayéndose la matriz.
4. Se lleva a cabo en el intervalo de 350°C a 400°C o mayores, produciéndose la coalescencia y esferoidización de los carburos de hierro.

Los elementos aleantes dificultan la dispersión de los carburos de hierro en la cementita y la coalescencia de los carburos. En algunos aceros disminuye la tenacidad de los aceros revenidos en el intervalo de 250°C a 400°C , iniciándose la fragilidad de la tercera etapa del revenido. Con un mayor número de aleantes la cementita envuelve a las agujas de martensita con lo que disminuye la fragilidad a temperaturas superiores.

Se conoce como bonificado al tratamiento térmico que consiste en templado y revenido de un acero.

1.24 TRATAMIENTOS ISOTÉRMICOS

El calentamiento previo al temple se puede realizar por medio de llama y mediante corrientes inducidas, por láser o por haz de electrones. La ventaja de este tipo de tratamiento térmicos superficial es que las propiedades del núcleo apenas varían. Este tratamiento solo se utiliza para aceros entre 0.3% y 0.6% de carbono. En los tratamientos isotérmicos la transformación de la austenita a lo largo del tiempo se lleva a

cabo a temperatura constante. Este tratamiento induce menor cantidad de tensiones que el tratamiento anisotérmico, y origina un cambio de volumen que no varía con el posterior enfriamiento. Los tratamientos isotérmicos son:

1.24.1 AUSTEMPERING

Desde la temperatura austenítica se enfría el acero en un baño de sal o metal a 250°C o 350°C, dejándose el tiempo necesario hasta obtener 100% de bainita, después se temple en agua o aire a 20°C y si se desea se reviene. La microestructura obtenida es bainita.

1.24.2 TEMPLE A LLAMA

Se utiliza para la superficie de la maquinaria o de las estructuras de gran tamaño. Se realiza mediante una llama de oxiacetileno, transformando la fase superficial en austenita, seguida de un enfriamiento rápido (duchas).

1.24.3 TEMPLE POR INDUCCIÓN

Se utiliza para endurecer las superficies de piezas pequeñas. La corriente inducida entre el crisol y la pieza genera suficiente calor para modificar la estructura superficial, posteriormente se retira del horno y se temple.

1.24.4 TEMPLE POR LÁSER

Se hace incidir sobre la superficie del acero un rayo LÁSER⁷ provocando la absorción de una parte de la energía del LÁSER con lo que se austenitiza la superficie de los aceros al carbono. Esto se debe a que el haz de LÁSER es muy localizado, así como a la mayor velocidad de incidencia de calor respecto a la velocidad de transferencia de calor del acero. Para obtener determinado espesor de la capa superficial tratada se debe seleccionar la potencia adecuada del LÁSER y la velocidad de desplazamiento del mismo sobre la superficie. Las ventajas son:

- a) El aporte de calor es bajo y limitado a una delgada capa superficial provocando una mínima distorsión.
- b) No hay ruptura superficial, excepto un pequeño aumento de volumen superficial provocado por el cambio de fase.

⁷ LASER son siglas en ingles de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, que significa amplificación de luz mediante la emisión estimulada de radiación.

- c) Se realiza en piezas ya terminadas debido a su baja distorsión.
- d) Se consigue un control preciso de la profundidad.
- e) Se trata cualquier superficie mediante una combinación adecuada de espejos.
- f) Altas velocidades de proceso y enfriamiento rápido.
- g) Tamaño de grano fino.
- h) La dureza obtenida esta por encima de las obtenidas por métodos tradicionales.

La desventaja es el alto costo del equipo.

1.24.5 TEMPLE POR HAZ DE ELECTRONES

En un filamento de espiral (cátodo) se producen electrones que son acelerados y dirigidos mediante campos electromagnéticos hasta alcanzar la superficie del metal (ánodo), produciendo un calentamiento. Modificando la energía de los campos magnético y eléctrico se produce un cambio en la concentración de los electrones, con esto se varía la profundidad de la capa superficial tratada térmicamente.

1.24.6 ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL MEDIANTE PLASMA EN VACÍO

Plasma es el estado físico de la materia formado por partículas cargadas eléctricamente (iones y electrones) que conserva la neutralidad eléctrica del conjunto. La composición química y microestructura del acero varía mediante el bombardeo y deposición de partículas cargadas de un plasma sobre su superficie. La ionización es producida mediante descargas eléctricas en una atmósfera gaseosa, donde una vez reducida la atmósfera, las partículas se confinan en una zona reducida del espacio. Otra forma de ionizar el plasma es mediante la aceleración de partículas contra porciones superficiales del material mediante campos magnéticos y eléctricos.

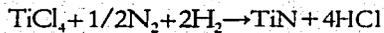
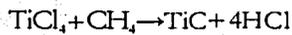
1.24.7 SPUTTERING O PULVERIZACIÓN CATÓDICA

En este proceso se aprovecha el intercambio de momento que tiene lugar entre partículas aceleradas del plasma y átomos del material utilizado como blanco, debido a lo cual los átomos del material adquieren suficiente energía para separarse del material (pulverización). El acero (cátodo) se pone en contacto y la tarjeta (ánodo) se introducen en la cámara de trabajo (o vacío, 1×10^{-5} Pa) que contenga argón, posteriormente se aplica una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, lo que provoca la pulverización del ánodo y la

deposición de estas partículas en la superficie del acero, obteniéndose el recubrimiento superficial. Mediante campos eléctricos y magnéticos se focaliza la deposición, realizándose entre 50°C y 250°C, dichas temperaturas dependen de la velocidad de trabajo. Es utilizado para plásticos, herramientas de corte, fabricación de componentes electrónicos.

1.24.8 DEPOSICIÓN POR VÍA QUÍMICA

El recubrimiento superficial del acero se consigue mediante la descomposición del haluro metálico e hidrógeno mediante la aplicación de corriente eléctrica en una atmósfera de nitrógeno o metano. Las principales reacciones por vía química son:



Se utiliza un reactor de vacío a 750°C, un aparato vaporizador de haluros y mezclador de gases, consiguiéndose multicapas de diversa naturaleza. Este procedimiento presenta el inconveniente de la elevada temperatura produciéndose deformaciones en la pieza del acero. Se utiliza para punzones y herramientas de conformación en frío que permiten tolerancias relativamente amplias.

CAPITULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

DEL

TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO DEL ACERO

CAPITULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO DEL ACERO

2.1 CARACTERÍSTICAS DEL TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO

El tratamiento que combina la acción química y térmica se denomina tratamiento termoquímico o quimicotérmico (TTQ). Este tipo de tratamiento modifica las propiedades de la capa superficial, la estructura y la composición química de un acero o aleación. La finalidad es modificar las propiedades del material tratado. El TTQ se realiza mediante la saturación por difusión de un metal o aleación con elementos metálicos (C, N, B, etc.) o no metálicos (Al, Cr, Zn, etc.). La dureza, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión, frecuentemente, aumentan mediante el TTQ, así mismo, se favorece en varios casos la creación de esfuerzos favorables de compresión residual en la superficie del metal a tratar. Los métodos de saturación por difusión del medio aportante utilizados en el TTQ son:

1. Mezcla de polvos.
2. Medios gaseosos de flujo directo y circulación.
3. Metales o sales fundidas que contengan un elemento difundidor (con o sin electrólisis).
4. Pastas y suspensiones (método de película en suspensión).
5. Aplicación al vacío.

El tipo de producto, dimensiones, grosor de la capa superficial (principalmente) determinan el tipo de método de saturación. El TTQ es heterogéneo, ya que transcurre en diferentes fases contiguas (aisladas una de otra por la superficie interfacial), y ocurre en etapas múltiples, comprendiendo tres etapas (relacionadas entre si):

1. Reacciones en el medio saturante.

2. Absorción en la superficie.

3. Difusión.

Se denomina medio inicial a la mezcla de sustancias químicas utilizadas en el TTQ para saturación. La atmósfera saturante se forma mediante reacciones químicas provocadas a la temperatura de saturación. Las reacciones del medio saturante provocan la formación de átomos activos (elemento difundidor) y la posterior transferencia de estos a la superficie (flujo de átomos). Se conoce como actividad de la atmósfera (o potencial de la atmósfera) a la función de la concentración de equilibrio del elemento difundidor en la superficie del acero, es decir la cantidad de átomos activos del elemento difundidor en equilibrio en la superficie del acero.

La concentración en la superficie depende de la velocidad de suministro y de traslado al interior del elemento difundidor, así como del potencial atmosférico. La concentración es mayor en la superficie que en el interior. El flujo de átomos hacia la superficie debe ser mayor que hacia el interior del material. Mediante la etapa de difusión se controla la velocidad del proceso, utilizándose aceleradores para acortar el tiempo del mismo.

La capa difusiva es producto de la difusión, ubicada junto a la superficie de saturación. Esta capa se diferencia en estructura, composición química y propiedades del resto de la pieza tratada. El núcleo se halla bajo la capa difusiva no siendo afectado por la atmósfera saturante. La distancia entre la superficie y el núcleo es el grosor efectivo de la capa difusiva, y el grosor total es la distancia entre la superficie y la sección medida, la cual se caracteriza por el valor nominal máximo previamente establecido. La zona transitoria está próxima al núcleo determinada por la diferencia entre el grosor total y el eficaz. La zona exterior está debajo de la superficie. La distribución de concentración es medida por parámetros de base o por análisis químico. Los parámetros de base son parámetros que en un ensayo sirven de criterio de cambio de calidad en función de la distancia: concentración del elemento difundidor, estructura, propiedades mecánicas, etc. Los parámetros de la capa de difusión generalmente son: estructura, composición de fases, grosor total y efectivo, distribución de concentración, dureza.

2.2 ARGUMENTACIÓN TERMODINÁMICA DE LOS MEDIOS INICIALES RAZONABLES

Al medio que contiene únicamente elementos o compuestos necesarios para la difusión por saturación se le denomina medio inicial razonable, en el que transcurren reacciones químicas deseables (para la saturación) e indeseables (oxidación, reducción). La difusión transcurre más efectivamente en medios activos (líquidos o gaseosos), la activación suplementaria es realizada por ionización mediante descargas eléctricas o electrolisis.

El elemento difundidor permite mediante una reacción química a la temperatura del tratamiento la saturación del material, provocando la reducción de óxidos y saturación de estos en la superficie.

El análisis de las reacciones químicas permite conocer la composición química del medio razonable, realizándose mediante procedimientos termodinámicos experimentales o de cálculo. El análisis arroja una serie de reacciones de las cuales se seleccionan las más probables de acuerdo con la energía necesaria para su formación. El proceso del TTQ transcurre a presión y temperatura constante, por lo que se analizarán únicamente procesos termodinámicos isóbaro-isotérmico en un sistema químico activo.

Los cálculos termodinámicos determinan la factibilidad de una reacción, eligiendo parámetros a priori (temperatura, presión, concentración), los cálculos termodinámicos no siempre son factibles ya que no existen datos (consulta). En forma experimental se buscan los parámetros que controlan la velocidad del proceso.

2.3 ABSORCIÓN EN LA SUPERFICIE DEL METAL DE SATURACIÓN

El medio y la superficie interactúan provocando que el elemento difusor se concentre en la superficie, debido a que la energía libre en la capa superficial se encuentra en desequilibrio respecto a la atmósfera, produciéndose la absorción. Existe absorción física y quimiosorción. La primera une los átomos (moléculas) mediante fuerzas de Van der Waals y el calor se acerca al de condensación, no requiriendo energía de activación, con temperatura cercana a la ebullición del elemento difusor y formación de capa gruesa. La segunda implica reacción química, es decir, transferencia electrónica mediante la absorción de iones, el calor es el de la reacción, se requiere energía de activación y temperaturas superiores a la de ebullición del elemento difusor, formándose una capa fina monomolecular. La quimiosorción es propia del TTQ. La quimiosorción aumenta la cantidad de iones (cationes y aniones) en la superficie acelerando la difusión, pero el oxígeno la reduce y obstaculiza.

Antes de iniciar el TTQ se retira la capa superficial de óxido, ya sea mecánica o químicamente, pudiéndose realizar mediante pulverización catódica, con tratamiento con elementos de mayor afinidad electrónica que la del oxígeno (flúor, cloro, bromo, yodo) o reducción con hidrógeno a altas temperaturas.

En el vacío los iones inciden sobre la superficie experimentando interacciones elásticas o inelásticas, si es inelástica penetra en el material a cierta profundidad, si es elástica, el ion se repele volviendo al medio saturante para cambiar su carga eléctrica (conversión) y reingresar a la superficie para penetrar en el material.

El átomo introducido pierde su energía debido a los numerosos impactos con los átomos del material, participando del movimiento interno de los átomos. Debido a la difusión, parte de los átomos salen a la superficie formando la capa superficial. Simultáneamente ocurre la pulverización catódica (iones positivos), anódica (iones negativos) del material debido a la interacción entre el elemento difusor y los átomos del material. También existe pulverización por emisión térmica de iones del material, debido al calentamiento por bombardeo iónico. En la profundidad del metal penetran los iones pesados y livianos, interactuando con los átomos de la red cristalina.

2.4 DIFUSIÓN EN LOS METALES

La difusión es el desplazamiento de átomos en el cuerpo cristalino a distancias superiores a las interatómicas. La difusión se divide en autodifusión y heterodifusión. La autodifusión ocurre en metales puros y no existe cambio de concentración del mismo. La heterodifusión es provocada por un cambio de concentración en el material que provoca recristalización fásica. La heterodifusión es propia del TTQ. La noción de difusión únicamente se aplica a un flujo macroscópico de átomos (traslación), las traslaciones macroscópicas son el resultado de pequeñas traslaciones aisladas. El gradiente de potencial químico $\partial\mu / \partial x$ es el responsable de la difusión, este gradiente aplicado al TTQ es el gradiente de concentración $\partial c / \partial x$. Si $\partial c / \partial x = 0$ implica concentración idéntica en todo el material.

La difusión de dos o más elementos ocurre si es soluble uno en otro. La solubilidad de un elemento en otro está determinada por las cuatro condiciones:

1. Los elementos deben tener un mismo radio atómico o una diferencia del 15% de radio como máximo.
2. Sus electronegatividades deben ser similares.
3. Sus valencias deben ser similares.
4. Deben presentar la misma estructura cristalina.

A las condiciones anteriores se les conoce como las reglas de Hume-Rothery en honor a William Hume-Rothery (1899-1968). Para iniciar la difusión es necesario vencer la barrera potencial mediante la energía de activación. Los mecanismos de difusión cristalina son: cíclico (intercambio), aglomeración, sitios vacantes e intersticial. La difusión policristalina es más fácil que la monocristalina, ya que la difusión está condicionada

por la estructura cristalina y por la presencia de defectos, siendo mayor la energía de activación del mecanismo de sitios vacantes e intersticial. La difusión intersticial de los no metales como C, N, B, etc. en el hierro forma soluciones sólidas intersticiales.

2.5 LEYES FUNDAMENTALES DE LA DIFUSIÓN

Se denomina "formalizar el proceso" a la obtención de relaciones cuantitativas entre los parámetros del mismo. Estas relaciones se utilizan para calcular el proceso del TTQ y dependen del material y elementos difusores, así como de su cantidad. El TTQ se subdivide en procesos simples para obtener descripciones matemáticas. La formalización del TTQ consiste en:

1. Descripción de los procesos en el ambiente activo: interrelación entre el potencial y los parámetros tecnológicos.
2. Formalizar el enlace entre la actividad del ambiente y la transferencia de masa (flujo) del elemento difundidor.
3. Describir la cinética de saturación por difusión: composición física, estructura, distribución de concentración.

La descripción de la difusión se basa en las leyes primera y segunda de Fick. Dados dos materiales A y B ocurre difusión entre los átomos del material A y del material B. La probabilidad de moverse es la misma para cada átomo del elemento A en cualquier dirección. La concentración y el potencial químico del átomo A que se encuentre junto a los átomos del elemento B, provocará un flujo de átomos de A hacia el elemento B. Esto mismo le sucederá a los átomos del elemento B al difundirse en el sólido A, a esto se le conoce como la primera ley de Fick, representándose mediante la ecuación:

$$J_x = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Donde J_x es el flujo de los elementos que se difunden en la dirección x debido a un gradiente de concentración $\partial c / \partial x$. La difusividad o coeficiente de difusión D indica que tan factible es la difusión de los elementos difusores en el metal a saturar.

La segunda Ley de Fick toma en cuenta el tiempo t necesario para la difusión de los elementos, es decir, el gradiente de concentración cambia con el tiempo y depende del potencial químico de elemento difusor principalmente. La ecuación que representa la segunda ley de Fick es:

$$\frac{\partial c_x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D * \frac{\partial c_x}{\partial x})$$

Donde $\frac{\partial c_x}{\partial t}$ es la variación de concentración en x al transcurrir el tiempo. La ecuación de la segunda ley tiene como solución:

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \text{erf} \left[\frac{x}{2 * (Dt)^{1/2}} \right]$$

Donde c_0 es la concentración volumétrica inicial del elemento difusor en el metal antes del proceso de difusión, c_x la concentración en la distancia x y c_s es la concentración en la superficie del metal a saturar, erf es la función de error Gaussiana. Existen graficas y tablas para la solución de la segunda ley de Fick.

Mediante la ecuación de Arrhenius se relaciona la difusividad D , el coeficiente de difusión D_0 propio de cada material, la temperatura absoluta T y la energía necesaria para la difusión Q . La ecuación de Arrhenius para la difusión se escribe:

$$D = D_0 * e^{(-Q / RT)}$$

Donde R es la constante universal de los gases, los valores de R son en los distintos sistemas de medición:

$$R = 0.08314 \text{ bar}\cdot\text{m}^3/(\text{kgmol}\cdot\text{K}) = 8.314 \text{ kJ}/(\text{Kgmol}\cdot\text{K}) = 1545 \text{ ft}\cdot\text{lb}_f / (\text{lbmol}\cdot\text{R}) = 1.986 \text{ Btu}/(\text{lbmol}\cdot\text{R})$$

La energía de activación Q es mayor en el volumen de grano que en la frontera del mismo, y la energía en la frontera es mayor que la energía en la superficie del material. Por esta razón, la difusión es menor en el volumen del grano que en la frontera del mismo, y la difusión en la frontera de grano es menor que en la

superficie del material a saturar. En la tabla 3⁸ se presentan los valores de difusividad de algunos sistemas metálicos.

La actividad saturante de la atmósfera depende de su actividad o potencial. El potencial se caracteriza por la concentración del elemento difundidor en la superficie al equilibrarse con la atmósfera, y depende de su composición, temperatura, presión. Termodinámicamente se determina por la interacción entre la atmósfera y el acero. Reuniendo descripciones formalizadas de procesos gaseosos, transferencia de masa y difusión se obtienen las interacciones para vincular parámetros tecnológicos y determinar la concentración del elemento difundidor y el grosor de la capa.

Soluto	Solvente	D_0 (m^2/s) $\times 10^{-6}$	Q (KJ/mol)	Q (Kcal/mol)
Carbono	Hierro fcc	20	142	34.0
Carbono	Hierro bcc	220	122	29.3
Hierro	Hierro fcc	22	268	64.0
Hierro	Hierro bcc	200	240	57.5
Níquel	Hierro fcc	77	280	67.0
Manganeso	Hierro fcc	35	282	67.5
Zinc	Cobre	34	191	45.6
Cobre	Aluminio	15	126	30.2
Cobre	Cobre	20	197	47.1
Plata	Plata	40	184	44.1
Carbono	Titanio hcp	511	182	43.5

Tabla 3. Datos de Difusividad.

Existe un cambio brusco de concentración entre las fases y las fronteras interfásicas. El crecimiento de la capa de difusión polifásica está basado en el mecanismo de formación de una placa y el balance de masa de la interfase. El balance de masa se basa en la distribución de la concentración debido al gradiente de concentración.

Cuando existen varias fases el elemento difundidor se va distribuyendo en cada una de ellas a diferente velocidad y con diferente concentración, llegando por la interfase y entrando a través de esta a la fase a saturar. El grosor de la capa de difusión varía dependiendo de las fases, concentración, temperatura, presión.

⁸ L. H. Van Vlack, Elements of Materials Science and Engineering, 4^a edición. Addison-Wesley Publishing Co. Inc., Massachuset. , USA., 1980.

2.6 DIFUSIÓN Y LOS DEFECTOS DE LA ESTRUCTURA

La difusión en el TTQ se divide en difusión volumétrica y difusión en el límite de grano (intergranular), observándose que todos los defectos intergranulares y la temperatura afectan la difusión. La región intergranular difiere en composición y estructura respecto al grano en sí.

La difusión volumétrica se realiza en el interior de cada grano, siendo mayor la difusión que en la intergranular. La difusión disminuye si aumenta la temperatura a diferencia de la intergranular. Cuanto más fino es el grano, mayor es la difusión.

En la difusión intergranular es mayor su velocidad difusiva que en la volumétrica debido a la elevada cantidad de sitios vacantes que aumentan la posibilidad de flujo y disminuyen la energía de activación. Cuanto mayor es el área de límites de grano mayor es la difusión al aumentar la temperatura.

Las dislocaciones aumentan y facilitan la velocidad de difusión de elementos sustitucionales, sobre todo la intergranular de ángulo pequeño. Por otro lado, la influencia en los elementos intersticiales es contradictoria, pudiendo estos, aumentar o disminuir la velocidad de difusión, todo esto depende de muchos factores.

La energía de activación de las dislocaciones de borde es similar a las de límite de grano, siendo mayor la difusión en las dislocaciones que en la red cristalina.

Cuando se forma la capa difusiva surgen en ella tensiones debido a las diferentes estructuras entre la superficie y el interior. A mayor concentración mayor tensión. Debido a que la magnitud de las tensiones es alta no provocan mayores dislocaciones pero si aumentan la densidad de las dislocaciones ya existentes. En la superficie la densidad de dislocaciones es mayor que en el interior, pudiendo existir autodifusión acelerada.

En las fronteras interfásicas al igual que en las intergranulares existe aglomeración de defectos, lo que aumenta la difusividad. Al aumentar las dimensiones de la segunda fase y disminuir las fronteras de la primera se provoca una reducción del flujo difusivo.

La deformación en frío antes del TTQ aumenta la profundidad de la capa difusiva acelerando la difusión de átomos intersticiales. Se observa una difusión predominante en las líneas de deslizamiento dentro del grano.

2.7 MECANISMO DE FORMACIÓN DE LAS CAPAS DIFUSIVAS

Mediante el TTQ surge en la superficie de saturación una formación laminar de compuestos intermetálicos o de otras combinaciones del elemento difusor con el metal a saturar, lo que forma la capa difusiva. Primeramente el elemento difusor se acumula en la superficie del metal hasta el límite de la solubilidad, lo que da lugar a la formación de compuestos superficiales (fases). Posteriormente, la secuencia de formación de nuevas fases en la capa difusiva es el resultado de la difusión de los elementos difusores que reaccionan químicamente con el metal base. La formación del revestimiento difusivo depende de muchos factores.

El método utilizado para el TTQ determina el suministro del elemento difusor a la superficie de saturación influyendo en la estructura del revestimiento. Si el medio inicial en el TTQ suministra la cantidad suficiente de elementos difusores en estado activo, entonces el TTQ está determinado por la etapa de difusión. El elemento difusor después de ser absorbido penetra en la profundidad del metal. En una saturación prolongada surgen de modo sucesivo capas monofásicas correspondientes al diagrama de fases a la temperatura del TTQ. No existen zonas bifásicas en los procesos difusivos ya que estos se producen por el cambio brusco de concentración o potencial químico, y por cada fase existe solamente una diferencia de potencial. La interacción difusiva de dos elementos transcurre en condiciones de desequilibrio y la zona de homogeneidad resulta algo diferente de la del diagrama de equilibrio, esto mismo sucede con el revestimiento estructural. La microestructura está asociada con el tipo de diagrama de estado binario.

Las velocidades de crecimiento de las fases de la capa difusiva son diferentes entre sí y dependen del método de obtención. Las capas fásicas de rápido crecimiento se forman a costa de las fases de lento crecimiento. La recrystalización de la capa difusiva durante la saturación comienza por la formación en la superficie de núcleos de nueva fase que crecen en direcciones radiales en todos los sentidos formando semiesferas. El crecimiento de estos granos se detiene mediante el crecimiento del de sus vecinos. Por lo general los granos columnares están orientados perpendicularmente hacia el interior de la superficie de saturación. Si en la capa difusiva durante el enfriamiento no se produce la recrystalización entonces se observarán los granos columnares. Para poner de acuerdo la estructura de la capa superficial con la del diagrama de equilibrio se utiliza un recocido prolongado, con lo que se pueden reestablecer las fases omitidas.

2.8 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL Y CALCULO DE LOS PARÁMETROS DEL TTQ

Para los cálculos prácticos del TTQ es necesario conocer el coeficiente difusivo, la actividad o potencial de la atmósfera, la transferencia de masa y las ecuaciones que describen las etapas aisladas del TTQ.

El coeficiente de difusión, que es el parámetro fundamental que caracteriza la cinética de saturación por difusión, se determina de forma experimental mediante la concentración del elemento difusivo en el grosor de la capa o analizando la cantidad del elemento difusivo en función del tiempo.

La transferencia de masa es la velocidad a la que el elemento difusor difunde en el material base y se obtiene de tablas experimentales, este coeficiente depende de rugosidad, defectos, deformaciones, orientación cristalográfica y la velocidad de los gases de la atmósfera.

La actividad o potencial de la atmósfera es el valor de la concentración del elemento difusivo establecida en la superficie del metal al equilibrarse con la atmósfera, ya sea un medio líquido, sólido o gaseoso. Esta actividad de la atmósfera depende de su composición, temperatura, presión y se determina mediante la termodinámica de la interacción entre la atmósfera saturante y el material, es decir determina el poder saturante de la atmósfera.

Durante el proceso difusivo existe una dependencia entre el coeficiente de difusión y la concentración, lo que implica que en presencia de un gradiente de concentración el coeficiente de difusión varía en el espesor de la zona de difusión. La influencia de la temperatura sobre el coeficiente de difusión está establecida mediante la ley de Arrhenius:

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/RT)$$

En donde Q es la energía de activación, $D(T)$ es la cantidad de elemento difusor que penetra en el material a la temperatura T y D_0 es el coeficiente de difusividad. La relación existente entre la temperatura T y el coeficiente difusivo D_0 se obtiene de tablas experimentales. Cuando se modifica el tratamiento (en el intervalo de temperatura) se modifica la difusión, lo que provoca la variación de la energía de activación Q .

Los elementos aleantes poseen la propiedad de variar el coeficiente de difusión D_0 , la energía de activación Q y el coeficiente de transferencia de masa β .

Cuando se utilizan una atmósfera de actividad variante para el TTQ del acero es necesario conocer únicamente el coeficiente de transferencia de masa β para los cálculos prácticos.

2.9 PRINCIPIOS GENERALES DE LA SIMULACIÓN MATEMÁTICA DEL TTQ

La complejidad del proceso TTQ dificulta la definición a priori de los regímenes tecnológicos necesarias para obtener determinadas propiedades en el metal, por esta razón muchos regímenes tecnológicos se obtienen mediante prueba y error.

Los parámetros tecnológicos son las condiciones tanto físicas (presión, temperatura, etc) como las químicas (potencial, electronegatividad, etc), así como los aparatos o instalaciones necesarias para llevar a cabo el TTQ. La formalización del proceso es la relación cuantitativa de los parámetros tecnológicos con el fin de pronosticar los regímenes tecnológicos óptimos.

Mediante el método de prueba y error y el uso de programas de computación diseñados para estos procesos se han podido determinar los modelos matemáticos que rigen los diferentes procesos del TTQ. Los modelos matemáticos y análisis del TTQ tienen las siguientes ventajas:

1. Análisis del proceso de TTQ a bajo costo, menor energía, tiempo y sin errores.
2. Estudio del proceso en cualquier condición posible, variando los parámetros tecnológicos.
3. En algunas etapas del TTQ no se pueden medir los parámetros, entonces mediante simulación se determinan dichos parámetros y sus resultados.
4. Mediante la simulación se puede comprender totalmente los distintos mecanismos del TTQ y verificar el grado de aproximación respecto a la teoría.

Disponiendo del modelo correcto del TTQ se predice la estructura, composición física, grosor de la capa difusiva, así como la determinación de los resultados si se varían los parámetros tecnológicos, ya que de otra forma sería muy difícil.

El primer paso para la obtención del modelo es el planteamiento y del objetivo de la simulación del TTQ, es decir, que resultado deseamos obtener.

El segundo paso es la elección o elaboración del modelo numérico en la computadora o la determinación analítica del modelo y su adecuación a la realidad. Para construir el modelo se requiere la descripción total del

TTQ mediante la determinación de la interdependencia de los parámetros tecnológicos de entrada y la actividad atmosférica.

El tercer paso es la determinación de la relación entre la actividad o potencial de la atmósfera y la transferencia de masa β .

El último paso es la descripción cinética de la saturación por difusión que determina la composición física, estructural y concentración del elemento difusivo.

2.10 SATURACIÓN POR DIFUSIÓN DE LAS ALEACIONES CON METALES Y NO METALES

2.10.1 MÉTODO DE SATURACIÓN DIFUSIVA CON MEZCLAS EN POLVO

Este es un proceso isotérmico utilizado en alitación, cromizado y siliciuración del acero y aleaciones. La mezcla de polvo está compuesta por el elemento difusor, un óxido (formado por el elemento difusor y el oxígeno) y un activador. La temperatura del tratamiento está en función de la composición del acero, llevándose a cabo entre 900° C y 950° C. La mezcla y el acero se colocan en un contenedor hermético, que permite la circulación del aire y aísla la atmósfera interna durante la saturación. Al elevarse la temperatura el activador inicia las reacciones químicas en la mezcla de polvos acelerando el proceso difusivo, el óxido forma un recubrimiento superficial impidiendo la sinterización de la mezcla. Las reacciones químicas de la atmósfera provocan la circulación de los gases en el contenedor transfiriendo el elemento difusor a la superficie del acero. El hidrógeno y nitrógeno formados en las reacciones desplazan el aire impidiendo la oxidación, además el hidrógeno reduce los óxidos en la superficie del acero. La dispersión de los polvos de la mezcla y la tecnología utilizada determinan la velocidad de saturación difusiva y la calidad superficial. El inconveniente de este tratamiento es que no se pueden regular los gases en el interior del contenedor, es laborioso el proceso de tamizado de la mezcla de polvos, no se pueden saturar adecuadamente las cavidades profundas de las piezas y el reactivo HCl es nocivo para las instalaciones.

2.10.2 MÉTODO DE SATURACIÓN DIFUSIVA EN MEDIOS GASEOSOS

Se utiliza un gas para el transporte del elemento difusor al interior del acero, mediante este gas se reduce el oxígeno para evitar la oxidación. El método se clasifica en flujo directo y método por circulación.

Flujo directo.

Se utilizan dos contenedores, en el primero se coloca la pieza a tratar, en el segundo el gas transportador y el elemento difusor. Se eleva la temperatura del gas provocándose reacciones químicas no reversibles, uniéndose el gas y el elemento difusor. Posteriormente se permite el libre flujo del gas hacia el acero lográndose la difusión. Por último se evacua el gas que contiene los óxidos reducidos del proceso. Para este método se utiliza hidrógeno como gas transportador, aunque en algunas ocasiones se utilizan gases inertes. Este tratamiento casi nunca se utiliza debido al alto costo de los gases y a la formación de compuestos superficiales de hidrógeno y de haluros pesados.

En el método de flujo directo unidireccional se forman flujos gaseosos laminares que forman capas laminares gaseosas de composición diferente, variando con esto la estructura y composición superficial.

En el método de flujo directo turbulento se utilizan gases a alta velocidad de circulación, por esta razón se usan obras de purificación para evitar la influencia perniciosa de los gases utilizados.

Método de circulación.

En una cámara se encuentra el gas y el elemento difusor, donde se eleva la temperatura produciéndose reacciones químicas reversibles, que son controladas mediante dicha temperatura. En otra cámara está el acero. Las reacciones químicas y la temperatura modifican la actividad del elemento difusor en la atmósfera y en el acero, lo que provoca la reducción sistemática del gas transfiriéndose así el elemento difusor hacia el acero. La peculiaridad de este proceso es que el flujo de gas es forzado mediante ventiladores. Esta circulación propicia la diferencia de presiones parciales entre el gas y la atmósfera en la superficie del acero, lo que ocasiona el desproporcionamiento del elemento difusor y la consecuente difusión. El gas utilizado en este método es vapor de halógenos o de haluros. Las reacciones que se pueden presentar son.

1. Desprendimiento o dismutación: $1/n \text{Ehal}_n \leftrightarrow m - n/mn \text{E} + 1/m \text{Ehal}_m$
2. Disociación: $\text{Ehal}_m \leftrightarrow \text{E} + m/n \text{Hal}_n$
3. Reducción: $\text{Ehal}_m + n/2 \text{HHal} + \text{E}$

Donde hal son halogenós (F, Cl, Br, I) ; E, el elemento difusor; m, n, números enteros. Para ambos métodos el medio gaseoso debe cumplir con:

1. Ser volátil.
2. No condensarse a las temperaturas de trabajo.
3. Autoreducirse.
4. Nunca reaccionar mediante sustitución con la superficie del metal.
5. La separación del elemento difusor del medio gaseoso debe corresponder a su absorción en la superficie del acero durante la formación de soluciones sólidas o combinaciones intermedias.

2.10.3 MÉTODO DE SATURACIÓN DIFUSIVA A BASE DE SUSPENSIONES Y PASTAS

Este tratamiento está situado entre la saturación por mezcla de polvos y la fundición en metales, también se le conoce a este método como método de película de suspensión. La suspensión consta de fase líquida y gaseosa. Para el medio líquido se utilizan compuestos orgánicos que retengan eficientemente las partículas de polvo en estado de suspensión, las cuales se preparan con elementos saturantes de partículas menor o igual a 40 μm y un vehículo orgánico. Esta suspensión se aplica con pincel en piezas perfectamente acabadas, por inmersión o por pulverización, posteriormente se secan al aire y se recocen al vacío, en argón o en aire. Se utiliza un horno de inducción eléctrica, elevándose la temperatura mediante la descarga eléctrica, ya sea en la difusión o en el recocido utilizado en este proceso. Antes del calentamiento la superficie se cubre con la pasta, que consta del elemento difusor, fundente y el aglutinante (vehículo orgánico). Para cada uno de los procesos descritos a continuación se selecciona un medio razonable para la pasta.

La temperatura de recocido y la naturaleza de los elementos saturantes determinan el espesor de la capa difusiva. Los vehículos orgánicos aseguran la retención del elemento difusor, así como un secado rápido y una capa difusiva regularmente uniforme. Durante el recocido las componentes orgánicas se queman y volatilizan para permitir la difusión y no ejercer influencia nociva. Se utilizan ampliamente las suspensiones a base de colidon (nitrocelulosa) en amilacetato (éter amílico del ácido acético). La presencia de óxidos en las partículas y en la superficie dificultan la difusión, aunque durante el calentamiento se producen reacciones químicas entre los elementos saturantes y los óxidos lo que contribuye a la formación de capas difusivas de alta calidad.

La fase líquida se forma mediante la utilización de elementos difusores fusibles (aluminio) a las temperaturas de trabajo. La disolución de la fase sólida transcurre hasta que la concentración de los elementos difusores alcanza el nivel de formación de compuestos sólidos poco fusibles. Después de la cristalización surgen estructuras superficiales de forma dendrítica, después de esta cristalización la difusión transcurre en fase sólida.

Otro mecanismo de revestimiento es cuando no se forma la fase líquida en la superficie, esto depende de la relación existente entre el espesor superficial, temperatura de calentamiento y el material del acero. Cuando el espesor del recubrimiento es menor que el crítico entonces, el revestimiento se forma sin fusión, provocado por la temperatura que influye directamente en la interacción entre las partículas difusoras y la superficie de saturación.

Las ventajas respecto al método de polvos son el menor costo, obtención relativamente sencilla de recubrimientos de componentes múltiples y posibilidad de focalizar el revestimiento a una parte superficial específica de la pieza a tratar. La desventaja es que no se puede asegurar una capa uniforme difusiva, así como la imposibilidad de cubrir superficies internas, esto provoca discontinuidades superficiales y la consecuente disminución de resistencia a los esfuerzos mecánicos. Otro inconveniente de este proceso es la gran duración del mismo, para evitar esto se aumenta la temperatura lo que incrementa la velocidad de las reacciones químicas.

Se utiliza un horno de inducción eléctrica, elevándose la temperatura mediante la descarga eléctrica, ya sea en la difusión o en el recocido utilizado en este proceso. Antes del calentamiento la superficie se cubre con la pasta, que consta del elemento difusor, fundente y el aglutinante (vehículo orgánico).

2.10.4 MÉTODO DE SATURACIÓN DIFUSIVA A BASE DE METALES Y SALES FUNDIDAS

Cuando ocurre que la temperatura de fusión es considerablemente menor que la temperatura del metal a recubrir entonces se utiliza el método de sales fundidas durante un intervalo de tiempo corto, obteniéndose un recubrimiento de unas cuantas decenas de micras de espesor. Primeramente la pieza se lava y decapa, posteriormente se sumerge en sales fundidas a una temperatura entre 400° C y 600° C y se enfría al aire. Para piezas importantes se sigue un recocido de homogeneización entre 900° C y 1000° C. La ventaja es la relativa sencillez de su aplicación. Las desventajas son las altas temperaturas que provocan la evaporación de las sales, acumulación de productos de reacción en el crisol que hay que evacuar periódicamente, la corrosión superficial de los crisoles, la dificultad del tratamiento de piezas de gran tamaño y el alabeo de las piezas muy

delgadas, las aristas de acabado deficiente no se recubren adecuadamente y sobre todo la posibilidad de explosiones debido al uso de sustancias explosivas manejadas sin precaución. Debido a la gran cantidad de desventajas este método casi no es utilizado en la industria.

2.10.5 MÉTODO DE SATURACIÓN DIFUSIVA CON APLICACIÓN DEL VACÍO

Algunos metales tienen la capacidad de volatilizarse en el vacío a alta temperatura, esto se aprovecha para obtener recubrimientos superficiales. Los átomos que se volatilizan se desplantan en el espacio y colisionan con el gas inerte que los desplaza hasta la superficie a recubrir, donde se difunden, aunque ciertas cantidades de átomos vaporizados se precipitan sobre el metal a evaporar y sobre las paredes del horno. Cuando el vapor saturado se forma en condiciones de equilibrio se consigue que la velocidad de condensación sea igual a la velocidad de vaporización, además de que la velocidad de precipitación depende únicamente de la velocidad de evaporación. La presión de vapor depende únicamente de la temperatura. La presión debe mantenerse constante ya que al elevarse el grado de impureza superficial aumenta. El material de recubrimiento se calienta mediante radiación con calentadores eléctricos, inductores eléctricos o haz de electrones. Para calentar materiales con punto de fusión superior a 1000° C se utiliza el haz de electrones. Las precauciones a tener son el cuidar el equipo contra los metales evaporados, además las piezas deben ser giradas para su recubrimiento. Este método garantiza un alto grado de pureza pero no de uniformidad superficial.

2.10.6 MÉTODO DE SATURACIÓN DIFUSIVA MEDIANTE METALOTERMIA

En este método el medio inicial son los polvos con óxidos de los elementos saturantes, el activador y el reductor (aluminio). Este es una variante del método de saturación con polvos. Este proceso se clasifica en combinación y por separado. Se realiza en dos etapas: reducción de óxidos y la difusión debida a activadores.

Combinado.

Las piezas a tratar se encuentran en la mezcla aluminotérmica durante las reacciones de reducción y la posterior saturación difusiva por los elementos reducidos.

Método por separado:

La mezcla en polvo se separa mediante aluminotermia y después se realiza la saturación difusiva similar al método de polvos ordinario.

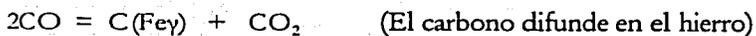
El aluminio es adecuado para la reducción de óxidos a las temperaturas de fusión de elementos difusores como los óxidos de Ti, Si, B, Cr, Nb, Mn, V y Ni entre otros. Para absorber parte del calor de reducción se adicionan elementos aditivos de balasto, uno de los mas utilizados es el óxido de aluminio.

Las reacciones de reducción se llevan a cabo casi hasta el final del proceso, por lo que parte del aluminio es absorbido, no obstante se puede hacer que el aluminio libre no quede en la mezcla. El proceso por separado se utiliza cuando en la reacción aluminotérmica se genera gran cantidad de calor. La segunda etapa del proceso comienza debido a los activadores utilizados, en el caso del proceso combinado se utiliza NH_4Cl o NH_4F , y en el proceso por separado se utiliza AlF_3 o NaF . El aplicar el método aluminotérmico para saturación por difusión permite obtener diferentes tipos de revestimientos con propiedades similares obtenidas en el método tradicional de polvos y con un menor costo.

2.11 CEMENTACIÓN O CARBURACIÓN

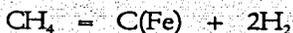
2.11.1 TIPOS DE CARBURACIÓN

Consiste en la saturación difusiva superficial del acero con carbono, la temperatura depende del tipo de carburación de que se trate, el tiempo de tratamiento depende de la temperatura y el espesor deseados. Las propiedades definitivas se obtienen después del temple y revenido, obteniéndose mayor dureza superficial, resistencia al desgaste y límite de fatiga. Este tratamiento se puede aplicar mediante fase gaseosa, líquida o sólida. El medio utilizado para la carburación debe contener elementos activos de carbono que se obtiene de las diferentes reacciones. Las reacciones que producen la carburación superficial son las siguientes:



2.11.2 CARBURACIÓN GASEOSA

Se utiliza un gas portador endotérmico y un gas carburante (metano, propano, etc), este gas carburante a 600°C se disocia y reacciona con la austenita, permitiendo la difusión del carbono en el acero, según las reacciones:





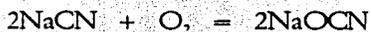
El porcentaje de óxido de carbono en la atmósfera está determinado por la relación $p\text{CH}_4 / p\text{H}_2$, donde p es el índice porcentual del peso de dichos reactivos. La constante de equilibrio K es:

$$K = \frac{[\text{CO}]^2 [\text{H}_2]^2}{[\text{CO}_2] [\text{CH}_4]}$$

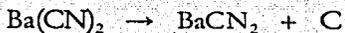
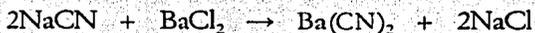
La actividad en carbono se define como el porcentaje en carbono conseguido, a un potencial en carbono determinado y a una temperatura fija, en función del tiempo de permanencia en el horno.

2.11.3 CARBURACIÓN LIQUIDA

En este procedimiento se sumerge el acero en baños de sales fundidas, que proporcionan el carburante. Las sales se componen de cianuros de sodio, potasio y de calcio adicionados con catalizadores de la carburación como lo son cloruros y fluoruros de calcio y estroncio o de bario. El mecanismo se realiza realmente mediante la fase gaseosa, el cianuro y oxígeno reaccionan a la temperatura de difusión según las reacciones:



El agente carburante es el monóxido de carbono, si se utiliza el cloruro de bario, las reacciones son:



Los hidrocarburos líquidos que más se utilizan son el benceno, pirobenceno entre otros, lo que garantiza altas velocidades del proceso, una capa uniforme y un mínimo contenido de compuestos sulfurosos.

2.11.4 CARBURACIÓN SÓLIDA

En realidad se realiza mediante fase gaseosa, consiste en introducir el acero en el horno junto con carbón vegetal y activantes como carbonatos de sodio o de bario a una temperatura de 900° C, las reacciones son:



Las piezas se colocan en cajas de aceros soldadas o de hierro colado. Primero se apisona una capa de carburante, después la pieza y por último otra capa de carburante. La caja se cierra y se coloca arcilla refractaria sobre la caja para sellarla, se introduce al horno a 1000° C aproximadamente 6 horas. Un inconveniente de la cementación sólida es la gran duración del proceso, por lo que se utilizan cajas cilíndricas con tubos interiores para acelerar el proceso debido a su geometría. Cuando se requiere cementar solo una parte de la pieza se coloca el carburante en la parte superior de la caja y en la inferior arena. Las desventajas son la imposibilidad de controlar el proceso, la necesidad de calentar la masa carburante y el alto costo de las operaciones. La ventaja es la sencillez de la cementación con carburante sólido por lo que se utiliza en la fabricación de lotes pequeños y unitarios.

2.11.5 TRANSFERENCIA DEL CARBONO EN LA CEMENTACIÓN

Cuándo el potencial químico del carbono en el medio saturante es mayor que en el hierro se presenta la difusión del carbono en el hierro α o γ . En el proceso de carburación la fuente de carbono activo es el óxido de carbono. La reacción química entre el C y CO_2 permite el desplazamiento del C hacia el hierro (Fe γ , austenita), comenzando esta difusión a la temperatura de la fase γ . Cuánto mayor es la cantidad de carbono en la austenita y menor la temperatura, tanto mayor es la actividad. Para determinar la actividad del carbono en la austenita se puede hacer uso de la ecuación:

$$\text{Ln } a_c = \text{Lg} (N_c / (1 - 5N_c) + 0.9N_c^2) + 2105/T - 0.6735$$

donde N_c es la fracción atómica del carbono, T la temperatura absoluta (°K). La acción carburante de la atmósfera está determinada por el potencial de carbono, así mismo la actividad del carbono está influenciada por los elementos diluidos en la austenita debido a las interacciones atómicas.

2.11.6 FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA CAPA CEMENTADA

Formación de la capa cementada.

El carbono se absorbe en estado elemental difundiéndose en el hierro. Si la difusión es a temperaturas inferiores a la eutectoide se forma una solución sólida de carbono en hierro α , al saturarse esta fase, la superficie se cubre de cementita. No existe cementación debajo de la temperatura A_1 del acero, ya que la ferrita absorbe muy poco carbono y la capa de cementita es pequeña. Arriba de la temperatura A_3 el carbono se difunde en el hierro γ (austenita) que al saturarse comienza la formación de núcleos de cementita, seguida de carburos superficiales. La capa bifásica austenita-cementita no se forma. Industrialmente la cementación se realiza solo en la austenita seguida de un enfriamiento lento que da lugar a la formación de la capa ferrito-austenítica. La concentración final de carbono es mayor en la superficie. Si la concentración superficial de carbono es alta se forma una red de cementita que se desprenderá del acero, afectando las propiedades. Después del enfriamiento lento se tienen tres zonas:

1. Hipereutectoide, formada por perlita y cementita secundaria que se encuentran junto a los granos de austenita.
2. Eutectoide, formada por perlita laminar.
3. Hipoeutectoide, formada por perlita y ferrita.

La velocidad de difusión de los elementos aleantes es inferior a la del carbono en el hierro. En los aceros con cromo la concentración de carbono en la superficie aumenta y, al llegar al límite de saturación durante el tratamiento se forma en la capa difusiva una zona bifásica de austenita y carburo $(Fe,Cr)_3C$. La zona austenita-carburo surge, prácticamente, en la capa cementada solo al alear el acero con elementos formadores de carburos, en primer lugar con cromo, el cuál se forma primero en la superficie sobre las fronteras de los granos y con el tiempo se desplazan hacia el interior del grano. Los carburos en exceso tienen forma globular.

La difusión del carbono en el hierro γ es menor que en el hierro α . Las propiedades de la capa cementada dependen en gran medida de la distribución del carbono en el grosor de la capa. El descenso en la concentración superficial de carbono o descarburización empeora las características mecánicas del acero. Para obtener las propiedades mecánicas adecuadas se debe controlar la temperatura, tiempo y actividad, principalmente.

Propiedades de la capa cementada

La dureza superficial para los aceros debe estar entre 58 y 62 HR_c y en el núcleo entre 30 y 45 HR_c. El volumen específico es mayor en la capa cementada que en el núcleo, lo que origina tensiones. En la superficie se precipitan carburos y óxidos que disminuye la posibilidad de formar aleaciones de la austenita. Una gran cantidad de austenita residual de volumen específico reducido disminuye los esfuerzos residuales de compresión lo que reduce el límite de fatiga. El revenido provoca la reducción de austenita residual y el aumento de los esfuerzos residuales. El trabajo en frío transforma la austenita residual en martensita por lo que surgen grandes esfuerzos residuales de compresión, lo que reduce el límite de fatiga.

Grosor de la capa cementada

El grosor efectivo depende de la composición que tuvo la austenita antes del temple, cuánto mayor es la templeabilidad del acero tanto mayor el grosor efectivo de la capa. El grosor efectivo está comprendido entre la superficie y la zona interna cuya dureza sea 50HR_c. El grosor efectivo de la capa es directamente proporcional a la velocidad de enfriamiento de la pieza, así como por la severidad del medio de temple (H).

2.11.7 TRATAMIENTO TÉRMICO DESPUÉS DE LA CARBURACIÓN

Mediante el tratamiento térmico posterior a la saturación difusiva se modifica la estructura, se afina el grano, con lo que se mejoran las propiedades mecánicas del acero. Después de la cementación con gas se temple sin recalentamiento obteniéndose un grano fino, mediante lo cual se previene la oxidación y descarburización de las piezas. Para disminuir la deformación de las piezas se utiliza temple escalonado (Martempering). En los aceros templados de alta aleación la capa cementada retiene gran cantidad de austenita residual que reduce la dureza, la austenita residual se reduce mediante el tratamiento térmico a temperaturas bajo cero con un revenido a alta temperatura, provocando la desaparición de los carburos aleados. En todos los casos el tratamiento térmico final es el revenido lo que transforma la martensita en martensita revenida, eliminándose las tensiones. El resultado final es una capa cementada de martensita y agujas de austenita residual, así como una cantidad pequeña de carburos en exceso en forma globular.

En la capa cementada es inadmisibles la presencia de martensita en agujas gruesas, cementita o concentraciones de carburos en exceso que se forman por la desintegración de la austenita a bajas velocidades de enfriamiento, por esta razón se dice que el empeoramiento de las propiedades mecánicas en la capa superficial es provocada por los productos de transformación no martensítica de la austenita.

El aumento en el contenido de carbono causa la reducción de la dureza a expensas del crecimiento de la austenita residual. La estructura del núcleo está determinada por la composición del acero y el temple utilizado, en general bainita o por martensita pobre en carbono. La martensita de bajo contenido de carbono asegura una elevada dureza, aunque mayor fragilidad y por consiguiente una menor ductilidad y tenacidad del acero.

2.11.8 MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE CARBONO EN LA ATMÓSFERA

La medición se realiza directamente mediante la variación de una resistencia eléctrica, que está hecha de alambre puro de hierro que al carburarse provoca oscilaciones debido a la temperatura, presión y composición del gas carburizante. La dependencia entre el potencial de carbono, la atmósfera y su contenido de H_2O ó CO_2 , se observa solo cuando la temperatura y presión del sistema son constantes.

2.11.9 OXIDACIÓN INTERNA DURANTE LA CARBURACIÓN

Al calentar el acero en la atmósfera endotérmica que contiene CO y H_2O , en la zona superficial de la capa cementada tiene lugar la oxidación interna de los elementos de aleación que poseen una afinidad de oxígeno mas alta que el hierro. A consecuencia de la oxidación interna en la superficie de la capa cementada se forman partículas dispersas de óxidos de los elementos de aleación. La oxidación interna se debe a la difusión de los átomos de oxígeno en el hierro y a la difusión opuesta de los átomos de los elementos que alean al acero. Según sea el potencial de oxígeno en la atmósfera y la composición del acero, la oxidación interna puede ocurrir con formación en la superficie de una película compuesta por óxidos complejos del tipo de espínela. La formación de óxidos hace que la austenita se empobrezca de elementos de aleación, lo cual disminuye la estabilidad y, por lo tanto, su templabilidad. Los mismos óxidos desempeñan el papel de descomponer la austenita subenfriada y tienden a formar productos no martensíticos en su transformación. Con un aumento en el espesor de la capa interna de óxido se reduce la dureza superficial. Es posible reducir la influencia nociva de la oxidación interna aumentando la velocidad de enfriamiento durante el temple. Una mayor limpieza de la superficie disminuye considerablemente las cantidades de óxidos que se forman y la profundidad a que se encuentra.

2.11.10 CARBURACIÓN EN VACÍO A ALTA TEMPERATURA

Uno de los inconvenientes de la carburación es lo largo del proceso. Para reducir esto se aumenta la temperatura, sin embargo en los hornos de pasada el aumento de temperatura es poco efectiva. Esto aumenta el tiempo de calentamiento y de enfriamiento y se acorta la vida del horno. Una aceleración del

proceso puede ser obtenida empleando la carburación de dos etapas a alta temperatura: en la primera etapa el potencial del carbono es alto. Se crea el vacío mediante una presión en la cámara de trabajo inferior a la atmosférica. Los hornos de carburación al vacío constan de una cámara de calentamiento provista de un ventilador (para asegurar la circulación intensa de la atmósfera), de un baño para temple y dispositivos de transposición. Los hornos eléctricos al vacío tienen una presión de 13×10^{-3} Pa entre 900°C y 2200°C . La carburación al vacío no necesita gas portador (gas endotérmico o endo-exotérmico), en el horno se suministra gas natural depurado CH_4 y, rara vez con propano y butano. Este proceso comprende dos periodos:

1. Periodo activo de saturación, en que el horno se alimenta con gas saturante hasta que se crea una presión de 3.9×10^4 Pa. Para mantener un alto potencial de carbono, el suministro de gas se efectúa durante todo el periodo activo. En este periodo la concentración de carbono en la superficie alcanza una magnitud próxima a su solubilidad límite en la austenita a una temperatura dada.
2. Periodo de difusión (difusión al vacío). Cesa el suministro de gas a la cámara y el horno se rarifica. En el proceso de exposición de la temperatura de saturación el carbono se difunde en el interior, mientras que su concentración en la superficie llega a ser óptima. En algunos casos se suministra de modo cíclico. Al finalizar la cementación, la carga se enfría hasta una temperatura inferior a la eutectoide (500°C a 600°C). Para acelerar el enfriamiento en el horno se introduce nitrógeno, argón o helio hasta la presión atmosférica. Luego se repite el calentamiento hasta la temperatura de temple (baño de aceite). Después sigue el revenido a 180°C .

Este proceso tiene ventajas: ausencia de instalaciones para preparar gases y de aparatos para controlar el potencial de carbono, reducción del tiempo del proceso por ser realizado a alta temperatura y variación del potencial de la atmósfera, obtención de una superficie clara por que no existe oxidación, menor consumo de energía. El inconveniente del proceso es el alto costo.

Después de la carburación en vacío, en la capa carburada se forman carburos y el grano de austenita es mas grande incluso después del temple repetido, lo que no permite obtener mediante este procedimiento una resistencia mas alta. En los aceros de baja aleación existe alta sobresaturación de carbono en la superficie y formación de gran cantidad de carburos en los límites intergranulares o en forma de segregaciones laminares. En el proceso de exposición difusiva las precipitaciones de carburos no sufren modificaciones. Las

segregaciones gruesas de carburos que hay en la martensita de la capa cementada reducen el límite de fatiga, pero elevan la resistencia al desgaste.

2.11.11 CARBURACIÓN CON DESCARGA LUMINISCENTE O IÓNICA

Este proceso se conoce como carburación de plasma de descarga luminiscente. Se llama descarga luminiscente una de las variedades de la descarga en un gas, en la cual el cátodo emite electrones como resultado del bombardeo con iones positivos y fotones que se generan en el gas. Los procesos principales de descarga luminiscente son la pulverización catódica (el alejamiento de los átomos de la superficie del cátodo debido a su bombardeo por iones de gas) y la saturación por difusión de las capas superficiales con diversos elementos (N, C, B y otros). La instalación prevee calentamiento adecuado mediante descarga luminiscente o por calentamiento suplementario del acero por medio de calentadores de grafito.

En la atmósfera rarificada entre el cátodo (acero) y el ánodo se excita una descarga luminiscente y los gases iónicos bombardean la superficie del cátodo, calentándose la superficie hasta la temperatura de saturación. La carburación de la superficie de saturación se debe al bombardeo por átomos (iones) que acelera el carbono que surge en la zona cercana al cátodo de la descarga luminiscente. En calidad de atmósfera saturante se usan los hidrocarburos: propano, metano y otros, en mezcla con argón, amoniaco disociado o nitrógeno. El proceso de saturación se compone de dos etapas:

1. Periodo activo: cuando el contenido de carbono en la superficie llega a 1.4 % mediante el suministro de propano.
2. Periodo de difusión: exposición sin suministro de propano a la instalación, concentración de carbono de 0.9 %, aumentando al mismo tiempo el espesor de la capa.

Las ventajas de este proceso son la reducción en una tercera parte de la duración del proceso, ya que se realiza a altas temperaturas (1000° C). En la superficie no se presenta oxidación, no hay hollín, además de que el proceso es sencillo.

2.11.12 CARBURACIÓN DE CAPA "HIRVIENTE"

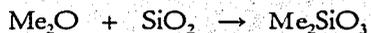
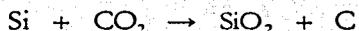
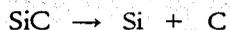
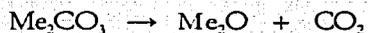
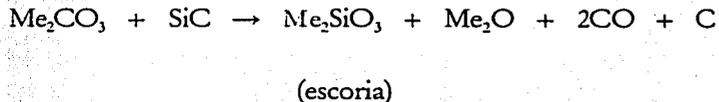
Se realiza en un atmósfera de gas endotérmico con adición de metano, es un sistema heterogéneo en donde el gas pasa por una capa de partículas pequeñas, creando en estas una agitación grande (semejante a un líquido hirviente). A cierta velocidad del flujo de gas las partículas se hacen móviles y la capa adquiere ciertas

propiedades del líquido. Así se altera el estado de cohesión de las partículas, adquiriendo estas movilidad ya que se apoyan en el flujo del gas. La instalación tiene un generador para obtener gas endotérmico y una zona donde se realiza la cementación. La carburación se realiza en la zona de la capa hirviente, que se obtiene agregando metano al gas endotérmico. El contenido de metano influye en el espesor de la capa difusiva y en la concentración de carbono de la misma. El mayor espesor y la máxima concentración ocurren cuando al gas endotérmico se añade 6% de metano, si es mayor el contenido de metano el potencial carbónico se reduce.

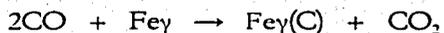
Las ventajas son: reducción de la duración del proceso en virtud de la gran velocidad de calentamiento y debido al alto coeficiente de transferencia de masa, posibilidad de regular el potencial de carbono de la atmósfera en el horno, disminución de la deformación de las piezas debido a la distribución uniforme de la temperatura.

2.11.13 CARBURACIÓN EN SALES FUNDIDAS

Se utilizan sales fundidas de carbonatos Me_2CO_3 y carburo de silicio SiC y se introduce K_2CO_3 según las siguientes reacciones:



Y en la superficie del acero se produce la siguiente reacción:



El proceso dura 3 horas, primeramente se funden las sales y se introducen en la cámara donde se encuentra el acero, posteriormente se retira la escoria y las sales reaccionan permitiendo la difusión del carbono en el

acero. Si la cantidad de SiC es menor que el 6% se descarburiza el acero. Las ventajas son el poder temprar directamente después del baño de sales y se produce una mínima deformación en las piezas tratadas. Los inconvenientes son la imposibilidad de la regulación del potencial del carbono, la necesidad de limpiar previamente las piezas y el proceso es solo apto para tratar piezas pequeñas.

2.11.14 CARBURACIÓN CON PASTAS

La superficie del acero se cubre con una capa de hollín, carbón vegetal y ferrocianuro potásico principalmente. Después de revestidas y secadas se introducen al horno por medio de corriente de alta frecuencia a 1000° C durante 3 horas, obteniéndose una capa cementada mínima necesaria para mejorar las propiedades mecánicas del acero.

2.11.15 CARBURACIÓN DE LOS ACEROS DE ALTA ALEACIÓN

La cementación con gas da los mejores resultados en los aceros de alta aleación, ya que elimina el óxido superficial contribuyendo a obtener una capa y dureza regular. Se realiza a 1050° C. Las piezas ricas en cromo se desengrasan previamente y después del cementado se templean en aceite y se revienen a 200° C. Después de la cementación el contenido de carbono superficial alcanza una concentración de 3.5% disminuyendo hacia el interior, esto se debe a los carburos globulares Cr_7C_3 formados durante el tratamiento. Se requiere que el contenido de carbono en la austenita sea del 0.5% para garantizar la dureza de la capa.

En el proceso de cementación de los aceros de baja aleación ricos en carbono se forman carburos de tipo Me_3C en forma de una red y laminas. La presencia de carburos iniciales en la austenita (en el proceso de saturación) contribuye a la formación de carburos globulares.

2.11.16 CONTROL DE CALIDAD DE LAS PIEZAS CARBURADAS

Para la calidad se verifican los siguientes parámetros: espesor de la capa mediante la determinación de la dureza Rockwell, determinación de la microestructura mediante la detección de la cementita y aglomeraciones de carburos, así como la austenita residual. Por otra parte para asegurar la fiabilidad de las piezas cementadas se deben revelar los defectos estructurales, oxidación y productos no martensíticos.

2.12 NITRURACIÓN

Consiste en la saturación difusiva con nitrógeno. Existe nitruración a baja temperatura y alta temperatura, así como nitruración líquida mediante la utilización de cianuros y cianatos. Se obtiene una alta dureza superficial

que no varía durante el recalentamiento a 450° C, aumenta la resistencia al desgaste, límite de fatiga, resistencia a la cavitación, así como un incremento en la resistencia a la corrosión en atmósferas de agua dulce y vapor. Este proceso provoca deformaciones superficiales, por lo que el acero se somete a un rectificado superficial final.

Nitruración a baja temperatura.

Se realiza a 500° C (inferior a la temperatura eutécticoide), se someten cualquier acero perlítico, ferrítico, austenítico, así como las fundiciones. Se utiliza gas de amoníaco parcialmente disociado mezclado con nitrógeno y amoníaco ordinario, utilizándose oxígeno para activar el proceso.

Nitruración a alta temperatura.

Se realiza a 1200° C, se someten a ella aceros ferríticos, austeníticos y metales refractarios (Ti, Mo, Nb, V, etc.). Se utiliza nitrógeno formando únicamente fases nitrogenadas, el carbono y el oxígeno solo se encuentran en las fases nitrogenadas.

La nitruración se utiliza ampliamente para endurecer los aceros de herramientas, y resistentes al calor y a la corrosión.

2.12.1 FASES DEL SISTEMA HIERRO-NITRÓGENO

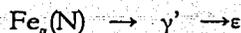
Fase alfa α es ferrita con nitrógeno de estructura cúbica de cuerpo centrado, la solubilidad del nitrógeno en el hierro alfa a temperatura eutécticoide es de 0.10% y a temperatura ambiente a 0.004%. La fase γ es austenita con nitrógeno de estructura cúbica centrada en las caras, la solubilidad máxima del nitrógeno en el hierro γ es de 2.8%. A temperatura de 590° C sufre descomposición eutécticoide $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$, y en condiciones de subenfriamiento esta fase se transforma en martensita con nitrógeno α' . La fase ϵ es solución sólida a base de nitruro $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ con 4.55% a 11% de nitrógeno cuya estructura es hexagonal. La fase ξ (Fe_2N) tiene una red cúbica con átomos de nitrógeno distribuidos ordenadamente, es estable en atmósfera de amoníaco hasta 450° C. La fase γ' se establece por debajo de 680° C, su estructura es cúbica centrada en las caras, oscilando su composición entre 5.6% y 6.1% de nitrógeno, está asociado a la fórmula química Fe_4N .

2.12.2 MECANISMO DE FORMACIÓN DE LA CAPA NITRURADA

La reacción que se lleva a cabo en la atmósfera de amoníaco parcialmente disociado es:



↓



En esta disociación térmica se producen iones. Los iones negativos de amoníaco determinan la actividad del nitrógeno. La actividad del nitrógeno en la atmósfera determina la actividad del mismo en el metal. Mediante esta reacción se forman en la capa difusiva las fases que se muestran en la tabla 4⁹.

Temperatura de Nitruración	Estructura a la temperatura de saturación	Estructura de la capa después del enfriamiento	
		Lento	Rápido
Inferior a la eutectoide (menor a 580°C)	$\epsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha$	$\epsilon + \gamma' \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha$	$\epsilon + \gamma' \rightarrow \alpha$
Superior a la eutectoide	$\epsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$	$\epsilon + \gamma' \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha + \gamma' \rightarrow \alpha + \gamma' \rightarrow \alpha$	$\epsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha' \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$
Superior a 910°C	Γ	$\alpha + \gamma$	$\alpha' + \gamma$

Tabla 4. Fases en la capa nitrurada.

Durante la transición de una fase a otra en la capa difusiva tiene lugar una disminución de la concentración. La velocidad de crecimiento de cada fase depende de la intensidad de los procesos difusivos de capas superiores e inferiores. La difusión en la fase α es mayor que en la fase γ y que en la fase ϵ . Durante la nitruración, el acero se desquebraja, provocándose el surgimiento de tensiones y deformación de la fase α ,

⁹ Yu. Lajtín. y B. Arzamázov, Tratamiento químico-térmico de los metales, Editorial MIR, Moscú, URSS, 1987, Pg.172. Fases de la nitruración.

merced a esta deformación surgen numerosos canales que propician aun mas la difusión. Los elementos de aleación disminuyen la concentración de nitrógeno en la fase ϵ . La formación de nitruros puede describirse mediante la reacción:



Donde Me es el elemento de aleación y $Fe_x(N)$ la solución sólida de nitrógeno en hierro.

Los nitruros formados mediante este tratamiento se muestran en la tabla 5¹⁰.

Formula	Sistema
Fe ₁₆ N ₂ Fe ₄ N Fe ₂₋₃ N Fe ₂ N	tetragonal cúbico hexagonal ortorrómbico
AlN Cr ₂ N CrN Mo ₂ N MoN VN VN _{0.35} WN	hexagonal hexagonal cúbico cúbico hexagonal tetragonal hexagonal cúbico

Tabla 5. Nitruros.

2.12.3 NITRURACIÓN EN SALES FUNDIDAS

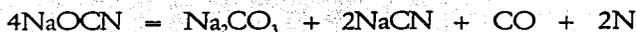
En este método el nitrógeno es aportado por una mezcla de sales de cianatos y cianuros de sodio y potasio, la composición química de cada uno de esto es:

Cianatos 96.6%NaCN, 2.5%Na₂CO₃, 0.5% NaCNO sales de sodio.

¹⁰ Pere Molera Solá, Tratamientos térmicos de los metales, Editorial Marcombo Boixareau, Barcelona, España, 1991, Pg. 65 y 66, Nitruros de hierro y de elementos de aleación del acero.

Cianuros 96% KCN, 0.6% K₂CO₃, 0.75% KCNO, 0.5C% KCl sales de potasio.

En las sales fundidas en contacto con el oxígeno se realizan las siguientes reacciones:



El nitrógeno atómico formado es muy activo, así como el monóxido de carbono, lo que permite que el hierro y elementos aleantes puedan carbonitrurarse superficialmente. El proceso se lleva a cabo entre 510° C y 580 ° C durante 24 horas.

2.12.4 NITRURACIÓN GASEOSA

El nitrógeno se aporta por la reacción de disociación del amoníaco en la superficie del metal, la cual actúa como catalizador según la reacción:



Este nitrógeno atómico es el que se difunde en el metal. El proceso se lleva a cabo entre 500° C y 600° C durante 70 horas aproximadamente.

2.12.5 NITRURACIÓN IÓNICA

Para nitrurar un metal se utiliza el bombardeo iónico, lo que ocasiona:

- 1) Los iones metálicos se desprenden del cátodo (pulverización catódica) y pueden reaccionar con iones gaseosos formando compuestos.
- 2) Los elementos activos del gas ionizado se implantan y reaccionan con la superficie metálica creando un gradiente de concentración, que origina la difusión.
- 3) Calentamiento de la superficie de la pieza que favorece la difusión.

La cinética del crecimiento de las capas de nitruros y de la capa de disolución sólida, en general, es mas rápida con el bombardeo iónico que por nitruración convencional, esto se debe a la pulverización catódica, a las reacciones superficiales y a la implantación de los iones de nitrógeno.

Este tratamiento se realiza mediante una descarga luminiscente en la pieza (cátodo) en atmósfera de amoníaco disociado, nitrógeno o mezcla de hidrógeno con nitrógeno, la presión de trabajo es de 665 Pa y una diferencia de potencial de 550 Volts. Mediante el potencial se provoca la formación de iones positivos de amoníaco o nitrógeno, adquiriendo velocidad y dirigiéndose hacia la pieza o cátodo. Parte de la energía cinética del ion se gasta en la colisión superficial con lo que se alcanza la temperatura de saturación, otra porción de la energía iónica se utiliza en el desprendimiento de electrones y átomos de hierro (pulverización catódica). Este proceso se realiza en dos etapas:

1. Limpieza de la superficie por medio de pulverización catódica. El bombardeo iónico y el vacío aseguran la activación del proceso y destrucción de películas de óxido. Antes del proceso se desengrasa la pieza.
2. Nitruración: consiste en el calentamiento hasta la temperatura de difusión y la saturación propiamente.

Para obtener un recubrimiento uniforme la descarga debe cubrir adecuadamente toda la superficie a tratar. Las ventajas son el acelerar el proceso de difusión, una capa uniforme de estructura regular, y sobretodo la deformación de la pieza es insignificante. El equipo utilizado es un horno de vacío, la pieza o cátodo, gases y conductores eléctricos.

2.12.6 CONTROL DE CALIDAD DE LAS PIEZAS NITRURADAS

La comprobación de la nitruración se realiza directamente en las piezas o en una muestra testigo que se sometió junto con la pieza al tratamiento térmico. Los parámetros a controlar son espesor de capa difusiva, dureza, alabeo, deformación, agrietamiento y si se trata de nitruración líquida se comprueba la porosidad superficial. La superficie nitrurada en los aceros es gris mate.

2.12.7 DEFECTOS DE LA NITRURACIÓN Y SU PREVENCIÓN

Los defectos que se pueden presentar durante la nitruración son:

1. Deformación: a mayor temperatura, mayor espesor de la capa difusiva, lo que provoca un incremento en las dimensiones. Los elementos formadores de nitruros aumentan la deformación.
2. La fragilidad y descamación superficial dependen del seguimiento estricto de los parámetros del proceso difusivo. La fragilidad es causada por la descarburización de la capa difusiva antes de la nitruración y por el sobrecalentamiento.
3. Dureza baja por el aumento de la temperatura.
4. Espesor insuficiente de la capa nitrurada debido a la baja temperatura del tratamiento, pudiéndose prevenir, aumentando la temperatura del tratamiento o repetir varias veces el nitrurizado.

2.13 CARBONITRURACIÓN

La adición de gases de carbono al tratamiento de nitruración da como resultado el proceso de carbonitruración. Este se realiza a 580°C durante 3 horas en una atmósfera de amoníaco con adición de gases carbonosos. El gas añadido es endotérmico ($40\%\text{H}_2 + 20\%\text{CO} + 40\%\text{N}_2$) o endo-exotérmico ($20\%\text{H}_2 + 20\%\text{C} + 60\%\text{N}_2$). El gas endotérmico explota a temperaturas inferiores a 700°C , por lo que la cámara de trabajo consta de un equipo de seguridad para evitar que las llamas salgan. Antes del tratamiento se desengrasan las piezas y al finalizar la carbonitruración se temple la pieza en aceite. El resultado es un aumento del límite de fatiga.

Recientemente se han sustituido los gases endotérmicos o endo-exotérmicos por una mezcla de nitrógeno, metano y un gas oxigenado, que son introducidos posteriormente a la cámara de trabajo. El empleo de propano aumenta la difusión del nitrógeno. Con la carbonitruración se forman en la capa difusiva carbonitruros $(\text{Fe,Me})_{2,3}(\text{N,C})$ y la fase ϵ de carbonitruros contiene menos nitrógeno que la fase ϵ nitrogenada. El menor contenido de nitrógeno en la fase ϵ provoca mayor ductilidad de esta fase. Debajo de la zona de carbonitruros está la zona de nitruración interna constituida por solución sólida de nitrógeno en el hierro α , por la fase γ' y por nitruros de elementos aleantes. El resultado es el aumento de dureza, resistencia

al desgaste y límite de fatiga, así como un aumento de la resistencia a la corrosión. Se recomienda para levas, tambores de frenos, máquinas hidráulicas, herramientas, etc.

2.13.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA CAPA CARBONITRURADA

Cuando las condiciones de saturación son óptimas las fases de la capa difusiva son martensita, pequeñas cantidades de nitruros (MeN) y carburos (Me_3C , MeC , Me_7C_3), una porción de austenita residual. La estructura hacia el núcleo continua con bainita o martensita baja en carbono. Se admite obtener en la capa difusiva gran cantidad de austenita residual que asegura el buen ajuste en piñones, pero si se rectifica esta capa es inadmisibles esta cantidad de austenita residual ya que disminuye las propiedades mecánicas y favorece el agrietamiento.

El alto contenido de austenita residual provoca la concentración de las tensiones residuales en la capa nitrocementada. La nitrocementación aumenta el límite a la fatiga, flexión y la resistencia a la corrosión. La resistencia al desgaste es mayor cuanto mayor sea la capa nitrocementada y más duro el núcleo, aunque si llega a aumentar demasiado la cantidad de austenita residual entonces, la resistencia al desgaste disminuye. La resistencia al desgaste es mayor en la nitrocementación que en la cementación.

Al existir estructura martensita-austenítica las propiedades mecánicas dependen del tamaño de grano austenítico, al disminuir el tamaño de grano aumenta el límite a la fatiga y la resistencia a la flexión. La resistencia mecánica es máxima solo cuando los contenidos de carbono y nitrógeno son óptimos para cada acero, el cual es de 0.7% a 0.9% de carbono para los aceros de baja aleación, si disminuye el contenido de carbono entonces, se forman nitruros, la austenita se empobrece en nitrógeno y en elementos de aleación. Con alto contenido de carbono y aleantes como Cr, Mn y Ti se forman carbonitruros $(\text{Fe,Me})_3\text{CN}$ disponiéndose en las fronteras intergranulares, lo que disminuye la estabilidad de la austenita. La disminución de la estabilidad austenítica se debe al paso del carbono a los aleantes. La austenita es empobrecida de elementos aleantes en las dos primeras horas lo que disminuye la dureza de la capa. Si el proceso dura entre 5 y 10 horas, el nitrógeno se mantiene en la austenita mediante el descenso de la temperatura de 930°C a 830°C con lo que se eleva la dureza y templabilidad superficial. Los carbonitruros disminuyen el límite de fatiga, ductilidad y elasticidad, por esta razón se regula el contenido atmosférico de carbono y nitrógeno. El nitrógeno no debe ser menor que la cantidad necesaria para prevenir la oxidación (0.1-0.15).

Al cabo de 2 horas es cuando se alcanza el valor máximo en la concentración superficial del nitrógeno, si es mayor la duración se inicia la desnitruración del acero. Los carburos son más estables que nitruros o que los

carbonitruros, debido a esto el carbono se desplaza al nitrógeno en los nitruros. Esto ocasiona la formación de nitrógeno molecular y el surgimiento de poros. Simultáneamente transcurre la grafitización y oxidación de los carburos si están presentes el oxígeno y silicio.

La templabilidad superficial disminuye debido a la formación de carbonitruros o nitruros, si la duración y cantidad de nitrógeno aumentan entonces, se incrementa la templabilidad hasta cierto límite. Los aleantes contenidos en los nitruros disminuyen la templabilidad superficial.

Solo las fases γ' y la martensita tienen alta dureza y todos los aleantes disminuyen el espesor de la capa de nitruros aumentando su dureza. La fase ϵ tiene baja dureza. La alta dureza de la capa nitrurada depende de la formación de la solución sólida y precipitación de nitruros de elementos aleantes, los que deforman la red y aumentan esta dureza. La dureza se explica por la gran solubilidad del nitrógeno en la ferrita aleada con elementos de transición. El nitrógeno disuelto da lugar a altas microtensiones. El envejecimiento en el enfriamiento provoca la separación de la solución sólida γ' aleada y los nitruros de elementos de aleación.

Debido al endurecimiento superficial el límite a la fatiga aumenta hasta 30% en los aceros, aunque este límite se ve reducido si existen concentradores de esfuerzos. La influencia de la nitruración es mayor cuánto menores son la sección transversal de la pieza y menores los concentradores de tensiones. La capa nitrurada es resistente a la corrosión atmosférica, al agua dulce, al vapor sobrecalentado y a otros medios, lo que se explica por un alto potencial electrolítico de la fase ϵ , esta es la razón por la que se requiere en la superficie una alta concentración de fase ϵ . La capa nitrurada posee una alta resistencia al desgaste, de dos a cuatro veces superior respecto a la cementación, lo que se obtiene mediante los nitruros Fe_3N y Fe_4N .

El aumento de dureza no siempre conduce a un aumento en la resistencia al desgaste. La capa nitrocementada de los aceros al carbono tiene baja dureza, mientras que la resistencia al desgaste es elevada.

2.13.2 TECNOLOGÍA PARA CARBONITRURACIÓN

La carbonitruración se realiza en hornos de cuba, los cuáles contienen la atmósfera resultante de la descomposición de hidrocarburos líquidos y amoníaco. En los hornos de cámara se utiliza gas endotérmico con adición de metano y amoníaco. Existe carbonitruración de baja temperatura ($700^{\circ}C$ - $850^{\circ}C$) y de alta temperatura ($850^{\circ}C$ - $950^{\circ}C$). Estas temperaturas ocasionan un alto potencial de nitrógeno en la atmósfera, lo que provoca la formación superficial de la fase ϵ de carbonitruros que elevan la resistencia al desgaste. Debajo de esta capa se forma la austenita enriquecida con nitrógeno, que al templarse se transforma en martensita. Si

el tratamiento se realiza entre 840° C a 860° C no se forma la capa nitrurada. Si se realiza entre 930° C y 950° C la capa nitrocementada es semejante en estructura a la formada mediante el tratamiento de cementación. Así mismo existe carbonitruración en hornos con potencial de carbono regulado y otros con potencial sin regulación.

2.14 NITROTEC (NITRIDING-OXIDING-PROTECTION)

Este tratamiento consiste primeramente en la carbonitruración (baño de sales), seguida de oxidación y sellado ó protección (NITRIDING-OxidING-proTECTion). Fue patentado por Lucas Electrical Company en 1982. La oxidación se realiza a 550° C lo que provoca un recubrimiento de magnetita (Fe_3O_4) sobre el nitruro. Después se temple la pieza para cerrar los poros superficiales.

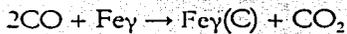
2.15 CIANURACIÓN DEL ACERO

Es el tratamiento térmico de saturación superficial del acero simultáneamente con carbono y nitrógeno en una masa fundida de cianuros entre 820° C y 950° C. Eleva la dureza superficial, límite de fatiga, la resistencia a la flexión y la resistencia al desgaste. La estructura después de la cianuración es similar a la obtenida mediante nitrocementación a alta temperatura. Si la temperatura es superior a 950° C el contenido de nitrógeno disminuye y el de carbono aumenta asemejándose a la estructura cementada. La cianuración se clasifica como de mediana temperatura y de alta temperatura.

Cianuración de mediana temperatura.

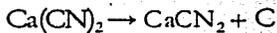
El acero se introduce en sales fundidas (820° C-860° C) de NaCN de 30 a 90 minutos, las cuáles son calentadas y fundidas mediante electricidad. La duración del proceso determina el espesor de la capa superficial. Las sales se deben renovar cada dos horas. En el fondo del crisol utilizado se forman precipitados, lo que es un inconveniente debido a su acción oxidante. Además, las sales son muy tóxicas. Las porciones de las piezas que no se someten a cianuración son sometidas a cobrizado. El temple se realiza directamente después de la cianuración y para finalizar se reviene el acero a 200° C. Se obtiene una mayor resistencia al desgaste y límite a la fatiga respecto a la cementación. Las reacciones son:





Cianuración a alta temperatura.

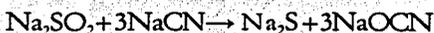
El acero se introduce en sales fundidas (930°C - 950°C) de NaCN , BaCl_2 y NaCl durante 1.5 - 6 horas, mediante calentamiento eléctrico, desprendiéndose de la atmósfera el carbono y nitrógeno que se difunde en el hierro, el acero se satura mayormente con carbono que con nitrógeno. Después de la cianuración se afina el grano austenítico y se realiza un temple y un revenido a 200°C , lo que disminuye el riesgo a la deformación del acero. Los aceros de alta aleación se revienen a 600°C para disminuir la cantidad de austenita residual. La estructura de la cianuración después del temple esta formada por austenita, martensita y austenita residual. La cianuración a alta temperatura tiene la ventaja de su poca duración, pequeñas deformaciones, alta resistencia al desgaste y a la corrosión. Las reacciones son:



Las desventajas de la cianuración son el difícil mantenimiento del baño de sales, las grandes pérdidas de calor en la superficie del baño, la alta toxicidad y costo de las sales, así como la imposibilidad de la regulación del contenido de carbono y nitrógeno en la capa superficial.

2.16 SULFINUZ

Es un tratamiento difusivo con azufre, nitrógeno y carbono, se lleva a cabo a 550°C durante 3 horas. Aumenta la resistencia al desgaste y a la fricción. Fue patentado en 1974 por la Sociedad Francesa de Aplicaciones de los Tratamientos Superficiales. Se utiliza un baño de sales activas (Na_2SO_3), sales reductoras (NaCN) y sales del tipo $\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{CO}_3$, donde a la temperatura de difusión el cianuro sódico se oxida y se reduce el sulfito sódico lo que resulta en cianatos y sulfuros según la reacción:



El cianato sódico libera monóxido de carbono y nitrógeno en la superficie según la reacción:



disociándose el monóxido de carbono en dióxido y carbono. El monóxido de carbono se difunde en la superficie del acero carbonitruándolo.

2.17 SULF B.T.

Fue desarrollado en Francia, se trata del recubrimiento del acero con una capa de sulfuro de hierro, se realiza a 200° C en baño de sales fundidas de tiocianato sódico y potasio. Es un tratamiento electrolítico, donde la pieza a recubrir se conecta al cátodo de un generador de corriente continua, lográndose el recubrimiento superficial. La ventaja es que se consigue introducir solo azufre en la superficie, la temperatura de tratamiento es baja y la capa crece rápidamente.

2.18 CROMIZADO

Consiste en la saturación superficial del acero con cromo, lo que eleva la resistencia al desgaste, corrosión y a la fatiga. Se utiliza el cromizado mediante polvos o en vacío (10^{-1} Pa), realizándose el proceso a 1420° C. El carbono contenido en el acero dificulta la difusión del cromo y el hidrógeno aumenta la difusión del cromo. En la capa difusiva se forma la fase α que se estabiliza mediante los elementos aleantes, debido a que estos ayudan al cromizado y favorecen la formación de la fase γ . Los formadores de carburo aumentan la difusividad del cromo. Los aceros que contienen fósforo y azufre no son cromizados ya que empeoran las propiedades mecánicas. Si la temperatura se mantiene constante, la capa cromizada crece de forma parabólica, y si varía la temperatura entonces varía exponencialmente el crecimiento de esta capa. La estructura que presenta la capa cromizada es en la superficie una estructura cúbica centrada en el cuerpo, y en el interior se encuentra la solución sólida de cromo en molibdeno con estructura cúbica centrada en el cuerpo. Si se utilizan polvos aumenta la capa difusiva debido a la relativa facilidad de penetración en los poros de las combinaciones gaseosas

2.19 BORADO

Se satura el acero superficialmente con boro para elevar la dureza superficial, resistencia al desgaste y a la corrosión. Se utiliza en aceros perlíticos, ferríticos y austeníticos. Se puede realizar mediante polvos, baños de sales fundidas, medios gaseosos y pastas, a una temperatura, por ejemplo de 1000° C durante 6 horas. La estructura que se obtiene consta de aleación hierro-boro de estructura rómbica FeB (800° C) y hierro-boro tetragonal Fe₂B (1000° C), seguidas de solución sólida α de boro en hierro. El carbono del acero de la zona superficial se desplaza hacia el interior. Después del tratamiento, el acero se temple y reviene. El borado más un temple y un revenido aumenta la resistencia del acero a la corrosión en medios ácidos como el ácido

clorhídrico, sulfúrico y fosfórico. En condiciones de corrosión atmosférica o de agua dulce el acero borado presenta poca resistencia. En el anexo C se presentan algunos ejemplos de aleaciones tratados mediante borado.

2.20 TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO CON TITANIO

Es el revestimiento superficial del acero con titanio, se realiza a 1150° C durante 8 horas. Tiene como finalidad el aumentar la resistencia a la corrosión, dureza superficial y resistencia al desgaste. Se efectúa mediante polvos, sales fundidas, vapor al vacío, mezclas de gases y pastas. Esto da como resultado una concentración superficial del 80% de carburo de Titanio. En los límites de grano y en el interior de los mismos se presenta el carburo de titanio, esto se debe a que el titanio es un elemento formador de carburos sumamente activo. De esta forma ocurre la transferencia del titanio mediante circulación. Cuánto mayor sea el contenido de carbono en el acero, mayor será la capa difusiva obtenida, el aumento del cromo disminuye el espesor de la capa superficial, ya que el cromo disminuye la velocidad de difusión del carbono en la austenita. Después del tratamiento se temple y reviene el acero, si es necesario se pule la superficie con pasta de diamante. El tratamiento termoquímico con titanio eleva la durabilidad de las piezas que trabajan en agua de mar, de las piezas de la maquinaria en la industria textil y alimenticia.

2.21 ZINCADO

Este tratamiento se realiza a 550° C y el tiempo varia de acuerdo al modo de aplicación. Consiste en la difusión superficial de zinc en el acero, lo que eleva la resistencia a la corrosión atmosférica en agua dulce, mineral y de mar, así como en gases calientes (500° C) que contengan anhídrido sulfúrico. Se utiliza en chapas, cintas, bandas, construcción naval, explotación petrolera, etc. Previamente a este tratamiento se desengrasan las piezas.

El zincado puede realizarse mediante la fundición de zinc aleado con aluminio, magnesio y titanio. Se realiza durante 10 minutos. Si se adiciona hierro a la masa fundida disminuye el tiempo de proceso.

El zincado en polvos está constituida por zinc, materiales inertes (óxido de aluminio y arena de cuarzo) y de cloruro de zinc $ZnCl_2$. Esto forma cristales de la fase δ_1 ($FeZn_7$) seguida por la fase $FeZn_3$, y junto al núcleo se encuentra la fase α de solución sólida de zinc en hierro alfa. Después del zincado se puede realizar el recocido de homogeneización a 520° C durante 20 minutos, lo que provoca la formación de la fase δ_1 , que aumenta la

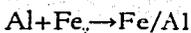
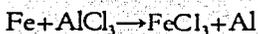
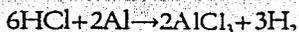
tenacidad del acero así como la resistencia a la corrosión de la capa superficial. Después del recocido generalmente se recubren las piezas con una capa de pintura.

2.22 CALORIZACION O ALUMINIZADO

Este proceso consiste en la saturación superficial del acero con aluminio que eleva la resistencia a la corrosión y a la erosión a altas temperaturas. El método de aluminizado mas utilizado es a base de polvos, aunque también se utilizan las sales fundidas de aleaciones de aluminio, se realiza a 1000° C durante 5 horas. Después del tratamiento se sigue un recocido de homogenización. Cuánto mayor sea el contenido de carbono menor es el espesor de la capa difusiva, esto se debe a que durante el proceso el carbono superficial se desplaza al interior, formándose una zona interior rica en carbono. Los elementos aleantes se desplazan igualmente al interior, ya que la solubilidad superficial de la capa difusiva disminuye por la concentración de aluminio. Gracias a que la velocidad de difusión de los elementos alfégenos es menor que la de los elementos gamágenos, los elementos alfégenos aceleran la difusión del aluminio y el crecimiento de la capa difusiva. El polvo utilizado en el aluminizado contiene aluminio, óxido de aluminio Al_2O_3 , cloruro de amonio NH_4Cl y ferroaluminio $FeAl$. Mediante este método se obtiene la fase superficial $FeAl$ seguida de Fe_3Al y de solución sólida α de aluminio en hierro.

Mediante el empleo de pastas se obtiene la fase superficial Fe_3Al seguida de la solución sólida α de aluminio en hierro. En la calorización líquida la pieza se sumerge en un baño de aluminio al que se le añade cloruro de aluminio.

Durante la calorización gaseosa se introduce el acero en el horno con adición posterior de cloruro de aluminio en fase gaseosa. El gas transportador en cualquier método de calorización es el tricloruro de aluminio que al reaccionar con el hierro forma solución sólida con el hierro gamma. Las reacciones que tiene lugar durante el aluminizado son:



2.23 SILICIURACION

Este tratamiento satura al acero superficialmente con silicio, a una temperatura de 1200° C durante 5 horas. Esto eleva la resistencia a la corrosión a altas temperaturas, así como la resistencia al desgaste y la dureza superficial. Después del tratamiento se tiene en la superficie la fase α de solución sólida de silicio en hierro α , aunque en ocasiones se forman dos fase: fase α' ordenada seguida de la fase α . El coeficiente de difusión del silicio depende de la temperatura, actividad del medio y composición del acero.

La calidad de la capa difusiva depende del grado de porosidad obtenida después del tratamiento, esta porosidad se debe a la diferencia de velocidades difusivas del silicio y del hierro, siendo mayor la del silicio, por lo que en la fase α' surgen sitios vacantes que darán lugar a la porosidad superficial. La siliciuración con circulación directa de gas no se aplica debido a la toxicidad del gas y riesgo de explosión.

Independientemente del método y de los parámetros de saturación, el carbono disminuye la velocidad de saturación del silicio en el hierro y aumenta la temperatura necesaria para la difusión del silicio. El cobre y aluminio no varían prácticamente el tratamiento térmico, el níquel disminuye el espesor de la capa difusiva y los elementos formadores de carburos aumentan el espesor de la misma.

2.24 SULFONITRURACION

Este tratamiento satura simultáneamente la superficie con nitrógeno, carbono y azufre, se lleva a cabo a 620° C durante 4 horas en una atmósfera de amoniaco con adiciones de carbono y sustancias azufrosas (H_2S , CS_2 , SO_3 , etc.). La estructura es análoga a la nitrurada, pero se forma en la superficie una película fina de sulfuro (oxisulfuro). El tratamiento se activa mediante sales de azufre. Cuánto mayor sea la cantidad de azufre, mayores son el espesor obtenido, la porosidad superficial y el contenido de azufre en el acero. El burbujeo de sales fundidas se realiza con aire. Este tratamiento mejora el ajuste, eleva la resistencia al desgaste en rozamiento seco y semiseco. Este procedimiento se emplea poco.

2.25 SURSULF

Este tratamiento consiste en la sulfonitruración mediante baño de sales fundidas de cianatos (SO_3^{2-}), cianuros ($3CN^-$) y adición de sales de litio y productos azufrados a 400° C. Las reacciones que se llevan a cabo son:



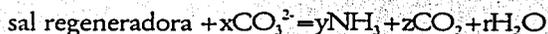
Este ion de azufre influye en la composición, morfología y espesor de la capa difusiva. En sí, el Sursulf está formado por tres tipos de sales: sal básica, sal regeneradora de tipo orgánica y sulfuro de potasio. En la sal básica de cianatos se obtiene el nitrógeno activo de la nitruración mediante la reacción química:



y mediante la oxidación superficial de los cianatos:



la sal regeneradora provee el nitrógeno activo a partir de los cianatos:



Las tres reacciones anteriores suministran gran cantidad de nitrógeno activo. Mediante este tratamiento se obtienen mayor resistencia al desgaste debido a productos de azufre, mayor límite de fatiga, mayor dureza superficial, resistencia a la corrosión atmosférica y salina. Después del tratamiento se cepillan y pulen las piezas tratadas. Se utiliza para punzones, matrices de forja, ejes, etc.

CAPITULO 3

DIFUSIÓN MULTICOMPONENTE

Y

BOROALUMINIZADO

CAPITULO 3

DIFUSIÓN MULTICOMPONENTE Y BOROALUMINIZADO

3.1 PRINCIPIOS DE LA DIFUSIÓN MULTICOMPONENTE

El estudio de los recubrimientos multicomponentes es reciente y se basa en que pueden existir tres etapas en cualquier tratamiento, las cuáles influyen en la cinética del tratamiento, en la microestructura y en los constituyentes de las fases. Es difícil su estudio por separado, y casi imposible el estudio separado de la segunda de estas tres etapas. Las tres etapas son:

1. Formación de átomos activos en el medio saturante que depende de composición de la atmósfera, interacciones químicas, etc.
2. Absorción de átomos activos, esta etapa no ha sido adecuadamente estudiada por lo que los datos son muy limitados.
3. Difusión en el metal, existe mucha información acerca de esta etapa, ya sea difusión, autodifusión o heterodifusión.

3.2 FORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA EN LA DIFUSIÓN MULTICOMPONENTE

La interacción entre los elementos difusores (dos ó más elementos) y el metal base se divide en tres categorías:

1. Los elementos difusores forman compuestos con el metal con solubilidad mutua ilimitada, dando como resultado únicamente una fase.
2. Los elementos difusores forman compuestos con el metal con solubilidad mutua limitada, dando como resultado dos fases con un alto coeficiente de difusión.
3. Los elementos difusores forman compuestos con el metal. Los elementos difusores no presentan solubilidad mutua entre sí, debido a esto, solo el difusor con mayor afinidad con el metal formará el compuesto de la capa difusiva superficial.

Así mismo, los compuestos que forman entre sí los elementos difusores, y los difusores y el metal generan una de las tres formaciones siguientes:

1. Los difusores forman entre si soluciones sólidas o compuestos intermetálicos dentro de un rango de composición y homogeneidad. En la capa se forma una solución sólida basada en los compuestos binarios de los difusores y del metal junto con los difusores. No existe máximo o mínimo de composición en la mezcla.
2. Elementos difusores y el metal forman compuestos de pequeña solubilidad mutua. Existe una composición mínima requerida para la formación de la capa.
3. Los elementos difusores no forman una solución sólida con el metal, pero forman compuestos estables entre sí dentro de un rango de composición y homogeneidad. A una determinada composición no se forma capa difusiva.

El espesor de la capa está determinado por la composición de la mezcla. El diagrama de fase de la capa difusiva está determinado por la afinidad química de los elementos y por la actividad de los mismos en la atmósfera saturante.

3.3 EFECTOS DE LA AFINIDAD QUÍMICA DE LOS ELEMENTOS EN LA DIFUSIÓN

Los sistemas ternarios o diagramas de fases de la capa difusiva están formados por dos difusores y el metal, se clasifican en cuatro sistemas:

Sistema tipo I.

Uno de los difusores es un metal que forma compuestos metálicos con el otro difusor y con el metal base. Este difusor generalmente tiene un bajo número atómico. La capa consiste en las mismas fases que se formarían con el difusor. Por lo tanto el segundo difusor permanece pasivo.

Sistema tipo II.

Los difusores forman uniones metálicas entre sí y cada uno con ellos con el metal base. Estos compuestos son menos estables que los formados en el sistema del tipo I. Debido a las uniones metálicas entre los difusores se reduce el potencial químico y por consiguiente el espesor de la capa. Se forma una fase de

solución sólida de los elementos difusores en el metal y compuestos formados entre los difusores. Casi nunca se forman dos fases conjuntas ya que se necesita un alto potencial de ambos difusores. En este sistema se forma la primera fase con el difusor más activo en la zona más cercana al núcleo, seguida de la segunda fase hacia el exterior.

Sistema tipo III.

Los difusores y el metal base forman una solución sólida compleja en el sistema ternario. En este grupo están incluidos solamente los difusores y metales que presentan entre ellos una solubilidad relativamente alta.

Sistema tipo IV.

Los difusores no interactúan entre sí en la atmósfera saturante, por lo que la capa está determinada totalmente por la interacción entre cada uno de los difusores y el metal. Aquí se forman soluciones sólidas sustitucionales en la capa y solo ocurre bajo ciertas condiciones específicas de composición de la mezcla, temperatura y tiempo. Si la difusividad de un difusor es mayor que la del otro entonces la difusión del segundo es completamente suprimida. Si las difusividades de los elementos son parecidas entonces se forma una mezcla de fases.

El tratamiento termoquímico de boroaluminizado del acero está contenido en este sistema. Esto se debe a que la combinación de los elementos difusores B-Al implica que en la atmósfera no interactúen entre sí, y la capa difusiva es el resultado de la interacción química del boro y el acero, así mismo del aluminio y el acero.

3.4 FUENTE DEL POTENCIAL DE DIFUSIÓN Y FORMACIÓN DE LA CAPA SUPERFICIAL

El potencial de los elementos difusores junto con la afinidad química, determinan la formación de la capa, aunque una alta concentración de difusores no implica un alto potencial del difusor, por lo que el potencial es importante únicamente si existe un cierto grado de afinidad química. La concentración de difusores siempre es alta en la superficie del metal. El potencial de difusión varía con el tiempo y se comporta de acuerdo a uno de los siguientes casos:

1. El potencial permanece constante cuando el medio es un líquido o un gas y su volumen es mayor que el del metal.

2. El potencial decrece con el tiempo cuando la fuente es una solución sólida y existe un cambio abrupto de concentración en la fuente, de acuerdo con la ecuación:

$$C_t - Z_0 = a ((\tau - \tau_0) / \tau)^{1/2}$$

donde τ_0 es el periodo de incubación de la formación de la capa, τ es el tiempo total de difusión, t es la temperatura constante del proceso, Z_0 es la concentración inicial en la superficie y C_t es la concentración en el tiempo τ , y a es la constante de proporcionalidad.

3. El potencial decrece linealmente debido a una caída de concentración de los elementos difusores en el medio activo, de acuerdo a la ecuación:

$$C_t - Z_0 = a (\tau - \tau_0) / \tau$$

En la difusión con dos elementos el potencial está influenciado por el tipo de composición de la mezcla, temperatura y reacciones entre los elementos, así como la actividad de cada uno de los elementos. El potencial determina el espesor de la capa difusiva.

En la capa superficial del metal se encuentran únicamente los dos elementos difusores en equilibrio, y dependiendo de la concentración en la mezcla se determina la concentración en la superficie del metal, al variar la concentración de los elementos comienza el proceso de formación de la capa difusiva. Si las concentraciones de cada uno de los difusores, las interacciones químicas, la temperatura y el tiempo son los adecuados entonces se formará la capa difusiva. La microestructura, composición, fases, grosor y propiedades está determinadas por el potencial y proporción de cada uno de los difusores en la mezcla.

3.5 DIFUSIÓN MULTICOMPONENTE

3.5.1 DIFUSIÓN CON MEZCLAS DE POLVOS DE ÓXIDOS REDUCIDOS MEDIANTE METALOTÉRMIA

La reducción metalotérmica de los metales consiste en reducir los metales a partir de sus óxidos, es muy utilizado actualmente para la obtención de titanio, cromo, vanadio, zirconio, aleaciones ferrosas, entre otros. Esto se debe a la facilidad del proceso. Además la reducción metalotérmica de mezclas se utiliza para obtener recubrimientos superficiales ya que reduce el costo.

Ca, Mg, Zr, Al, Ti, Si, B, Cr, Nb, Mn, V, W, Mo, cada uno los elementos de la lista anterior actúa como agente reductor de los óxidos de todos los elementos subsecuentes. La velocidad de reducción de los elementos está asegurada por la diferencia de potencial químico existente entre ellos. Otra ventaja de los agentes reductores es que son más baratos que sus elementos puros, además de que limpian la superficie del metal a tratar y se asegura la rápida saturación en el TTQ. Existen dos posibles formas de uso de la reacción metalotérmica durante TTQ:

1. La primera consiste en que la reacción de reducción de los elementos a partir de sus óxidos ocurre durante el TTQ en si. El calor de la reacción exotérmica aumenta la temperatura de la mezcla acelerando la difusión de saturación, cuando es necesario reducir la temperatura se agregan cantidades grandes de óxidos a la mezcla. La mezcla absorbe parte del calor y previene la fusión de la pieza. Similarmente, cuando se utilizan mezclas de metales puros o ferroaleaciones para la impregnación, se agregan pequeñas cantidades de activadores, interactuando con los elementos impregnantes formando una gas activo a la temperatura de proceso.
2. La segunda forma consiste en que la reacción se utiliza únicamente para la preparación de la mezcla de impregnación. Se calienta la mezcla de óxidos para impregnación que está adicionada con gases inertes y haluros activadores para promover la reacción de oxidación de los óxidos, posteriormente son enfriados y usados para el TTQ.

La factibilidad termodinámica de la reducción de los óxidos proviene del cambio de energía libre de la reducción del proceso. Una alta ΔG° positiva indica la posibilidad rápida de reacción, una alta ΔG° negativa indica la imposibilidad del proceso. Una moderada positiva o negativa ΔG° indica dos posibles direcciones en el proceso, por lo que es necesario crear condiciones favorables para que ocurra el proceso (temperatura, presión, etc.)

La temperatura depende del cambio de energía libre necesario para que se lleve a cabo la reacción de reducción de óxidos de varios elementos. La carga de mezcla para la impregnación de dos componentes debe contener óxidos de impregnación y aluminio, la cantidad de los cuales debe ser menor que la teóricamente requerida para la reducción de los óxidos con exceso de aluminio. Existe en la carga de uno o dos componentes impregnación simultanea siendo uno de ellos el aluminio.

Los óxidos con mayor número de elementos son primeramente reducidos, seguidos de los óxidos con menor número de elementos, los primeros son menos estables que los segundos y la probabilidad de la ocurrencia de la reacción depende de su reductibilidad. Cambiando la concentración de óxidos en la mezcla se modifica la composición química del recubrimiento difusivo superficial. Debido a esto varía la presión y la reductibilidad de los óxidos.

A la temperatura del TTQ los activadores disocian compuestos de la atmósfera saturante para la obtención de elementos que formarán a su vez compuestos con el acero, lo que acelerará el tratamiento. La adición de gases inertes reduce la temperatura del TTQ, previniendo la fusión de la pieza y acelerando el proceso de reducción de óxidos. Con la adición de gases inertes, la secuencia natural de las reducciones de óxidos se hace evidente: primero los menos estables y después los más estables.

3.5.2 RECUBRIMIENTO DIFUSIVO LIQUIDO MEDIANTE ELECTROLISIS

El recubrimiento difusivo de dos o más elementos puede realizarse mediante electrólisis de sales fundidas de óxidos. El orden de la deposición de los elementos en el cátodo durante el lento incremento de voltaje aplicado, está de acuerdo con la estabilidad de los óxidos y depende de la variación de la energía libre en la descomposición de los óxidos. La composición del electrolito y los parámetros del proceso gobiernan la variación en la velocidad de deposición sobre el cátodo con el cual, en su momento, se determina la naturaleza de la capa difusiva formada en el electrodo. Para el TTQ se recomienda:

1. Una capa de dos componentes de espesor definido, estructura y composición química puede ser obtenida por electrólisis de fundiciones de composición conocida a valores predeterminados de los parámetros de la electrólisis (densidad de corriente, temperatura y tiempo).
2. Durante el recubrimiento electrolítico de metales y aleaciones, simultáneamente con dos elementos, la variación en la composición del metal debe ser tomada en cuenta. Esto debe permitir una variación de la velocidad de los elementos al ser depositados en el cátodo y, consecuentemente, un cambio en la estructura y composición de la capa difusiva. Para estabilizar el proceso electrolítico es necesario predecir correctamente la composición del baño y el mantener estrictamente los parámetros de la electrólisis.

3. Durante el recubrimiento electrolítico por difusión, es necesario, tanto como sea posible, controlar los contaminantes de fundiciones como óxidos de hierro, níquel y cobalto usados como protección general catódica para la protección de los accesorios en la interfase atmosférica fundición -homo.

3.6 CARACTERÍSTICAS DEL RECUBRIMIENTO DIFUSIVO MULTICOMPONENTE

3.6.1 FASES EN UNA CAPA DIFUSIVA MULTICOMPONENTE

Las propiedades obtenidas dependen de los elementos difusores seleccionados, si se desea resistencia mecánica y estabilidad química se seleccionan elementos del tipo metálico. Cuando se impregna el acero con dos elementos, uno de ellos predomina en la capa y la presencia del segundo depende de su solubilidad en la primer fase. En las fases metálicas se pueden intercambiar los compuestos intermetálicos y en la formación de compuestos refractarios pueden participar mas de un elemento no metálico. Rara vez se forman compuestos con los dos elementos difusores.

3.6.2 SOLUCIONES SÓLIDAS MULTICOMPONENTES

Es necesario analizar la naturaleza de las soluciones sólidas en capas multicomponentes y estudiar su correlación entre la estructura y las propiedades de las soluciones sólidas para la predicción cualitativa de los efectos de las condiciones de impregnación sobre las propiedades de la capa.

Las soluciones sólidas son sistemas no singulares, ya que existe una relación lineal entre las propiedades físico-químicas y la concentración. A estas soluciones también se les conoce como sistemas irracionales, por lo que pequeñas concentraciones de elementos difusivos (metaloides) influyen en las propiedades físicas de la solución (tanto sustitucional como intersticial).

Durante la formación de la solución sólida, los átomos difusores son distribuidos preferentemente en los defectos de la estructura del metal, tanto en la frontera de grano como en el volumen.. La distribución de los difusores depende de su energía: los de alta energía en la estructura cristalina (substitutos) o en intersticios regulares (solución intersticial), menor energía cerca de los sitios vacantes, a lo largo de las dislocaciones, de las fronteras de grano (ángulo pequeño), a lo largo de las fronteras de ángulo grande y en la superficie del metal.

Existe una correlación entre la estructura, el estado de la solución sólida y la movilidad difusiva de sus componentes. La solución sólida superficial está directamente relacionada con la composición de la mezcla

saturante. La presencia de impurezas retarda la difusión sustitucional. La interacción entre electrones y su redistribución durante una variación de temperatura puede llegar hasta cambiar el signo de la carga de los iones de los elementos disueltos. Si consideramos la solución desigual de componentes A y B en un metal C incluso en un sistema de componentes mínimos, hay tres posibles variaciones:

1. Solución desordenada A-B-C.
2. Una distribución ordenada de átomos C con una distribución aleatoria de A y B en sitios definidos de la red de C.
3. Una distribución ordenada de los tres tipos de átomo a una determinada concentración.

Una importante diferencia cuantitativa entre soluciones sólidas multicomponentes y las binarias es la variación de las propiedades, debido al ordenamiento. Introduciendo un tercer componente en un sistema binario provoca que la distribución de la energía de las fronteras de los electrones sea complicada. Para mantener la estabilidad de la estructura cristalina debe interactuar el tercer componente con el segundo de tal forma que el promedio de carga de átomos permanezca igual, el mecanismo de ordenamiento varía de acuerdo a la temperatura: a altas temperaturas es preferente el desordenamiento y a bajas temperaturas se presenta una variación en la difusionalidad de los elementos.

Si el sistema binario tiene una estructura de super red entonces, la estructura resultante de tres componentes depende de la naturaleza difusiva de las especies. Si las estructura de los componentes son similares y el nuevo componente no induce variación electrónica entonces se preserva la estructura en el sistema terciario. Si no ocurre así, el tercer componente reemplaza al segundo en la solución cuya concentración sea menor llevando a un rompimiento del ordenamiento largo y después a un rompimiento del ordenamiento corto de la estructura de super red. El principal efecto del fenómeno de ordenamiento en multicomponentes es el retardo del proceso difusivo. La estructura cristalina resultante depende de la relaciones químicas entre los elementos.

3.6.3 COMPUESTOS INTERMETÁLICOS

Durante la impregnación multicomponente con elementos metálicos de transición se forman compuestos intermetálicos en la capa. Esto supone una gran fuerza interatómica de unión y consecuentemente una baja difusión de los elementos de los compuestos, por lo que el crecimiento de la capa de estas fases es lento. En

muchos casos no es posible identificar las fronteras de grano de los cristales adjuntos, esto y la baja velocidad de crecimiento de la capa confirman el rol limitado de la difusión intergranular. En estos casos la difusión se realiza directamente a través de la red del cristal de la fase intermetálica. Se observa una variación mínima de las propiedades de las fases si se substituye el componente intermetálico por otro metal del mismo grupo. Compuestos de diferentes clases (carburos, nitruros y otros) tienen algunos rasgos similares en sus cristales y consecuentemente en su difusión. La velocidad de la difusión y velocidad de crecimiento de las capas dependen de:

1. Imperfecciones en la estructura, la composición y la posibilidad de ordenamiento de defectos en ellos.
2. El mecanismo de movimiento difusivo de átomos metálicos y no metálicos en la estructura.
3. La posibilidad de obtener soluciones sustitucionales de metales y no metales en la estructura del metal y la formación de fases multicomponentes (mas de dos componentes)

Ante una mayor presencia de imperfecciones cristalinas se incrementa la movilidad de los elementos y la permeabilidad difusiva de las fases. Para aumentar la intensidad de la difusión es necesario crear condiciones de equivalencia de difusión entre ambos componentes de la fase, mediante el incremento de la temperatura y la distribución de cada elemento en la mezcla difusiva.

3.6.4 FASES INTERMETÁLICAS

Generalmente en la difusión multicomponente uno de los componentes es covalente no metálico y el segundo es metal de transición. Bajo estas condiciones las especies metálicas difusoras nunca forman compuesto con el metal base, ya que la afinidad química del metal-no metal es siempre significativamente mayor. En muchos casos, metales no transitorios son usados para la difusión dando la posibilidad de formación de sus compuestos, los cuales difieren de los compuestos metálicos en sus propiedades.

3.7 BOROALUMINIZADO

El recubrimiento simultáneo con boro y aluminio se denomina boroaluminizado, se utiliza para mejorar la resistencia mecánica a altas temperaturas y al desgaste, algunas veces provee resistencia a la corrosión en diferentes medios. Comúnmente se utilizan tres métodos para el boroaluminizado:

1. Boroaluminizado en polvos de materiales que contengan boro y aluminio, la saturación se realiza mediante carburo de boro, ferroaluminio (50%) y activadores como bórax y cloruro de amoníaco. El ferroaluminio puede ser reemplazado por una mezcla de polvo de aluminio y alumina en una proporción de 1:5 respectivamente. Se lleva a cabo a 1050° C durante 6 horas para un tratamiento óptimo. Los resultados del recubrimiento difusivo dependen de la composición como se mencionó anteriormente. Esto se muestra en las siguientes tablas (tablas 6 y 7)¹¹.
2. En mezclas fundidas de Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃ y Al₂O₃-B₂O₃ mediante electrolisis y por uso de mezclas gaseosas.
3. Boroaluminizado gaseoso.

Composición de la mezcla, % en peso		Fases de la capa boroaluminizada (1000 °C y 6 horas)
84% B ₄ C + 16% Na ₂ B ₄ O ₇	97% Cl ₄ FeAl + 3% NH ₄ Cl	
90	10	FeB, Fe ₂ B, Fe ₃ Al
80	20	Fe ₂ B, Fe ₃ Al, FeAl
70	30	Fe ₂ B, FeAl
50	50	FeAl, Fe ₂ B

Tabla 6. Composición de la mezcla y fases de la capa boroaluminizada.

¹¹ L.S. Lyakhovich, L.G. Voroshnin, G.G. Panich, E.D. Shcherbakov, Multicomponent Difusión Coatings, Editorial OXONIAN PRESS PVT. LTD. , Nueva Delhi. ,1987, Pg 91. ,Tablas 5 y 6.

Composición de la mezcla, % en peso		Espesor de la capa boroaluminizada, μm (1050 °C durante 4 horas)
84% B_4C + 16% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	97% Cl_4FeAl + 3% NH_4Cl	Acero 1045
100	0	362
90	10	356
80	20	335
70	30	287
60	40	259
50	50	227
40	60	218
25	75	273
0	100	340

Tabla 7. Composición de la mezcla y espesor de la capa boroaluminizada.

3.7.1 BOROALUMINIZADO MEDIANTE MEZCLA DE POLVOS

Si la mezcla contiene arriba de 15% de FeAl la capa tiene una estructura acicular de FeB y Fe_2B . Un incremento en el ferroaluminio del 15% a 50% implica la desaparición del FeB y la formación de la solución sólida de aluminio y boro en hierro alfa. La capa con 50% de FeAl forma solución sólida de aluminio y boro en hierro en la superficie, y cantidades insignificantes de FeB y Fe_2B en el interior, incrementando FeAl aumenta la zona externa y disminuye la interna.

La microdureza de la zona exterior disminuye dependiendo de la profundidad. Esto se observa en la variación del esfuerzo o resistencia a la fluencia, desde 4413 MPa en la superficie hasta 3236 MPa en el interior. Además el esfuerzo de fluencia de los aceros (aleados y no aleados) se encuentra entre 1400 MPa y 1800 MPa. Por lo que se aprecia un considerable incremento en el esfuerzo de fluencia en los aceros boroaluminizados. Así mismo, los compuestos de boro, presentan un esfuerzo de fluencia que varía desde 25498 MPa (superficie) hasta 21757 MPa.

El espesor depende del contenido de ferroaluminio en la mezcla, siendo mínimo con 50% de FeAl o con un contenido de aluminio puro de 10-15%. La presencia de un mínimo espesor se explica:

El aluminio tiene una solubilidad muy limitada en los compuestos de hierro-boro, el boro es casi insoluble en las fases de aluminio (incluyendo solución alfa). Aumentando la cantidad de aluminio y boro en la mezcla da como resultado la reducción del espesor, permitiendo finalmente una discontinuidad en la composición de la capa. Esto es seguido de la formación de fases basadas en el segundo elemento. Un incremento en la temperatura incrementa el espesor, lo que aumenta la zona de impregnación simultanea debido al aumento de la zona de compuestos de boro e incrementando la zona de aluminizado.

El proceso de mezcla pulverizada es simple y no presenta ninguna dificultad de realización. Las mezclas boroaluminizadas basadas en carburos de boro o boros amorfos y ferroaluminio son caras, y es mucho más promisorias las mezclas de polvo de óxidos (proceso aluminotérmico), actuando en este caso el anhídrido bórico como fuente de átomos activos de boro.

La composición de la mezcla de boroaluminizada fue optimizada basándose en los resultados del análisis metalográfico (tabla 8)¹² e investigaciones de estabilidad térmica y resistencia al uso de aceros boroaluminizados. En todos los casos las piezas fueron desengrasadas y pulidas antes de boroaluminizarse.

Mezcla número	Correspondencia B ₂ :Al	Composición de la mezcla para el boroaluminizado, % en peso		
		Na ₂ B ₄ O ₇	Al ₂ O ₃	Na ₂ O·K ₂ O
I	4:6	18	27.5	54.5
II	1:1	19.9	20.1	60.0
III	6:4	29.4	19.6	51.0
IV	7:3	41.6	12.2	48.2

Tabla 8. Relaciones para procesos de Boroaluminizado en función del tipo de composición utilizada.

Para una alta resistencia al desgaste se utiliza la composición de:

99.5%[70% Al₂O₃ + 30% (60-50% B₂O₃ + 40-50% Al)] + 0.5% NaF.

¹² L.S. Lyakhovich, L.G. Voroshnin, G.G. Panich, E.D. Shcherbakov, Multicomponent Difusión Coatings, Editorial OXONIAN PRESS PVT. LTD. , Nueva Delhi. ,1987, Pg 91. ,Tabla 8.

Para alta estabilidad térmica se utiliza:

99.5% [70% Al_2O_3 + 30% (40-45% B_2O_3 + 60-55% Al)].

El boroaluminizado óptimo del acero provoca que la capa difusiva sea homogénea en toda su extensión. Si la relación de las cantidades es $\text{B}_2\text{O}_3:\text{Al}$ es 50-50% o 40-50%, las fases presentes de la superficie al interior son:

Fe_3Al_5 + FeAl + Fe_3Al + Fase α + Fe_2B

Según la relación anterior, si $\text{B}_2\text{O}_3:\text{Al}$ es 50-50% entonces, predominaran las fases a base de boro (Fe_2B). En el caso de que $\text{B}_2\text{O}_3:\text{Al}$ sea 40-50% entonces, predominaran las fases a base de aluminio (Fe_3Al_5 + FeAl + Fe_3Al).

El esfuerzo de fluencia de Fe_3Al_5 y Fe_2B es de 7747 a 6620 MPa y 15495 a 15887 MPa respectivamente, en el centro se encuentra la fase a base de boro. El esfuerzo de fluencia de la solución sólida (Fase α) es de 4517 a 2746 MPa.

3.7.2 BOROALUMINIZADO MEDIANTE SALES FUNDIDAS

El boroaluminizado puede ser realizado a través de una electrólisis mediante una corriente eléctrica a una temperatura de 1050° C durante 6 horas. Se realiza en sales fundidas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ o en sales $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Al}_2\text{O}_3$, que son los mas utilizados. La temperatura está limitada por el incremento de la viscosidad de la mezcla y la temperatura de fusión del metal a tratar. Las zonas de deposición dependen de la composición de las sales y de la densidad de corriente utilizada. Se realiza en tres fases:

1. Primera fase: la capa no esta formada.
2. Segunda fase: sobre el cátodo solo el boro se deposita.
3. Tercera fase: ambos, boro y aluminio se depositan.

Las sales fundidas con más de 50% en peso de NaAlO_2 son altamente viscosas y no se aplican. Se agregan agentes que provocan la licuefacción de las sales como óxidos y metales alcalinos para incrementar la fluidez y conductividad eléctrica. La composición de algunas sales fundidas utilizadas para boroaluminizar aceros se encuentra en la tabla 6 mostrada anteriormente. Un incremento en la densidad de corriente superior a 0.4 A/cm² no asegura aumento en el espesor de la capa difusiva.

3.7.3 BOROALUMINIZADO EN FASE GASEOSA

Para la difusión simultánea de boro y aluminio en fase gaseosa en el acero se utiliza la aluminotermia con mezcla de polvos a base de hierro-boro (14.67%B, 15.2%Al, 2.75%Si, 0.8%C). Se introduce en un reactor el ácido clorhídrico (HCl) a 1100° C, lo que provoca la formación de cloruros de boro y aluminio en fase gaseosa que posteriormente se difundirán en el acero, se aplica con una velocidad óptima de flujo de gas de 50 cm³/min. La capa formada consta de ferrita aleada con boro y aluminio. La fase de los compuestos de boro está distribuida alrededor de la fase alfa.

3.7.4 ESTRUCTURA

La estructura depende del método de difusión aplicado, composición de la mezcla y duración. Las estructuras resultantes se pueden clasificar en:

- I. La capa boroaluminizada difiere muy poco de la obtenida mediante el borado, con estructura acicular formada mediante mezclas con alto contenido de aluminio. El aluminio no forma una fase independiente con el hierro, pero se disuelve en cantidades moderadas en los compuestos a base de boro-hierro o en los defectos estructurales de la capa.
- II. La capa boroaluminizada es un conglomerado de fases a base de boro y de aluminio que se distribuyen aleatoriamente. Dependiendo del potencial de la fuente de aluminio, la capa puede ser: fase α ; solución sólida de aluminio y boro en hierro α o compuestos de hierro-aluminio (Fe_2Al_5); estructuras de super red (FeAl y Fe_3Al) y solución sólida alfa aleado con boro.
- III. La mayor parte de la capa consiste en compuestos de aluminio: fase α (aluminio en hierro α), fase $\alpha + \text{Fe}_2\text{Al}_5$. La zona de compuestos a base de boro es pequeña, distribuida preferentemente entre la intercara de la capa aluminizada y la base del metal. Son formadas en el caso de una clara predominancia del componente aluminico en la mezcla.

Los compuestos a base de boro del tipo I tienen Fe_2B o hasta $\text{Fe}_2\text{B} + \text{FeB}$. En las capas tipo II y III solo existe el Fe_2B . Estas son todas las estructuras que se forman en el boroaluminizado. La microdureza del Fe_2B se incrementa con el aumento de los constituyentes de aluminio en la mezcla.

Los aceros boroaluminizados tienen mayor resistencia al desgaste que los tratados mediante el borado, obteniéndose similares resistencias al desgaste mediante boroaluminizado en pastas y en aluminotermia. El

boroaluminizado mediante pulverización con alto contenido de carbono incrementa mucho la resistencia a la corrosión y a la fatiga, así mismo aumenta considerablemente la estabilidad térmica del acero. Un acero boroaluminizado tiene mayor resistencia mecánica a altas temperaturas que un acero recubierto con un elemento difusor. La introducción de pequeñas cantidades de boro en una capa aluminizada reduce la velocidad de reabsorción de la capa a altas temperaturas.

3.7.5 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL BOROALUMINIZADO

El boroaluminizado sirve para obtener capas difusivas que combinen las propiedades positivas del recubrimiento difusivo de aluminio y boro, como son una alta dureza junto con una alta estabilidad térmica.

De los tipos de estructuras (I, II, y III) obtenidos mediante el boroaluminizado se tiene que:

1. Los del tipo I tienen alta resistencia al desgaste, su estabilidad térmica es un poco más alta que los recubrimientos de boro.
2. Los recubrimientos del tipo II se recomiendan para los impactos.
3. Los del tipo III tienen alta estabilidad térmica pero no se diferencian significativamente de la resistencia al desgaste que presentan los aceros tratados mediante aluminizado.

Los ligeros incrementos en las propiedades no justifican las tecnologías más complicadas de saturación ni el incremento en los gastos. Por lo que la única ventaja del boroaluminizado respecto al borado está en el incremento de microdureza y resistencia al desgaste de la fase borada, así como el incremento en la velocidad difusiva. La estabilidad térmica y la resistencia a la corrosión son mayores mediante el boroaluminizado que mediante el recubrimiento difusivo de un solo componente.

Respecto a las aleaciones especiales y metales refractarios, está justificado el costo del boroaluminizado, esto se debe a que se incrementan notablemente la dureza, la resistencia a la corrosión y la resistencia al desgaste.

No existen muchas investigaciones acerca del boroaluminizado sobre tipos similares de aleaciones, incluyendo los diferentes tipos de acero. Por esta razón se ha recomendado el realizar mayores investigaciones sistemáticas sobre el tratamiento termoquímico de boroaluminizado.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Después de haber analizado el tratamiento termoquímico de boroaluminizado en varios tipos de acero al carbono se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Puede incrementarse la dureza superficial, el esfuerzo de fluencia, el límite de fatiga, la resistencia a la corrosión en ciertos medios, y la resistencia al desgaste de un acero al carbono dado, si este se trata termoquímicamente mediante el boroaluminizado.
2. Entre mayor sea el contenido de carbono en peso de un acero, si es tratado mediante boroaluminizado, mayor será la dureza superficial, el esfuerzo a la fluencia y más alto el límite de fatiga.
3. Algunas ventajas del tratamiento de boroaluminizado respecto al borado es el incremento en la velocidad difusiva, así mismo, la estabilidad térmica y la resistencia a la corrosión son mayores mediante el boroaluminizado que mediante el recubrimiento difusivo de un solo componente.
4. El tratamiento termoquímico de boroaluminizado está justificado en el caso de las aleaciones especiales y metales refractarios, debido a que se incrementa notablemente el esfuerzo de fluencia de los mismos (de 1400 MPa a 4413 MPa). Así mismo, la resistencia a la corrosión y la resistencia al desgaste se incrementa.

5. No existen muchas investigaciones acerca del boroaluminizado en tipos similares de aleaciones, incluyendo los diferentes tipos de acero. Por esta razón se recomienda el realizar mayores investigaciones sistemáticas sobre el tratamiento termoquímico de boroaluminizado.

ANEXOS

ANEXOS

ANEXO A'

Aceros al carbono y baja aleación AISI-SAE (American Iron and Steel Institute-Society of Automotive Engineers). Las letras XX y XXX representan el contenido de carbono en centésimas de porcentaje en peso. Todos los contenidos de aleaciones están expresados en porcentaje de peso.

Numerales y dígitos	Tipo de acero y contenido nominal de aleación	Numerales y dígitos	Tipo de acero y contenido nominal de aleación	Numerales y dígitos	Tipo de acero y contenido nominal de aleación		
10XX(a) 11XX 12XX 15XX	Aceros al carbono No aleado Resulfurizado Resulfurizado y refosforizado 1-1.65% C	40XX 44XX	Aceros al Molibdeno Mo 0.20 Mo 0.40	72XX	Aceros al Tungsteno-cromo 1.75 W, 0.75 Cr		
13XX	Aceros al manganeso 1.75% Mn	41XX	Aceros al Cromo Cr 0.50, Mo 0.12 Cr 0.20, Mo 0.30	92XX	Aceros al silicio-manganeso 1.4 Si, 0.82Mn,0.65Cr		
23XX 25XX	Aceros al níquel Ni 3.50 Ni 5.0	50XXX 51XXX 52XXX	Aceros al cromo con 1.00 mínimo de C 0.50 Cr 1.02 Cr 1.45 Cr	Aceros al Níquel-cromo-molibdeno			
				Tipo	Ni	Cr	Mo
31XX 32XX 33XX 34XX	Aceros al Níquel-Cromo Ni 1.25, Cr 0.65 Ni 1.75, Cr 1.07 Ni 3.50, Cr 1.50 Ni 3.00, Cr 0.77	61XX	Aceros al cromo-vanadio 0.8 Cr, 0.1 V	43XX 47XX 81XX 86XX 87XX 88XX 93XX 94XX 97XX 98XX	1.82 1.05 0.30 0.55 0.55 0.55 3.25 0.45 0.55 1.00	0.50 0.45 0.40 0.50 0.50 0.50 1.20 0.40 0.20 0.80	0.25 0.35 0.12 0.20 0.25 0.35 0.12 0.12 0.20 0.25

ANEXO B²

Aceros inoxidables comunes UNS (Unified Numbering Systems). Se dan únicamente algunos tipos de aceros inoxidables en esta tabla.

Tipo	Número	Composición (% en peso)								
		USN	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
Austenítico	201	S20100	0.15	7.5	1.00	18	5.5			
	304	S30400	0.08	2.00	1.00	20	10.5			
	310	S31000	0.25	2.00	1.50	26	22.5			
	316	S31600	0.08	2.00	1.00	18	14.5	3		
	347	S34700	0.08	2.00	1.00	19	13.5			
Ferrítico	405	S40500	0.08	1.00	1.00	14.5	-----			
	430	S43000	0.12	1.00	1.00	18	-----			0.30
Martesítico	410	S41000	0.15	1.00	1.00	13	-----			
	501	S450100	0.10	1.00	1.00	6	-----	0.65		

ANEXO C 13

APLICACIONES DE MATERIALES FERROSOS BORADOS

Material (código AISI)	Aplicacion
1020	Equipo automotriz, bombas automotrices
1043	Anillos y discos automotrices
1138	Arbol de levas, mandriles
1042	Elementos para centrifugado, aspas para bombas
W1	Chucks, barras guía
D3	Herramientas de presión, platos, mandriles, dados
C2	Eyectores, guías, dados
H11	Cilindros de inyección, embolos, colada, mazarota
H13	Moldes, matrices para forja en caliente, discos
H10	Moldes de inyección, matrices para forja en caliente
D2	Cojinetes, rodillos de presión, matrices
D6	Cojinetes
S1	Matrices, anillos, dados
D2	Cojinetes, troqueles
L6	Matrices, dados de extrusión, dados de forja
O2	Moldes, herramientas de presión, cojinetes, dados de forja, barras guía, discos
ES2100	Cojinetes, guías, barras guía
4140	Herramientas de presión, dados, cojinetes, válvulas antiretorno
4150	Platos
4315	Componentes de cadenas
5115	barras guía
6152	válvulas, contactos, platos
316	Maquinaria de válvulas
410	Componentes de válvulas
420	Componentes de válvulas, guías, maquinaria de al industria química

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- ¹ Metals Handbook
9ª edición.
Volumen 1.
American Society for Metals.
Metals Park Ohio, 1978.
- ² Metals Handbook
9ª edición.
Volumen 3.
American Society for Metals.
Metals Park Ohio, 1980.
- ³ Pere Molera Solá
Tratamientos térmicos de los metales.
Editorial Marcombo Boixareau.
Barcelona, España. , 1991.
Pg. 16. Diagrama hierro-carbono.
- ⁴ James F. Shackelford
Ciencia de Materiales para Ingenieros.
3ª edición, PPH-Prentice Hall.
México, 1995.
Pg. 274. Diagrama TTT del acero eutectoide (0.77% C)
- ⁵ Pere Molera Solá
Tratamientos térmicos de los metales.
Editorial Marcombo Boixareau.
Barcelona, España. , 1991.
Pg. 34. Tipos de hornos.
- ⁶ Pere Molera Solá
Tratamientos térmicos de los metales.
Editorial Marcombo Boixareau.
Barcelona, España. , 1991.
Pg. 47. Severidad del Temple.
- ⁷ LASER son siglas en ingles de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, que significa amplificación de luz mediante la emisión estimulada de radiación
- ⁸ L. H. Van Vlack.
Elements of Materials Science and Engineering.
4ª edición. Addison-Wesley Publishing Co. Inc.
Massachuset. , U.S.A., 1980.

- ⁹ Yu. Lajún. y B. Arzamázov
Tratamiento químico-térmico de los metales.
Editorial MIR.
Moscú, URSS. , 1987.
Pg.169. Fases de la capa nitrurada
- ¹⁰ Pere Molera Solá
Tratamientos térmicos de los metales.
Editorial Marcombo Boixareau.
Barcelona, España. , 1991.
Pg. 65 y 66. Nitruros de hierro y de elementos de aleación del acero.
- ¹¹ L.S. Lyakhovich, L.G. Voroshnin, G.G. Panich, E.D. Shcherbakov.
Multicomponent Difusión Coatings
Editorial OXONIAN PRESS PVT. LTD.
Nueva Delhi. ,1987.
Pg 91. ,Tablas 5 y 6.
- ¹² L.S. Lyakhovich, L.G. Voroshnin, G.G. Panich, E.D. Shcherbakov.
Multicomponent Difusión Coatings
Editorial OXONIAN PRESS PVT. LTD.
Nueva Delhi. ,1987.
Pg 91. ,Tabla 8.
- ¹³ W. J. G. Fichtl, "Saving Energy and money by Boronizing", documento presentado en la reunión de la Asociación Japonesa de Tratamiento Térmico en Tokio el 25 de noviembre 1988.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- ASBHY M. F. , “Engineering Materials. An Introduction to their Propierties and Applications” , 1ª edición. Editorial, Pergamon Press. Inc. , Nueva York, USA. , 1980.
- BAENA Guillermina, MONTERO Sergio. “Tesis en 30 días” , 13ª edición. Editores Mexicanos Unidos. D. F. , México. , 1996.
- BULLEJOS Jose. “Método para la redacción de tesis profesionales” , 3ª edición. Instituto de Investigaciones Económicas, UNAM. , D. F. , México. , 1966.
- ASKELAND R. Donald. “La Ciencia e Ingeniería de los Materiales” , 1ª edición. Grupo Editorial Iberoamérica S. A. De C. , V. , D. F. , México. , 1987.
- FLINNN R. A. , TROJAN P. K. “Engineering Materials and Their Applications” , 4ª edición. Editorial Houghton Mifflin, Company. , Boston. , USA. , 1990.
- HUASCAR Taborga. “Cómo hacer una tesis” , Tratados y Manuales Grijalbo, Editorial Grijalbo. D. F. , México. , 1999.
- HYDEN H. W. , MOFFATT W. G. , WULFF J. “The Structure and Properties of Materials” , Volumen 3: Mechanical, Behavior. 1º edición. Editorial John Wiley & Sons, INC. , Nueva York, USA. , 1965.
- JAMES F. Schackelford. “Ciencia de Materiales para Ingenieros” , 3ª edición. Editorial Prentice Hall Hispanoamericana, S. A., México. , 1995.
- KENNETH Wark. “Termodinámica” , 2ª edición. Editorial McGraw-Hill Interamericana de México S. A. de C. V., México. , 1991.
- LYAKAHOVICH L. S. , VOROSHIN L. G. , PANICH G. G. , SHCHERBAKOV E. D. “Multicomponent Diffusion Coatings” , 1ª edición. Editorial Oxonian Press Pvt. Ltd. , Nueva Delhi. , 1987.
- MATEOS Agustín. “Ejercicios ortográficos” , 1ª edición. Editorial Esfinge. , México. , 1973

— METALS HANDBOOK. 9ª edición. Volumen 1. "Properties and Selection: Irons and Steels", American Society for Metals, Ohio., USA., 1978

— METALS HANDBOOK. 9ª edición. Volumen 3. "Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special- Purpose Metals", American Society for Metals, Ohio., USA., 1980.

—METALS HANDBOOK. 9ª edición. Volumen 4. "Heat Treating", American Society for Metals, Ohio., USA., 1981

—MOLERA Solá Pere. "Tratamientos Térmicos de los Metales", 1ª edición. Colección Productiva. Marcombo Boixareu, Editores. Barcelona., España., 1991.

—SHEWMON P. G., "Difusión in Solids", 2ª edición. Editorial Minerals, Metals and Materials Society., USA., 1989.

—VANN VLACK L. H. "Elements of Metrials and Engineering", 6ª edición. Editorial Addison-Wesley Publishing Co., Inc., USA., 1989.

—YU Lajún, ARZAMÁSOV B. "Tratamiento Quimicotérmico de los Metales", 1ª edición. Editorial Mir. Moscú., URSS., 1987.