

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

NITRURACIÓN IÓNICA A BAJAS
TEMPERATURAS

T E S I S

Que para obtener el título de

F Í S I C O

Presenta

JENARO ROMERO OLMOS

México, D. F.

Noviembre de 1989

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

NITRURACION IONICA A BAJAS TEMPERATURAS

I N D I C E

1 INTRODUCCION.

2 DESCRIPCION DEL METODO.

- 2.1 Definición de difusión.
- 2.2 Leyes de Fick.
- 2.3 Ley de Arrhenius.
- 2.4 Solución a la segunda ley de Fick.
- 2.5 Mecanismos de difusión;
 - i) vacancias
 - ii) intersticial
 - iii) cíclico
 - iv) hilera
- 2.6 Fronteras intergranulares.
- 2.7 Nitruración iónica.
- 2.8 Descarga luminiscente.
- 2.9 Interacciones de los iones con el cátodo.
- 2.10 Tratamiento térmico del acero.
- 2.11 Nitrógeno en el acero.

3 METODO EXPERIMENTAL.

- 3.1 Equipo para la nitruración iónica.
- 3.2 Equipo la microdureza Vicker.

4 RESULTADOS.

5 CONCLUSIONES.

6 BIBLIOGRAFIA.

1 INTRODUCCION.

Una propiedad que tienen los aceros es su dureza. Esta propiedad se puede incrementar notablemente si se realiza una absorción de nitrógeno en la superficie de los aceros, y que por un proceso difusivo, el nitrógeno se difunda hacia su interior hasta aproximadamente 60 μ . Esta forma de implantar nitrógeno en los aceros conduce a mejorar sus características.

Una forma de provocar la adsorción de nitrógeno en la superficie del acero es por medio de un bombardeo iónico. El bombardeo iónico es producido en un medio, en el que se tiene una mezcla de gas de nitrógeno e hidrógeno a determinada presión, al que se aplica una diferencia de potencial. Este bombardeo iónico al que se someten los aceros con el propósito de endurecerlos superficialmente, a partir de plasma, se denomina nitruración iónica.

Para la realización de la NITRURACION IONICA A BAJAS TEMPERATURAS, se escogieron cinco "aceros grado de herramienta" fabricados en Mexico: H-11, H-12, L-6, M-2 y W-2. De estos aceros se cortan muestras que se someten a un tratamiento térmico, y posteriormente a un pulido. Al cubrir la mitad de cada muestra se impide el bombardeo iónico directo, simulando una nitruración convencional, así en una misma muestra se tienen dos zonas: una zona nitrurada iónicamente y otra no. A estos aceros tratados térmicamente se les nitrura a temperaturas de 300°C, 200°C, y 150°C durante tiempos de 10hrs, 20hrs y 24hrs respectivamente.

Como la absorción de nitrógeno en la superficie de un acero y su difusión hacia su interior es un proceso que obedece la segunda ley de Fick, que tiene como una solución la función de error complementaria, se hace posible ajustar esta función de error complementaria a los datos experimentales (microdureza y profundidad de penetración) para obtener el coeficiente de difusión que nos permita conocer mejor el proceso de nitruración iónica a bajas temperaturas.

La nitruración iónica a bajas temperaturas además de presentar un aumento en la dureza, presenta algunas ventajas como son: el ser un proceso que puede aplicarse a cualquier tipo de acero, es un proceso limpio que no es tóxico ni provoca contaminación alguna en el medio ambiente y resulta económico, sin embargo ha sido un proceso poco estudiado y mucho menos aplicado industrialmente en México.

El objetivo de este trabajo es estudiar la nitruración iónica a bajas temperaturas.

Previo a la realización de este trabajo de nitruración iónica a bajas temperaturas, que se lleve a cabo en el Instituto de Física, U.N.A.M., se han realizado otros estudios de nitruración, en el Instituto de Física.

2 DESCRIPCION DEL METODO.

2.1 Definición de Difusión

La difusión es un mecanismo de transporte de materia en los sólidos, líquidos y gases. Esta, desde un punto de vista termodinámico, elimina los gradientes de concentración; en escala atómica es el efecto resultante del desplazamiento de los átomos. En ambos casos es térmicamente activada por la energía térmica.

2.2 Leyes de Fick

La formulación matemática de la forma en que desaparece la diferencia de concentración (C_0) en un sistema esta expresada por las leyes de Fick (1855).

Para obtener la ecuación del flujo de un sistema en el que hay un gradiente de concentración, es razonable tomar el flujo a través de un plano dado. Por ejemplo si x es el eje tomado paralelo al gradiente de concentración, el flujo a través de este plano esta dado por la ecuación

$$J_x = -D \left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_t \quad (1)$$

donde D es el coeficiente de difusión. Es un hecho empirico que el flujo tiende a cero cuando el sistema llega a ser homogéneo. El signo menos significa que el flujo esta dirigido desde la region con mayor concentración hacia la de menor concentración. Las dimensiones son;

$$J \left[\frac{\text{masa}}{L^2 t} \right] = -D \left[\frac{L}{t} \right] \frac{\partial C}{\partial x} \left[\frac{\text{masa} \cdot L}{L} \right].$$

La ecuación (1) es la primera ley de Fick, para condiciones estacionarias y difusión unidimensional. Para el caso tridimensional $J = -D \nabla^2 C$. El gradiente de concentración es la causa principal del flujo.

Si no existe un estado estable, esto es la concentración cambia con el tiempo, se emplea la segunda ley de Fick. Esta ecuación se deduce directamente del balance de masa durante la difusión y de la expresión para el flujo.

Para ello si suponemos que la difusión transcurre sólo en la dirección del eje x, y que la concentración de una sustancia no depende de y y z, se puede escribir que la cantidad de sustancia que pasa durante un tiempo dt por la superficie S, siendo la concentración c(x), es igual a

$$dq = -DS \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right] dt \quad (2)$$

siendo la densidad de flujo:

$$j = \frac{1}{S} \frac{dq}{dt} \quad (3)$$

Calculemos los flujos através de dos planos x y x+dx, situados a una distancia dx uno del otro. El flujo através del plano x, de acuerdo con la ecuación (2), es

$$J_x = jS = -DS \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_x$$

y através del plano x+dx es

$$J_{x+dx} = -DS \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x+dx}$$

Como resultado, durante un tiempo dt en el elemento de volumen Sdx quedará la cantidad de sustancia:

$$dq = -DS \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_x dt + DS \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x+dx} dt$$

Teniendo en cuenta que;

$$\left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x+dx} - \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_x = \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] dx$$

obtendremos;

$$dq = DS \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] dx dt$$

si el coeficiente de difusión no depende de las coordenadas.

Se obtendrá un aumento de la concentración con el tiempo;

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{S dx} \frac{dq}{dt}$$

de donde finalmente:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] \quad (4)$$

Para el caso tridimensional, cuando la concentración es función de las tres coordenadas, la segunda ecuación de Fick, toma la forma

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (5)$$

2.3 Ley de Arrhenius.

La ley de influencia de la temperatura sobre el coeficiente de difusión fue establecida primeramente por Arrhenius, sobre una base experimental y después argumentada teóricamente sobre la base de la teoría atómica de la difusión y se describe por medio de la fórmula:

$$D = D_0 \exp(-E/RT) \quad (6)$$

donde D_0 es el factor preexponencial, cm^2/s ; E es la energía de activación, J/mol ; T es la temperatura absoluta, $^\circ\text{K}$; $R=8.31\text{J/mol}^\circ\text{K}$ es la constante universal de los gases; D_0 y E dependen de las características físico-químicas del metal y del elemento que se difunde.

Teóricamente las cantidades anteriores, se definen basándose en el modelo microscópico de difusión atómica, el cual describe el proceso difusivo a nivel atómico; mientras que experimentalmente esas cantidades se determinan basándose en la distribución de la concentración del elemento que se difunde a distintas temperaturas.

Así tenemos que si se conocen los coeficientes de difusión para dos temperaturas diferentes T_1 y T_2 , se puede calcular la energía de activación. Por otro lado a nivel atómico, la energía de activación, está relacionada con la energía necesaria para vencer la barrera de potencial dentro de la red cristalina. Esto es, hay una barrera que impide el paso del átomo de una posición de equilibrio a otra nueva posición de equilibrio.

Para superar esta barrera es necesario suministrarle energía al átomo. El factor preexponencial (D_0) está relacionado con la frecuencia de oscilaciones del átomo, la geometría de los saltos y la entropía de activación. La determinación experimental de D , se determina por una curva de distribución de la concentración, idealmente se suele hallar el coeficiente de difusión para varias temperaturas y se realiza la aproximación mediante el exponente con el empleo del método de mínimos cuadrados. La dependencia gráfica entre el coeficiente de difusión y la temperatura esta representada por las figuras 1, 2 y 3.

Si existe la relación lineal $\log D = f(1/T)$, la energía de activación se determina gráficamente partiendo de la tangente del ángulo de inclinación de la recta con respecto al eje de las abscisas, fig. 2.

En el caso que los puntos experimentales formen una línea quebrada fig. 3, el mecanismo de difusión, y por consiguiente la magnitud de la energía de activación, son distintos para diferentes intervalos de temperatura. La importancia de cada uno, es determinado por la temperatura. Una modificación del mecanismo de difusión en uno ó en otro intervalo de temperatura influye en el valor de D_0 , provocando el respectivo cambio de E .

En los tratamiento de aceros aleados, se necesita considerar la influencia de los elementos de la aleación sobre el perfil de concentración. Los elementos de la aleación actúan sobre el coeficiente de difusión, haciendolo variar tanto en la magnitud del factor preexponencial como la magnitud de la energía de activación.

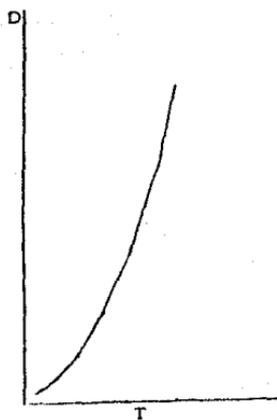


figura 1

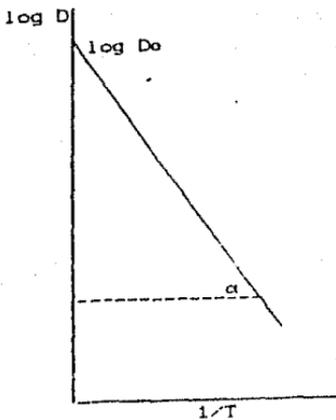


figura 2

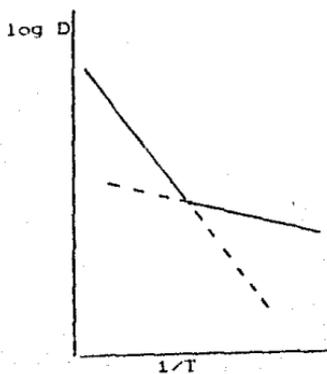


figura 3

En un acero dado, el contenido del elemento difundido en el acero aleado se determina por la cantidad de los elementos de la aleación. Sin embargo, en este trabajo no podemos determinar el contenido de nitruros que se forman, y que mecanismo de difusión resulta el más adecuado.

2.4 Solución de la segunda ley de Fick.

La segunda ecuación de difusión representa una ecuación diferencial con derivadas parciales, y para resolverla, hay que formular las condiciones iniciales y de frontera. Estas condiciones se determinan basándose en un análisis inicial.

Las condiciones son;

$$C = 0 \text{ para } x < 0, \text{ en } t = 0,$$

$$C = C_0 \text{ para } x > 0, \text{ en } t = 0.$$

La cantidad de sustancia que se difunde en el material para $x > 0$, tiene la solución siguiente

$$C(x,t) = C(0,t) \left[1 - \operatorname{erfc}(z) \right] = C(0,t) \operatorname{erf} c(z) \quad (7)$$

donde $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, $C(x,t)$ es la concentración del elemento que se difunde a una distancia x de la superficie, en un tiempo t ; $C(0,t)$ es la concentración del elemento en la superficie; y la función de error complementaria es $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$, estando $\operatorname{erf}(z)$ definida como

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-x^2) dx.$$

Ajustando una solución de esta forma a los resultados experimentales, se puede obtener el valor de $C(0,t)$ y D .

La solución está en términos de la función de error complementaria, que siendo una función integral, no es posible tratarla con el método de mínimos cuadrados.

Se propone una función de la forma

$$f(z) = 1 - 1.111 z + 0.268 z^2.$$

para sustituir a la función de error complementaria; esta función es manejable por el método de mínimos cuadrados. La fig.4.

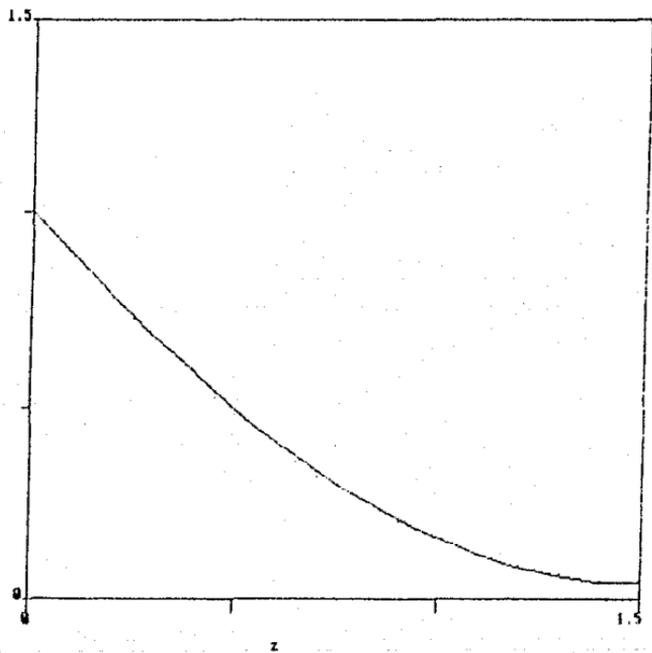


figura 4

representa esta función. Los puntos corresponden a $\text{erfc}(z)$ y la curva corresponde a $f(z)$.

De la figura 4, se ve que el error que se comete al sustituir la función de error complementaria por la función analítica $f(z)$ es mínimo, en el intervalo de interés.

El desarrollo de mínimos cuadrados se presenta a continuación.

$$\text{Sea } C_0 \text{ erfc}(z) = C_0 - 1.111 C_0 z + 0.268 C_0 z^2 - 4.$$

$$\text{Se define } z_i = Bx_i, \text{ donde resulta ser } B = \frac{-1}{2\sqrt{Dt}} \text{ y } C_0 = C_0(t).$$

El método requiere que la suma de las desviaciones de las observaciones sea mínima. La dispersión de los puntos alrededor de la función analítica está caracterizada por diferencias de la forma

$$\delta y_i = y_i - (C_0 - 1.111 C_0 z_i + 0.268 C_0 z_i^2 - 4).$$

El objetivo es determinar los mejores valores de B y C_0 . La condición de mínimos cuadrados es $\sum (\delta y_i)^2 = M$, siendo M el mínimo.

Para que M sea el mínimo debe cumplir que su derivada con respecto a B y C_0 sean iguales a cero

$$\frac{\partial M}{\partial C_0} = 0 \quad (8) \quad \text{y} \quad \frac{\partial M}{\partial B} = 0, \quad (9)$$

con lo que se obtienen dos ecuaciones. De la ecuación (8) obtenemos

$$\sum \left[-2 y_i + 2 C_0 + 2.222 y_i x_i B - 4.444 C_0 x_i B + 2.468542 C_0 x_i^2 B^2 + 1.072 C_0 x_i^2 \cdot 4 B^2 \cdot 4 - 0.536 y_i x_i^2 \cdot 4 B^2 \cdot 4 - 1.19 C_0 x_i^3 \cdot 4 B^2 \cdot 4 + 0.143648 C_0 x_i^4 \cdot 4 B^4 \cdot 8 \right] = 0 \quad (8a)$$

y de la ecuación (9)

$$\sum \left[2.222 y_i C o x_i - 2.222 C o x_i + 2.468642 C o x_i^2 B + 1.2864 C o x_i^{2.4} B^{1.4} - 1.2864 y_i C o x_i^{2.4} B^{1.4} - 2.0247 C o^2 x_i^{3.4} B^{2.4} + 0.3447552 C o^2 x_i^{4.4} B^{3.4} \right] = 0 \quad (9a)$$

Si definimos;

$$\gamma = \sum x_i, \quad \alpha = \sum x_i^2, \quad \delta = \sum x_i^{2.4}, \quad \epsilon = \sum x_i^{3.4}, \quad \lambda = \sum x_i y_i, \\ \mu = \sum x_i^{2.4} y_i, \quad \nu = \sum y_i, \quad \text{las ecuaciones (8a) y (9a) se}$$

transforman en:

$$-2 \nu + 2 C o \nu + 2.222 \lambda B - 4.444 C o \gamma B + 2.468642 C o \alpha B^2 + 1.072 C o \delta B^{2.4} - 0.536 \mu B^{2.4} - 1.191 C o \epsilon B^{3.4} + 0.14348 C o \eta B^{4.4} = 0 \quad (8b)$$

$$2.222 C o \lambda - 2.222 C o^2 \gamma + 2.468642 C o^2 \alpha B + 1.2864 C o^2 \delta B^{1.4} - 1.2864 C o \mu B^{1.4} - 2.0247 C o^2 \epsilon B^{2.4} + 0.3447552 C o^2 \eta B^{3.4} = 0 \quad (9b)$$

Podemos obtener el valor de Co y B, si despejamos de ambas ecuaciones Co e igualamos (8b) con (9b), para obtener una expresión para B de la forma

$$QB^{4.4} + RB^{3.4} + SB^{2.4} + TB^{1.4} + UB^{0.4} + VB + W = 0 \quad (10)$$

Donde :

$$Q = 0.44687 (\beta\lambda - \epsilon\mu)$$

$$R = 0.68952 (\delta\mu - \beta\nu)$$

$$S = 1.8524 (\alpha\mu - \epsilon\lambda)$$

$$T = -4.5258 \gamma\mu + 0.4764 \delta\lambda + 4.0494 \epsilon\gamma$$

$$U = 2.5728 (\mu\eta - \delta\nu)$$

$$V = 4.9373 (\gamma\lambda - \alpha\nu)$$

$$W = 4.444 (\gamma\nu - \eta\lambda)$$

Para cada ajuste en particular, primero se calculan las sumas: γ , α , δ , ϵ , λ , μ y ν . Estas sumas están definidas en términos de x_i , y_i y sus productos y potencias. Las x_i son distancia de la superficie hacia el interior de la muestra; y_i es la concentración en la distancia x_i . Luego se calculan Q, R, S, T, U, V y W. Los números que se obtienen se sustituyen en la ecuación (10) y se resuelve numéricamente obteniendo una raíz para B.

2.5 Mecanismos de difusión.

Un átomo oscila alrededor de su posición de equilibrio con una frecuencia que se toma igual a la frecuencia de Debye, del orden de 10^{12} a 10^{13} s^{-1} . El átomo realiza un salto difusivo raramente, pero ocasionalmente esas oscilaciones son suficientes para permitir que un átomo cambie de posición, y esto es debido a una fluctuación de su energía.

El movimiento de traslación de los átomos en las redes cristalinas da lugar a los mecanismos de difusión. La difusión no se refiere al movimiento de los átomos aislados, sino a un flujo macroscópico de la sustancia.

Para describir el proceso difusivo, hay un gran número de mecanismos, de los cuales describimos algunos de los más importantes.

Mecanismo intersticial. Un átomo se dice que se difunde por un mecanismo intersticial, cuando pasa de una posición intersticial a otra posición intersticial, desplazando momentáneamente a los átomos vecinos en su trayecto, fig.5. La migración por espacios intersticiales es posible solo cuando se trata de una difusión de pequeñas impurezas de átomos que dan origen a soluciones sólidas intersticiales, y que al saltar desplazan relativamente poco a sus átomos vecinos de los nudos de la red. Esta dilatación o distorsión constituye una barrera de potencial para un átomo intersticial a cambiar su posición.

Mecanismo de vacancias (difusión por huecos). En toda red cristalina, sobre todo a temperaturas elevadas, hay vacancias (huecos). Si uno de los átomos está en una posición adyacente a una vacancia se establece el paso del átomo al sitio vacante, y esto es equivalente a la traslación de vacancias en dirección contraria al movimiento de los átomos, fig.5. El mecanismo de vacancias se realiza durante la autodifusión y la formación de soluciones sólidas de sustitución. El mecanismo de difusión por vacancias se ve confirmado por el efecto de Kirkendall.

Mecanismo ciclico (de intercambio). Al realizarse este mecanismo unos cuantos átomos se mueven coordinadamente, fig.5, de modo que todo el aro de átomos da vuelta en una distancia interatómica. Un caso particular del mecanismo ciclico es el de intercambio directo de sitios entre dos átomos vecinos. En los cristales con empaquetamiento denso, un mecanismo como este es poco probable por causar deformaciones notables dentro de la red.

Mecanismo de hilera (crowd). En este caso, en una fila de un empaquetamiento de los átomos más o menos denso surge un átomo de más. Cada uno de los átomos de esta fila, incluso los apartados del átomo sobrante a unas diez distancias interatómicas, está desplazado a cierta distancia respecto de la posición de equilibrio de la red. Esto es, la distorsión se propaga a lo largo de la línea y la energía de desplazamiento atómico no es muy grande.

Es importante subrayar, que independientemente del mecanismo, durante la difusión los átomos realizan saltos solo a distancias próximas (en la esfera de coordinación vecina). Los saltos a distancias grandes (por ejemplo a la segunda esfera de coordinación) en las redes compactas son poco probables.

En todos los mecanismos de difusión, el papel decisivo pertenece a los defectos o desviaciones de la estructura ideal de la red. El cristal real contiene una multitud de diferentes defectos pero para describir la difusión, representan interés fundamental los defectos atómicos. Se acostumbra a clasificar los defectos por el número de dimensiones:

Defectos puntuales por ejemplo las vacancias, los átomos intersticiales y los pares de Frenkel; defectos unidimensionales (lineales), como por ejemplo las dislocaciones y las cadenas de vacancias; defectos bidimensionales (superficiales), como los límites intergranulares, los defectos de empaquetamiento, la superficie del cristal; defectos tridimensionales (volumétricos), como los poros, las rajaduras, etc.

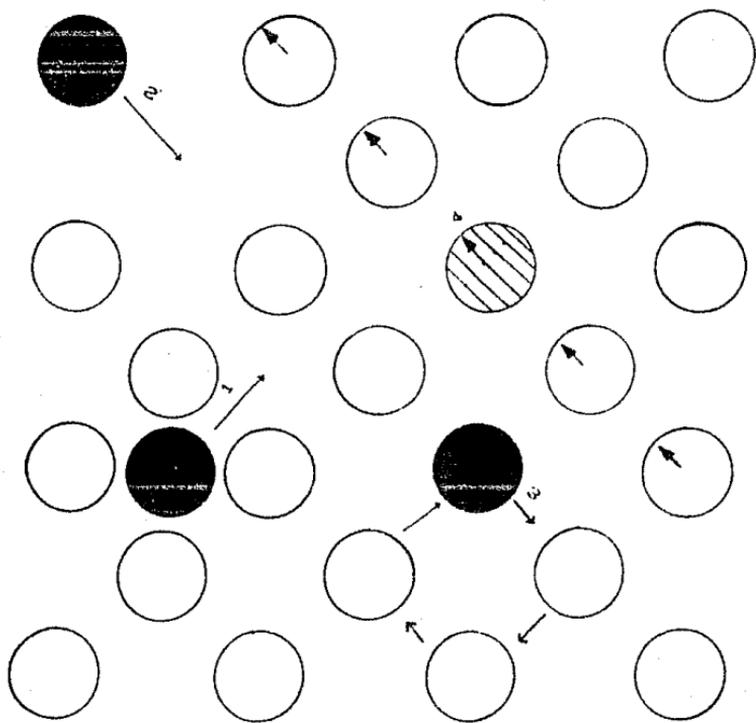


figura 5

1 intersticial, 2 vacancias, 3 cíclico, 4 hilera

Entre los mecanismos de difusión, el papel más importante en la difusión de nitrógeno en acero, es el intersticial, y dentro de los defectos de importancia para la difusión a bajas temperaturas son las fronteras intergranulares y las dislocaciones (ref.1 y 7).

2.5 Fronteras intergranulares.

Si medimos el coeficiente de difusión de un material policristalino, con grano suficientemente pequeño, en un intervalo amplio de temperaturas se observa que la dependencia lineal entre el $\ln D$ y T^{-1} se altera. A temperaturas menores que $0.5-0.7 T_{fus}$, donde T_{fus} es la temperatura de fusión, la recta se quiebra, como se indica en la figura 6.

Se considera que esta desviación está relacionada con el aporte de la difusión volumétrica, como también de los límites o frontera intergranular. Por debajo de cierta temperatura, es más importante la difusión por frontera de grano.

La difusión a lo largo de los límites intergranulares (D_G) se desarrolla a una velocidad mayor que la volumétrica (D_V), pero la energía de activación es menor ($E_G < E_V$). Esta difusión acelerada por los límites intergranulares, es lo que conduce a la desviación de la ley de Arrhenius a temperaturas relativamente bajas.

Para estudiar la difusión por las fronteras intergranulares se emplea el modelo de Fisher. En la descripción de este modelo, se propone que la frontera sea una zona homogénea de ancho δ , situada perpendicularmente a la superficie entre dos granos semilimitados.

Así la difusión avanza por la frontera, pero hay un paso adicional de la sustancia difundente de la frontera al volumen.

Las condiciones de frontera son:

$$C = C_0 \quad \text{para } y = 0 \quad \text{y } t = 0.$$

$$C = 0 \quad \text{para } y > \delta \quad \text{en } t = 0.$$

No hay un gradiente de concentración a través de la frontera intergranular y la concentración varía continuamente en x de la frontera hacia el volumen del grano. En la fig.7, se muestra el flujo hacia dentro o fuera de las caras normales a los ejes x y y .

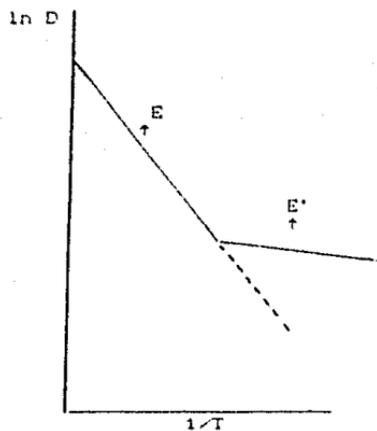
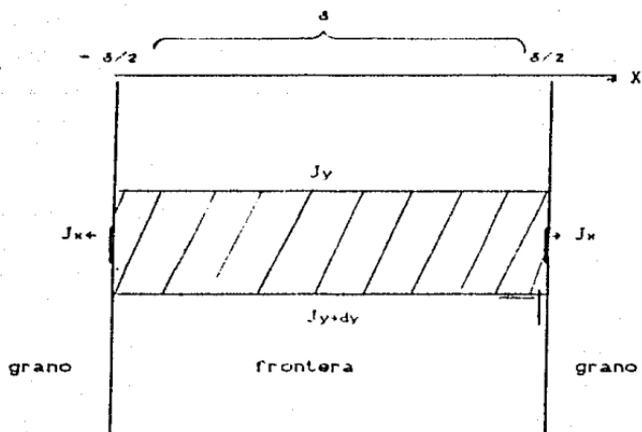


figura 6.



Modelo de Fisher

figura 7.

Para un elemento, $\frac{\partial C}{\partial t}$ está dado por

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{dy \delta} \left[\delta \left(J_y - J_y - \frac{\partial J_y}{\partial y} dy \right) - 2dyJ_x \right] \quad (11)$$

J_x es el flujo desde el límite de grano hasta una red perfecta,

y puede ser reemplazada por $J_x = -Dv \left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]$, con el gradiente de concentración evaluado justamente fuera de la zona δ .

Una expresión para J_y puede ser obtenida si en el límite de grano el coeficiente de difusión es definida por la ecuación

$$J_y = -Df \left[\frac{\partial C}{\partial y} \right].$$

Sustituyendo ambas expresiones para el flujo en la ecuación (11) se obtiene la ecuación diferencial del balance de materia en la frontera de grano, que tiene la siguiente forma

$$\frac{\partial C(x,y,t)}{\partial t} = Df \frac{\partial^2 C(x,y)}{\partial y^2} + \frac{2}{\delta} Dv \frac{\partial C(x,y,t)}{\partial x} \Big|_{x=\delta/2}. \quad (12)$$

El segundo término del miembro derecho de la ecuación anterior describe el paso de materia de la frontera hacia el volumen.

Fuera de la frontera intergranular, esto es en el volumen, Fisher utiliza la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial C(x,y,t)}{\partial t} = Dv \frac{\partial^2 C(x,y,t)}{\partial x^2} \quad (13)$$

El problema es ahora determinar una solución que satisfaga simultáneamente las ecuaciones (12) y (13) en las regiones respectivas, y que sea continua en su unión entre la frontera de grano y el volumen del grano.

La integración de las ecuaciones (12) y (13) permite obtener

$$C = C_0 \exp \left[- (4D_v \pi t)^{1/4} \frac{y}{(D_f \delta)^{1/2}} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_v t}} \right] \quad (14)$$

Cuando la frontera es fina, la condición $x = \pm \delta/2$ se puede reemplazar por la condición de $x = 0$.

Al tomar el logaritmo de la concentración en el límite (siendo $x = 0$), cambia proporcionalmente a la primera potencia de la profundidad de penetración (y), y no al cuadrado como ocurre en la difusión por volumen y, es inversamente proporcional a la raíz de la cuarta potencia en el tiempo ($t^{-1/4}$).

Para la concentración en el volumen se obtiene la solución siguiente

$$C(x, y, t) = C(y) \operatorname{erfc} \left(x / 2\sqrt{D_v t} \right),$$

solamente que en lugar de C_0 se incluye la concentración en la frontera a la profundidad y .

El modelo de Fisher permite encontrar el producto δD_f , que es ancho de la zona por el coeficiente de difusión intergranular. La solución de Fisher es correcta para tiempos de difusión relativamente cortos, ó para relaciones de D_f/D_v grandes. Si estas condiciones no se cumplen, el cálculo según Fisher da valores reducidos del producto δD_f ; por eso la energía de activación calculada es superior a la real.

Es posible determinar el producto de δD_f , basándose en el valor del coeficiente de difusión en el volumen de grano D_v , y el grosor de la frontera δ . Se determina el coeficiente de difusión por la frontera de grano. De la ecuación (14) que es una expresión de la concentración C , que depende de x , como de y , considerando solo la parte de y , que es la difusión con respecto a la profundidad de penetración y al tomar el logaritmo de ambos miembros de la ecuación (14) resulta

$$\ln C = \left[- (4D_v/\pi l) t^{1/2} \frac{y}{(D_f \delta)^{1/2}} \right]$$

ecuación que, si se grafica $\ln C$ contra la profundidad de penetración (y) se obtiene una recta, fig. 8, cuya pendiente es

$$\tan \alpha = \left(\frac{4D_v}{\pi l} \right)^{1/2} \frac{1}{(D_f \delta)^{1/2}}$$

de esta ecuación podemos obtener el producto $D_f \delta$

$$D_f \delta = \frac{0.21 (D_v t)^{1/2}}{\tan^2 \alpha} \quad (15)$$

donde t , es el tiempo de difusión; α es el ángulo de inclinación de la recta que muestra la dependencia de $\log C$ (concentración) respecto a la profundidad de difusión; este ángulo se mide experimentalmente fig. 8.

En la suposición que $D_f = D_v$, el valor del espesor δ varía desde un valor de 5\AA hasta 10000\AA .

Experimentalmente se observa que la razón D_f/D_v es suficientemente grande, para que el efecto de difusión por frontera intergranular sea notable, pero el análisis de Fisher no da una indicación de cuándo este sucede. Una indicación de esto lo realizó Whippe, quien concluye que para $D_f/D_v > 5 \times 10^4$ se nota el efecto (ref. 13).

La influencia de las fronteras intergranulares es particularmente considerable a bajas temperaturas de difusión. En estas condiciones se reduce no solo E , sino también D_0 . A altas temperaturas (0.85-0.95 T_{fus}) el papel de las fronteras en el flujo es bajo. Frecuentemente la difusión por frontera de grano se observa durante la saturación del acero con nitrógeno, la cual se realiza a temperaturas más o menos bajas.

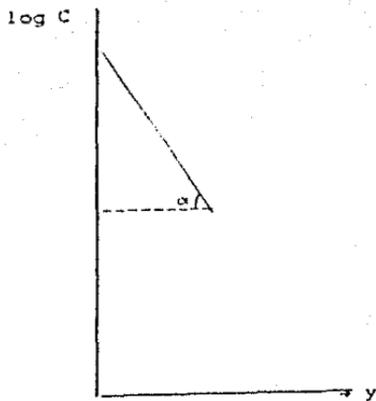


figura B.

En la velocidad de difusión por las fronteras intergranulares ejercen fuerte influencia el tamaño y la desorientación mutua de los granos. De esta manera, cuanto más fino es el grano, tanto mayor es la extensión de las fronteras y con mayor rapidez transcurre la difusión.

Los resultados fundamentales que fueron obtenidos al estudiar la difusión intergranular en los policristales, se reducen a lo siguiente:

- a) El coeficiente de difusión intergranular es mayor que el de volumen. La relación D_i/D_v en la mayoría de los casos varía en función de la temperatura entre los límites 10^2-10^3 .
- b) La energía de activación de la difusión intergranular es notablemente menor que la difusión en volumen.
- c) La dificultad de juzgar el valor de D_{gr} , que es el factor preexponencial de la frontera de grano, el de D_i y D_v . Esto es porque los experimentos tienen lugar en un intervalo de temperaturas estrecho. Las evaluaciones muestran que la temperatura debe ser inferior a $0.6T_m$, para que el aporte de la difusión intergranular sea notable. Sin embargo, resulta difícil medir el coeficiente de difusión a temperaturas inferiores a $0.6T_m$. La determinación de D_{gr} , lo mismo que D_{gr} , exige la extrapolación a $T^0 = 0$.

En este trabajo se obtienen los coeficientes de difusión para los aceros, donde este valor (D) es la suma del coeficiente de difusión por la frontera (D_i) y el coeficiente de difusión en el volumen (D_v) del grano, esto es: $D = D_i + D_v$. Donde el factor preponderante es la frontera intergranular.

2.7 Nitruración Iónica.

La nitruración iónica es un tratamiento térmico para endurecer metales mediante el bombardeo iónico. El bombardeo iónico es producido por una descarga luminiscente, en una mezcla de gases de nitrógeno e hidrógeno, a determinada presión, cuando se aplica una diferencia de potencial.

El proceso de nitruración iónica sucede en dos partes. En primer lugar se tiene la descarga que determina el tipo y la energía de los iones que inciden en la muestra. En segundo lugar se tiene la penetración de los iones en la muestra.

2.8 Descarga luminiscente

En términos generales, en una descarga luminiscente los electrones son acelerados hacia el ánodo; los iones positivos producidos por los electrones en movimiento son atraídos hacia el cátodo. Estos iones bombardean el material del cátodo con energías que dependen del voltaje aplicado.

La descarga luminiscente se encuentra a bajas presiones 1×10^{-3} hasta 5×10^{-1} mm de Hg, pero altos voltajes de 0-1500V; que son necesarios para que el proceso de iones positivos sea efectivo.

La descarga luminiscente esta caracterizada por la no uniformidad en la emisión de la luz. La baja presión es necesaria para que la descarga luminiscente sea estable. Una descarga luminiscente típica está representada esquemáticamente en la figura 0.

La región entre el cátodo y a es la zona oscura del cátodo (una región del espacio con gran cantidad de cargas positivas); la región ab es la luminiscencia negativa, debida a colisiones hechas por los electrones acelerados en la zona oscura del cátodo; la región bc es la zona oscura de Faraday, donde los electrones tienden a perder más energía que en la zona ab, son lentos a causa de una apreciable excitación; la región cd es la columna positiva (un plasma, donde la concentración de electrones y iones positivos es aproximadamente igual); y finalmente la region entre d y el ánodo, es llamada luminiscencia anódica.

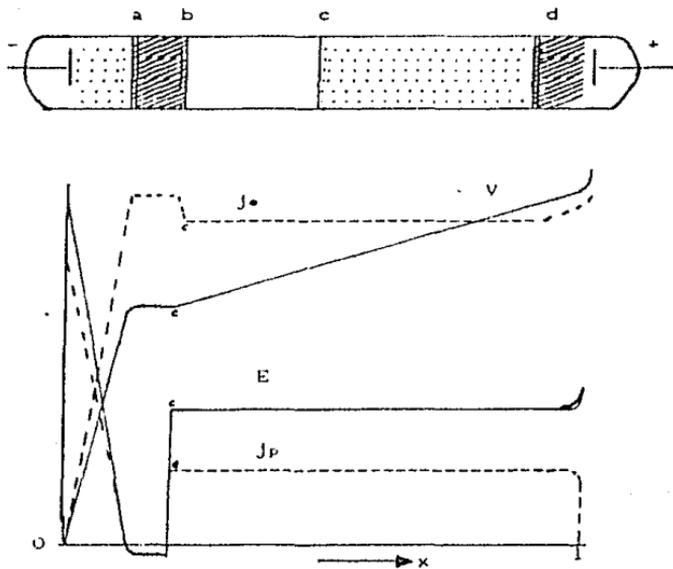


figura 9.

Variación típica longitudinal de luminosidad, potencial (v), campo eléctrico (E), corriente electrónica (j_e), y corriente de iones positivos (j_p), en una descarga luminiscente.

El cátodo contiene las muestras de acero, inmersos en el campo eléctrico, expuesto de esta forma a un tratamiento uniforme desde todas sus direcciones.

Hay cuatro tipos de partículas que logran interaccionar con el cátodo:

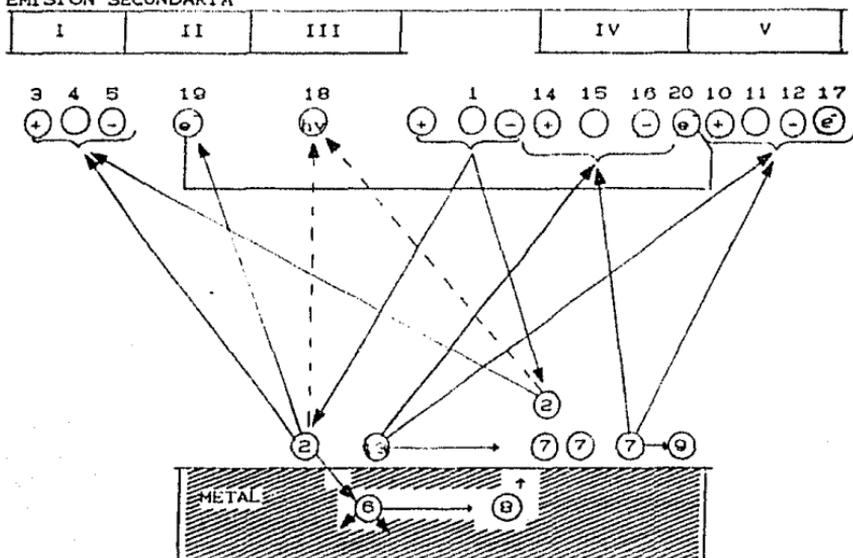
- i) iones que no colisionan con alguna otra partícula en la zona oscura y alcanzan el cátodo con la energía dada por el voltaje aplicado;
- ii) iones producidos por el intercambio de carga en las colisiones y cuya energía depende de la distancia recorrida después de su última colisión;
- iii) átomos neutros, producidos en el intercambio de carga en las colisiones;
- iv) átomos neutros que emergen de la descarga luminiscente y no sufren aceleraciones.

2.9 Interacción de los iones con el cátodo.

Las partículas alcanzan el cátodo bombardeándolo (iones positivos ó negativos, átomos neutros) con energías que van desde cero hasta el voltaje aplicado. Experimentan alguno de los siguientes fenómenos, fig.10.

Un ion positivo ó negativo, o un átomo neutro, a los cuales marcamos con el número (1), incide en el cátodo (blanco)(2). Experimenta una dispersión elástica ó no elástica regresando un ion positivo (3) ó un negativo (5), ó una partícula neutra (4). La partícula que incide no sólo puede experimentar una dispersión sino que también puede penetrar en el metal a cierta profundidad (6), ó quedar adsorbido en la superficie del metal (7).

EMISION SECUNDARIA



I: Dispersión

II: Emisión de electrones

III: Radiación electromagnética

IV: Expulsión de partículas del blanco y de las películas absorbidas

V: Emisión térmica de partículas del blanco y de las películas absorbidas.

figura 10

El átomo que se introduce en el metal pierde poco a poco su energía a causa de los numerosos impactos que sufre, y la energía perdida se cede a los átomos del blanco. A consecuencia de la difusión de los átomos, parte de ellos (8) puede salir a la superficie; de este modo se cubre el blanco con una capa de átomos adsorbidos. Estos últimos, a costa del movimiento térmico, migran ($7 \rightarrow 9$), y a altas temperaturas se volatilizan de la superficie del metal, desprendiéndose de esta forma en iones positivos (10), negativos (12) y formándose átomos neutrales (11).

Al tiempo que se bombardean los átomos del blanco (13), estos últimos se someten a una expulsión (pulverización catódica), en forma de iones positivos (14), negativos (16) y átomos neutros (15). Al existir en la superficie átomos adsorbidos (7), estos también están expuestos a una expulsión análoga debido a los iones incidentes.

Además, puede tener lugar la emisión térmica de los átomos del blanco en forma de iones positivos (10), negativos (12) y átomos neutros (11), como la emisión termoelectrónica (17). En este último caso el metal puede calentarse tanto por el bombardeo iónico como mediante el calentamiento exterior, y provocar fenómenos como difusión, cambios de fase u otros efectos térmicos.

También se considera que ocurre la emisión de electrones secundarios ($2 \rightarrow 18$) procedentes de la colisión de iones que bombardean la superficie ($2 \rightarrow 19$), como átomos del blanco ($13 \rightarrow 20$) y átomos adsorbidos ($7 \rightarrow 20$).

2.10 Tratamiento térmico del acero.

El tratamiento térmico del acero consiste en modificar sus características y propiedades, calentándolo durante un tiempo determinado, y después enfriándolo en condiciones adecuadas. Los factores que influyen en el tratamiento térmico son la temperatura y el tiempo, parámetros que se fijan con anterioridad de acuerdo con la composición y tamaño de la pieza de acero.

En este trabajo, se trató a las muestras con un templado y revenido previo a la nitruración, procesos que definimos a continuación.

Temple: El propósito del temple es endurecer y aumentar la resistencia de los aceros. Consiste en calentar la muestra a temperaturas elevadas (superior a 910°C) y después enfriarlo en un medio conveniente, como puede ser: el agua, el aceite o salmuera; esto depende de la composición, tamaño y forma de las muestras.

Revenido: Es un tratamiento que se da a las muestras después del temple. Consiste en un calentamiento inferior a 700°C , en donde se disminuye la dureza y resistencia de los aceros eliminando tensiones creadas por el temple.

Nitruración: Es un tratamiento en el que además de considerar el tiempo y la temperatura, se considera la atmósfera que envuelve al metal durante el calentamiento y su enfriamiento. Consiste en crear un endurecimiento superficial del acero; esto es provocado por la absorción de nitrógeno, que da origen a la formación de nitruros de gran dureza.

El acero es fundamentalmente una aleación de carbono y hierro mezclado con otros elementos. El contenido de carbón en los aceros varía desde 0.035% hasta 1.7%. En los aceros ordinarios, los elementos que comúnmente se agregan son: silicio, manganeso y algunas impurezas como el fósforo y el azufre. En aceros especiales los elementos que se añaden son: cromo, vanadio, tungsteno, níquel, molibdeno, etc. Las cantidades que se agregan llegan a modificar la constitución y comportamiento de los aceros.

En los diagramas de equilibrio o diagramas de fases, se estudia las transformaciones de fase que ocurren en un sistema de aleaciones; una fase se considera como un sistema con estructura dada. En estos diagramas las coordenadas son la temperatura y la composición. Un sistema muy estudiado es hierro-carbono (ref. 2 y 3).

En la figura 11 se muestra el diagrama de fases para el sistema de hierro-carbono. No es un diagrama completo, ya que sólo está trazado para concentraciones menores de 6.67% de C, que es la composición del carburo de hierro Fe_3C o cementita. Las aleaciones dentro del intervalo 0-2.00% de C son clasificados como aceros, y de 2.2% de C hasta 6.67% de C son hierros colados.

La mayoría de los aceros contienen menos del 1% de C, y se clasifican como

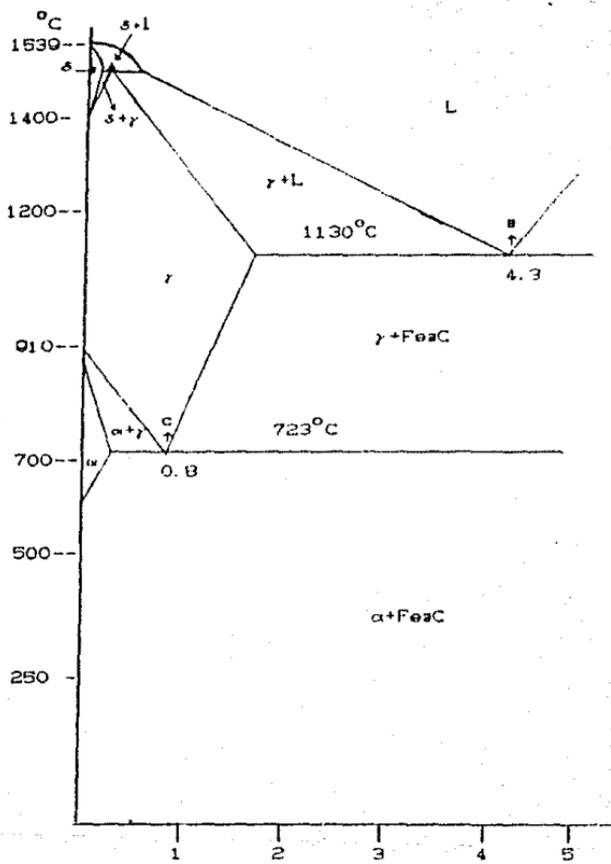
i) Aceros al

bajo carbono	de	0.00% hasta 0.25% de C.
mediano carbono	de	0.25% hasta 0.55% de C.
alto carbono	de	0.55% hasta 2.00% de C.

El diagrama de hierro-carbono se caracteriza por tres puntos invariantes; un punto peritético en 0.16% de C y a $1492^{\circ}C$ (punto A en la figura 11), un punto eutéctico en 0.8% de C y a $723^{\circ}C$ (punto C en la figura 11), y un punto eutéctico en 4.3% de C y a $1135^{\circ}C$ (punto B en la figura 11).

Los estados alotrópicos del hierro se encuentran en las siguientes temperaturas:

hierro delta	-δ	$1535^{\circ}C$ a $1400^{\circ}C$
hierro gamma-γ		$1500^{\circ}C$ a $700^{\circ}C$.
hierro alfa-α (no magnético)		$900^{\circ}C$ a $768^{\circ}C$.
hierro alfa-α (magnético)		$768^{\circ}C$ a $20^{\circ}C$.



Porcentaje en peso de C +
 figura 11.

Los metales tienen una estructura cristalina, en que los átomos están acomodados en cualquiera de las estructuras cristalinas conocidas, las más típicas son: la cúbica centrada en las caras (FCC), hexagonal compacta y la cúbica centrada en el cuerpo (BCC).

Así, el hierro puro en este diagrama, puede existir en dos formas cristalinas BCC y FCC. A temperaturas menores de 900°C la forma BCC es estable y se conoce como hierro- α o ferrita.

A una temperatura de 910°C las formas BCC y FCC coexisten en el equilibrio. Para un rango de cientos de grados por arriba de esta temperatura la forma FCC, conocida como hierro- γ o austenita, es estable. A altas temperaturas, un fenómeno inusual ocurre, la forma BCC de nuevo es estable. Esta segunda temperatura en la cual el hierro-FCC y hierro-BCC coexisten en equilibrio es de 1400°C . A temperaturas cercanas al punto de fusión 1530°C , la forma hierro-BCC es nuevamente estable y, en este rango la forma hierro-BCC es conocido como hierro- δ ó ferrita- δ .

En los procesos de calentamiento o enfriamiento de los aceros, ocurren ciertas transformaciones que dan lugar a nuevos constituyentes, esto dependiendo de la temperatura y del tiempo en que se realice la transformación. Para los aceros hay diagramas denominados T-T-T (tiempo-temperatura-transformación), en donde se grafican las velocidades medias de transformación isotérmica. En estos diagramas se toman los tiempos en que comienza y finaliza la formación de una fase y se grafican como una función de la temperatura; las velocidades medias de transformación se determinan empíricamente para cada aleación.

El aspecto general de un diagrama T-T-T para un acero dado, se muestra en la figura 12.

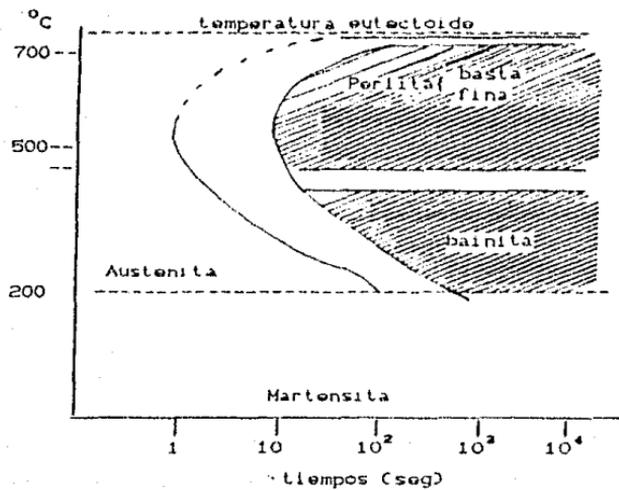


figura 12.

Al iniciarse la solidificación se precipitan los cristales de hierro con el carburo de hierro en solución. La composición de los cristales de hierro es variable oscilando el contenido de carburo de hierro. Los cristales de hierro con pequeñas cantidades de carbono que van precipitando a altas temperaturas se denominan cristales de austenita.

Considerando un intervalo de composición de 0 a 1.7% de C, en el diagrama de las fases (figura 11), se observa que en el proceso de enfriamiento, cuando la temperatura es menor a 1135°C , todo el metal es sólido formando una masa homogénea de cristales de austenita. Al continuar descendiendo la temperatura ocurren ciertas transformaciones; al atravesar por los puntos 1145°C y 723°C hay un desdoblamiento en sus cristales, que al enfriarse se transforman en: cristales de hierro (ferrita), cristales de cementita y cristales de composición eutectoide.

La reacción eutectoide $\gamma(\text{FCC}) \rightarrow \alpha(\text{BCC}) + \text{Fe}_3\text{C}$ (ortorrómbico), tiene lugar a 723°C . La estructura eutectoide está constituida por capas alternativas de ferrita y cementita, la estructura que se forma se conoce como perlita. La perlita se forma en el material por enfriamiento de la austenita dentro un intervalo de 500°C a 400°C .

Si la austenita se transforma por enfriamiento entre los 400°C y 220°C , la cementita y la ferrita crecen en forma de agujas extremadamente finas, en lugar de hacerlo por capas; la estructura formada así se llama bainita. Ordinariamente la fase ferrítica de la bainita se encuentra muy deformada; estas deformaciones son originadas por el cambio en el volumen en la transformación y del exceso de carbono atrapado en forma intersticial en la ferrita.

Si la transformación de la austenita se hace a menos de 220°C las mezclas de cementita y austenita, producida desde aquella, suceden a velocidades muy bajas, dando origen a una transformación nueva, en que la austenita origina una fase muy distorsionada denominada martensita.

La aparición de la fase martensítica es prácticamente instantánea. La estructura cristalina de la martensita es tetragonal centrada en el cuerpo (BCT), que puede considerarse como una red ferrítica (BCC) distorsionada por los átomos de carbono atrapados. La martensita es extremadamente dura y es, por lo tanto, muy deseable para los aceros usados en herramienta y maquinaria.

Si se desea obtener martensita en lugar de bainita ó perlita, la austenita debe transformarse a temperaturas bajas; esto se logra por un enfriamiento rápido de la austenita (temple).

Una región importante, es la punteada en la curva de la fig 12, algunas veces llamada nariz de la perlita. Es la región donde ocurre la máxima velocidad de transformación.

Con el propósito de producir martensita a velocidades de enfriamiento menores, debe moverse la nariz de la perlita hacia la derecha con lo que se reduce la formación de perlita y bainita. Una forma de lograr este desplazamiento es agregar diferentes elementos de aleación. Un ejemplo de esto lo constituye la fabricación de los "aceros grado de herramienta". Una adición deseable es la que desplaza la nariz de la perlítica hacia la derecha sin provocar depresiones apreciables, y entonces obtener martensita con velocidades de enfriamiento menores.

La facilidad con que la martensita puede formarse (en función de la rapidez de enfriamiento) se denomina capacidad de endurecimiento. El manganeso, cromo, níquel, vanadio y molibdeno, entre otros, incrementan la capacidad de endurecimiento cuando se adicionan en pequeñas cantidades.

Una vez formada, la martensita es generalmente muy quebradiza para poder ser útil, por ese motivo se calienta y se deja descomponer total ó parcialmente en estructuras mas estables y menos quebradizas; este es el proceso de revenido. Ordinariamente, el revenido representa una relación entre el decremento de su dureza y el incremento de ductibilidad.

2.11 Nitrógeno en el acero.

La nitruración consiste en la saturación difusiva de la capa superficial del acero con nitrógeno. Durante la nitruración a baja temperaturas (temperaturas inferiores a la transformación eutectoide) el acero se satura preferentemente con nitrógeno y en la capa difusiva se forman las fases nitrógenadas (nitruración convencional).

Los efectos pronunciados del nitrógeno en el acero pueden ser interpretados en términos del diagrama de fases para Fe-N, figuras 13 y 14.

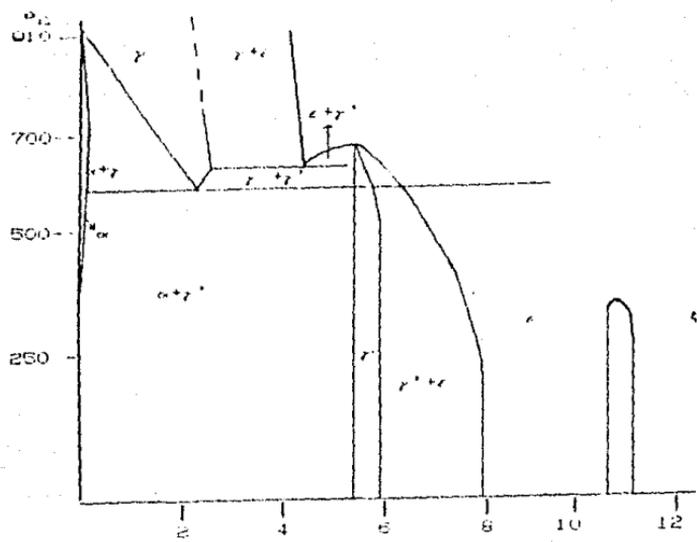
El hierro con el nitrógeno (Fe-N) forma las siguientes fases:

La fase α es la ferrita nitrógenada con una red cubica centrada el cuerpo (BCC) y con parametros de red que varían con el contenido de nitrógeno. La solubilidad del nitrógeno en el hierro- α a la temperatura eutectoide no supera el 0.10% y, a la temperatura ambiente la solubilidad del nitrógeno es de 0.004%. La fase α es estable a temperaturas bajas.

La fase γ es la austenita nitrógenada; tiene una red cubica centrada en las caras (FCC). La solubilidad máxima del nitrógeno en la fase γ es de 2.9%. A 500°C y con 2.35% de N, la fase γ sufre la descomposición eutectoide $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ que al enfriarse se transforma en braunita. Cuando el enfriamiento es lento, la fase se descompone en una estructura laminar que se parece a la perlita, y que esta constituida las fases α y γ .

En condiciones de un fuerte subenfriamiento la fase γ experimenta la transformación martensítica formando la fase α' (martensita nitrógenada) con una red tetragonal centrada en el cuerpo.

La fase γ' tiene una estructura (FCC) con átomos de nitrógeno incrustados en la estructura del hierro, la fase γ' es estable hasta 680°C.



Nitrogen (peso en porcentaje)

figura 13

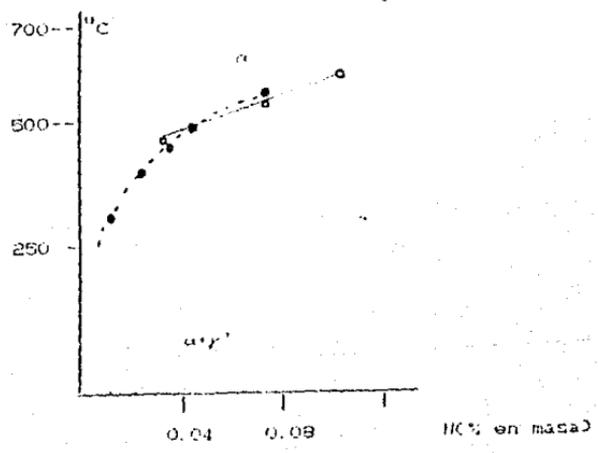


figura 14.

La fase ϵ se forma a altas temperaturas. Es una solución sólida a base de $\text{Fe}_2\text{-N}$, con red cristalina hexagonal, dependiendo del contenido de nitrógeno.

La difusión de nitrógeno es más rápida en la fase α que, en las fases γ y ϵ .

La nitruración puede establecerse dentro de tres intervalos de temperatura que son: temperaturas inferiores a la reacción eutectoide (menor de 500°C), superior a la eutectoide, y a altas temperaturas (superior a 900°C), formando en cada caso una estructura en la capa nitrurada.

La capa nitrurada obtenida a temperaturas inferiores a la eutectoide, consta de una zona de nitruros (α, γ', γ) y de una subcapa de solución sólida α que al enfriarse desprende la fase γ' . Durante la transición de una fase a otra, en la capa nitrurada del hierro tiene lugar una caída de concentración que se establece en la temperatura de saturación, y se mantiene después del enfriamiento.

Cuando el contenido de nitrógeno en la superficie es de un 11...11.35%, en el proceso de enfriamiento puede formarse la fase ζ (Fe_2N) que tiene una red rómbica, estando los átomos de nitrógeno distribuidos ordenadamente. En la fase ζ se pueden observar con frecuencia poros que disminuyen la dureza y el límite de fatiga del acero nitrurado. La formación de poros se explica por el carácter metaestable de las fases nitruradas, donde el nitrógeno tiende a desprenderse en estado libre.

Los elementos de transición W, Mo, Cr, Ti y V, entre otros, diluidos en la ferrita, aumentan la solubilidad del nitrógeno en la fase α formando nitruros especiales. La solubilidad máxima del nitrógeno en la ferrita no aleada constituye el 0.1% en masa. Si se introduce por ejemplo 4.5% de W la solubilidad es del 0.34% en masa; con el 6.7% de Mo constituye el 0.8% en masa; con el 15% de Cr la solubilidad del nitrógeno en la ferrita alcanza el 1.0% en masa y; con el 10% de V llega a ser de 3% en masa.

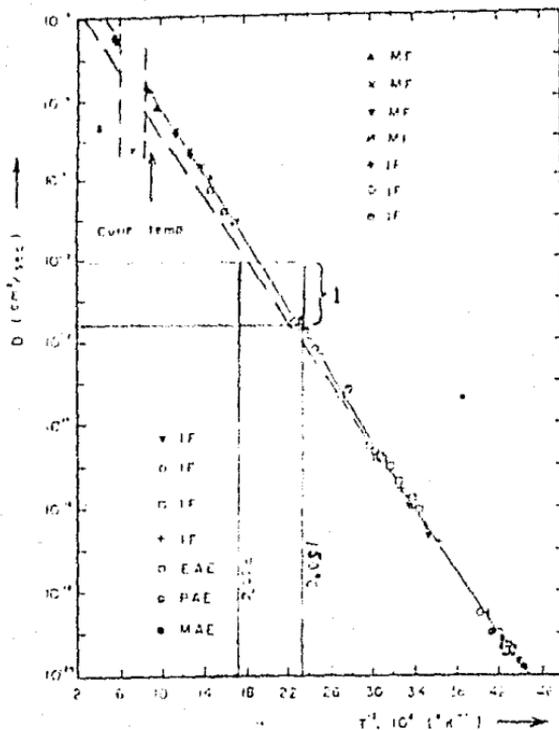
La influencia de los elementos de aleación en la actividad termodinámica del nitrógeno en el acero, ocasiona que el acero tenga ciertas características como es la dureza y la tenacidad o flexibilidad. Se considera que cuando los elementos de la aleación están en cantidades pequeñas no interactúan entre sí, pero la influencia total de los elementos se valora sumando los efectos individuales.

La formación de nitruros se puede efectuar por el mecanismo de difusión mutua del nitrógeno y los elementos de aleación en la solución sólida α' . Para que se formen nitruros la cantidad mínima de nitrógeno en la solución debe ser no menos de $10^{-1} \dots 10^{-4}$ en masa.

La propiedad principal de la capa nitrurada es su dureza. La nitruración del hierro no provoca un aumento considerable en la dureza; solo la fase γ' y la martensita nitrógenada α' , poseen alta dureza. Todos los elementos de aleación disminuyen el espesor de la capa nitrurada pero elevan bruscamente la dureza de la superficie, como también en una pequeña sección de la capa difusiva. La alta dureza de la zona nitrurada está relacionada con la formación de la solución sólida α' y con la precipitación de los nitruros de los elementos de aleación, que deforman la red de la matriz y dificultan la deformación plástica. Para que la precipitación ocurra a temperaturas inferiores a 300°C el hierro debe contener 0.01% de nitrógeno en solución, y este es uno de los pocos cambios de fase que han sido observados en aceros nitrurados a bajas temperaturas. A temperaturas superiores a 300°C con el 0.01% de nitrógeno en solución no ocurre la precipitación de nitruros.

Muchos investigadores han estudiado el efecto del nitrógeno en acero, por ejemplo, Tschischowski (ref. 3) estudió el efecto del nitrógeno en cables y encontró que había un decremento de su diámetro, pero su dureza se aumentaba, notó que si el contenido de nitrógeno es de un 0.4% en masa este se rompe como si fuese vidrio.

Un estudio del comportamiento de la difusividad del nitrógeno (D) como una función del inverso de la temperatura $1/T$, fue realizado por diferentes investigadores empleando métodos diversos, estos son : MF = flujo de masa; IF = Fricción interna; EAF = Efecto después de la elasticidad; PAF = Efecto después de la permeabilidad; MAF = Efecto después del magnetismo, fig.15 (ref.4).



Grafica de ln D vs 1/T para el sistema Fe-II.

figura 15

1 Intervalo dentro del cual se hallan los valores de los coeficientes de difusión obtenidos, para los aceros nitrurados iónicamente de este trabajo (ver tabla 7 y fig. 265).

3 METODO EXPERIMENTAL.

Se realizaron experimentos de nitruración iónica en diferentes tipos de aceros herramienta: H-11, H-12, L-8, M-2 y W-2. De estos aceros se cortaron muestras en forma cilíndrica, que se trataron térmicamente, de acuerdo con las características, mostradas en las tablas 1, 2 y 3.

Para el tratamiento térmico, las muestras se introdujeron en un horno, estableciendo previamente la temperatura deseada para el temple y el tiempo de permanencia de las muestras en el horno; transcurrido ese tiempo, se sacaron las muestras del horno depositándose rápidamente en un medio adecuado (aceite o salmuera) para su temple.

Una vez templadas, las muestras se introdujeron nuevamente en el horno a una temperatura menor que la del temple, proceso denominado revenido.

Concluido el tratamiento térmico (temple y revenido) de las muestras, el siguiente paso es el pulido de una de sus caras. Se usó para ello lijas y alúmina (0.1μ , 0.3μ y 0.05μ) con paños, hasta obtener una superficie lo más uniforme posible (a espejo). Posteriormente se realizaron pruebas de microdureza superficial.

Se formaron tres series con las muestras tratadas térmicamente, cada serie constando de una muestra de los diferentes aceros: H-11, H-12, L-8, M-2, y W-2. Se colocó una de estas series en el portamuestras, donde a cada muestra se le cubrió la mitad, con un pedazo de lámina de acero, con la intención de que una parte de su cara estuviese en contacto con la descarga gaseosa y la otra no. De esta forma se obtuvieron en una misma muestra dos zonas: una nitrurada iónicamente y otra simulando una nitruración convencional (nitrógeno que se difunde por calentamiento), fig 16.

Este portamuestras (cátodo) se colocó en una cámara de nitruración y se permitió la entrada de gas (nitrógeno 20% e hidrógeno 80%) a presión, por medio de válvulas. Aplicando un voltaje se provocó la descarga luminiscente, dando inicio a la nitruración iónica. Los parámetros de temperatura y tiempo de exposición a la descarga luminiscente fueron distintos para cada serie.

Tabla 1

GRUPO	SIMBOLO Y TIPO
De temple al agua	W
Para trabajo en caliente	H
Alta velocidad	M
Usos miscelaneos	L

Tabla 2

TRATAMIENTO TERMICO APLICADO A LOS ACEROS.

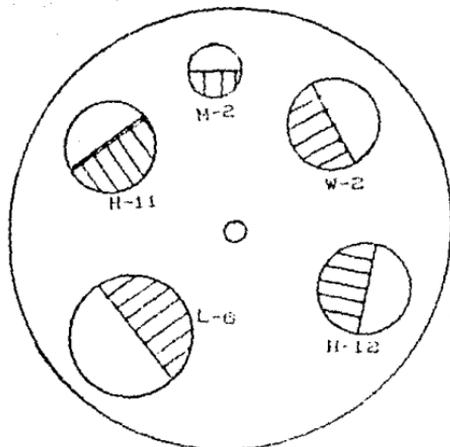
ACERO	TEMPLE (°C)	t(min)	MEDIO	REVENIDO(°C)	t(min)
H-11	1010	15	aceite	565 a 605	15
H-12	990 a 1010	15	aceite	510 a 530	15
L-6	840 a 880 900 a 950	15	aceite	300 a 600	15
M-2	1190 a 1220	10	aceite	550 a 590	10
W-2	770 a 805	15	salmuera 10%	175	15

Tabla 3
COMPOSICION TIPICA POR CIENTO EN PESO

	C	Mn	Si	Cr	Ni	V	W	Mo	Co
H-11	0.35	--	--	5.00	--	.40	--	1.50	--
H-12	0.35	--	--	5.00	--	.40	1.50	1.50	--
L-6	0.70	--	--	0.75	1.50	--	--	0.25 ¹	--
M-2	0.80	--	--	4.00	--	2.00	6.00	5.00	--
W-2	.60-1.40 ²	--	--	--	--	0.25	--	--	--

¹ A opcion del fabricante

² Pueden estar disponibles contenidos de carbon variables.



portamuestras.

▨ zona lapada.

figura 16.

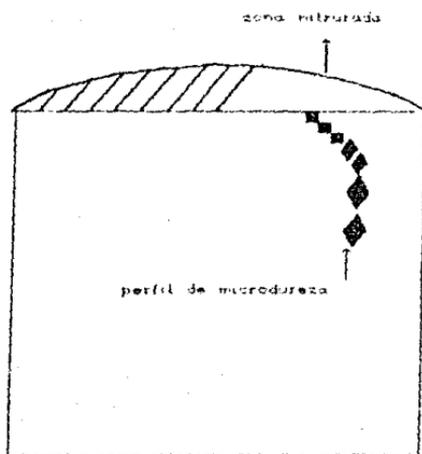


figura 17.

La primera serie se nitruró a una temperatura de 150°C durante un tiempo de 24hrs; para mantener la temperatura durante ese tiempo se controlaron la cantidad de gas (medidor de vacío, de 1×10^{-3} hasta 5×10^{-1} mmHg) y el voltaje aplicado manualmente.

Por medio de un termopar de Cromel-Alumel, en contacto con el portamuestras por el lado exterior a la descarga, se realizó la medición de la temperatura del portamuestras. De las corrientes colectadas por la punta del termopar y medidas por un multímetro, que está flotado al alto voltaje, se obtiene un valor del voltaje del termopar (milivolts). El valor registrado por el multímetro se busca en tablas de conversión para los termopares de Cromel-Alumel en que a cada valor en milivolts le corresponde una temperatura, en grados centígrados. La escala fue previamente calibrada con los puntos de fusión y ebullición del agua.

Un procedimiento completamente análogo se realizó en la preparación de las otras dos series: corte, tratamiento térmico, pulido, su arreglo en el portamuestras y el cubrimiento de una parte de sus caras.

Aparte de la serie de 150°C , una de estas series se nitruró a una temperatura de 200°C y la otra a una temperatura de 300°C , durante tiempos de 20hrs y 10hrs, respectivamente.

Se obtuvieron como resultado, muestras nitruradas a temperaturas de 300°C , 200°C y 150°C , durante tiempos de 10hrs, 20hrs y 24hrs. De esta forma es posible comparar un acero particular con los demás aceros nitrurados, tanto en las zonas nitruradas iónicamente como en las zonas tapadas, y a las diferentes temperaturas y tiempos.

Una forma de cuantificar la cantidad de nitrógeno absorbido en la superficie del acero, y cómo se difunde este hacia el interior de la muestra, es por medio de métodos metalográficos. Otro de estos es la microdureza Vickers.

Así, se realizaron pruebas de microdureza superficial en las muestras nitruradas, tanto en la zona expuesta a la descarga luminiscente como en la zona tapada; en las tres temperaturas y tiempos de exposición.

Una manera de cuantificar la penetración de nitrógeno por difusión en la muestra, es realizando un perfil de microdureza. Para esto las muestras se cortan en un microtomo, realizándose el corte perpendicularmente a la superficie nitrurada, obteniendo de esta forma en una misma muestra dos zonas: una nitrurada lógicamente y otra no, fig 17.

Estas muestras cortadas se embobieron en resina, y se pulieron usando los procedimientos antes descritos. El propósito de poner las muestras en resina es poder manipularlos con comodidad y realizar un buen perfil de microdureza.

Para la realización de un perfil de microdureza se hace uso de un microscopio óptico de reflexión Elcotic McFz, un microdurímetro Vickers y oculares especiales. De esta forma una muestra embebida en resina se coloca sobre la platina del microscopio, colocándose en su parte superior un contrapeso con lancetas que la mantienen fija. Se le aplica a la muestra un peso equivalente a 55gr, este peso el resultado de una calibración previa. Para esto se grafica el peso aplicado y el valor de la microdureza que se obtiene (diagrama de Meyer), y es en 55gr donde no se presentan cambios bruscos de la microdureza.

El microdurímetro contiene una pirámide de diamante, que al presionarla sobre la superficie de la muestra deja una huella (indentación) de forma piramidal. El tamaño de la base de la pirámide se mide con la ayuda de oculares y tornillo micrométricos, obteniéndose así el valor de la microdureza.

Se realizaron indentaciones lo más cercanas a la superficie, hasta obtener un valor confiable de la dureza. Después las indentaciones se realizaron hacia el interior de la muestra, hasta donde el valor medido de la huella resulta ser un valor constante.

La forma de medir la profundidad, en que se han realizado las indentaciones, es por medio del ocular PKx8m.

Se obtuvo de esta forma una serie de datos experimentales, microdureza y profundidad de penetración.

A esta serie se le ajustó la función de error complementaria para obtener un valor para el coeficiente de difusión en el acero.

Un procedimiento analogo se hace con los demas aceros, para obtener en cada caso un valor del coeficiente de difusión, en las diversas temperaturas y tiempos. Estos valores del coeficiente de difusión se comparan entre si para obtener información del proceso de difusión a bajas temperaturas.

3.1 Equipo para la nitruración ionica.

El equipo usado para la realización de la nitruración ionica consta de lo siguiente:

- i) Camara de nitruración.
- ii) Una bomba de vacio mecánica.
- iii) Medidor de vacio, de 1×10^{-3} hasta 5×10^{-1} mmHg.
- iv) Fuente de alto voltaje de 0 a 1500V.
- v) Multímetro.
- vi) Tanque de gas (mezcla de nitrógeno 20% e hidrógeno 80%).
- vii) Sistemas de regulación de gas (válvulas finas).
- viii) Termopar de Cromel - Alumel.

Cuyo montaje esquemático se muestra en la figura 18.

3.2 Equipo para la microdureza Vickers.

- i) Microscopio óptico de reflexión Reichert MeFz.
- ii) Microdurímetro Vickers.

Contiene una pirámide de diamante que se puede hacer presionar contra la superficie de la muestra dejando una indentación.

iii) Ocular de microdureza.

Contiene una escala graduada en mm, con el que puede medirse el tamaño de la base de la pirámide.

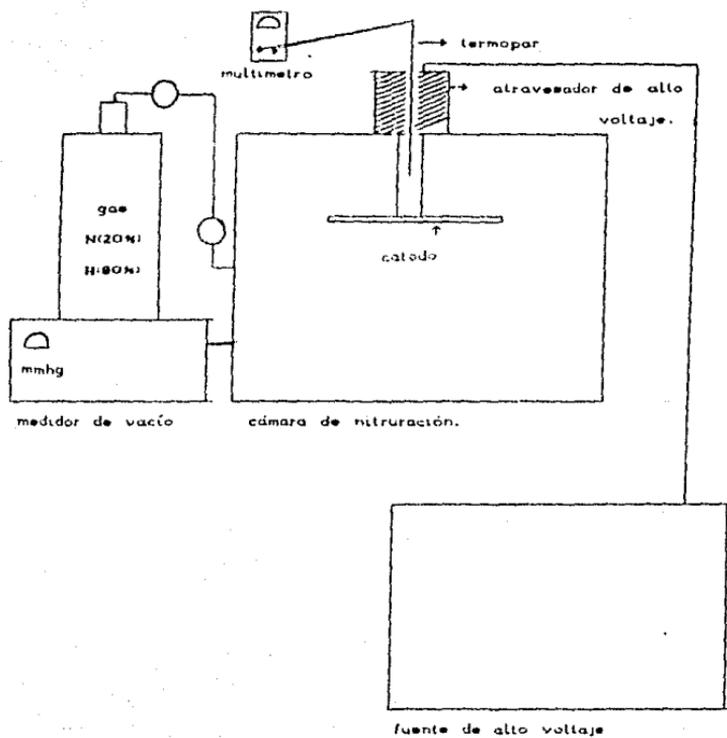


Figura 18

iv) Ocular PKx8m.

Es el ocular con el que puede medirse la profundidad a la que fue realizada la indentación. El ocular PKx8m cuenta con una escala graduada en líneas, en el que 6.5 líneas corresponden a 10 μ (micras).

v) Platinas.

Las platinas son para el sosten de la muestra, para realizar su observación e indentación.

4 RESULTADOS.

Una vez que fue realizada la nitruración iónica, la apariencia que presentaron las muestras, en general, fue la siguiente: la forma y el tamaño permanecieron inalterados presentando gran limpieza las superficies nitruradas; el color de las muestras en las zonas expuestas al bombardeo iónico directo es de un gris mate, que es notable a simple vista en las muestras nitruradas a temperaturas de 200°C y 300°C, pero tenue en las nitruradas a 150°C; las zonas tapadas no presentaron cambio alguno en el color.

Los valores medidos de la microdureza superficial de las muestras antes y después del tratamiento térmico a que fueron sometidas, y posteriormente a la realización de la nitruración, se indican en las tablas 4 y 5 respectivamente.

Para el cálculo de la microdureza se utilizó la siguiente fórmula

$$HV = 7027 \frac{P}{(AL)^2} \quad (16)$$

donde: AL es el tamaño de la base de la pirámide en mm. de la indentación que se realiza en el acero, que se observa y se mide con el ocular de microdureza; el peso aplicado es de 65gr. Este peso es resultado de la calibración previa; HV es la microdureza Vickers, cuyas dimensiones son $\left[\frac{\text{Kgr}}{\text{mm}^2} \right]$.

Los valores de la microdureza superficial indicados en las tablas 4 y 5 fueron el resultado, en cada caso, de tomar un valor promedio del tamaño de la base de la pirámide (\bar{AL}), en 15 indentaciones que se realizaron en la superficie de la muestra; esto con el propósito de obtener un valor que tendiera a considerar el problema de inhomogeneidad que pudieran presentar las muestras.

El valor del tamaño de la base de la pirámide es fundamental para el cálculo de la microdureza, que junto con la profundidad de penetración forman parte de una serie de datos experimentales.

Tabla 4

ACERO	MICRODUREZA SUPERFICIAL, $HV \left[\frac{Kgr}{mm^2} \right]$.	
	Antes del tratamiento térmico.	Después del tratamiento térmico (temple y revenido)
H-11	220.59	521.13
H-12	222.63	326.46
L-6	240.69	363.49
M-2	316.46	542.43
W-2	246.91	460.36

Tabla 5.

ACERO	MICRODUREZA SUPERFICIAL, $HV \left[\frac{Kgr}{mm^2} \right]$.					
	Zona nitrurada			Zona tapada.		
	T=150°C	T=200°C	T=300°C	T=150°C	T=200°C	T=300°C
H-11		559.06	1099.92		490.30	528.82
H-12	418.35	529.70	712.33	383.65	409.04	428.70
L-6	372.85	416.35	562.01	336.38	361.82	363.49
M-2	660.24	640.73	1167.53	596.07	572.22	647.01
W-2	938.49	852.78	1058.92	882.32	862.66	647.75

Como la absorcion de nitrógeno en la superficie y su difusion hacia el interior es un proceso que obedece la segunda ley de Fick (ref.1), se hace posible la aplicacion del ajuste de una funcion de error complementaria (artículo 2.4) a los datos experimentales.

En las figuras 19, 20, 21, 22 y 23 se muestran los perfiles de microdureza obtenidos para los aceros: H-11, H-12, L-6, M-2 y W-2, que han sido tratados térmicamente y nitrurados a temperaturas de 300°C, 200°C y 150°C durante tiempos de 10hrs, 20hrs y 24hrs respectivamente.

En el eje ordenado se tienen los valores de la microdureza Vickers, HV, cuyos valores se obtuvieron usando la formula (15). En el eje de las abscisas se tienen los valores de la profundidad a la cual se realizo la indentacion, que se mide en micras.

En esas figuras se grafica la microdureza de la zona nitrurada iónicamente, de cada muestra. Se han graficado varias series separadas de datos experimentales, que corresponden cada una a un perfil de microdureza distinto, y se identifican con los siguientes simbolos: •, +, o, x. A cada una de estas series se les ajustó individualmente la funcion de error complementaria, y se obtienen como resultado de esos ajustes los valores de los coeficientes de difusion, indicados en la parte inferior, así como el valor de la microdureza.

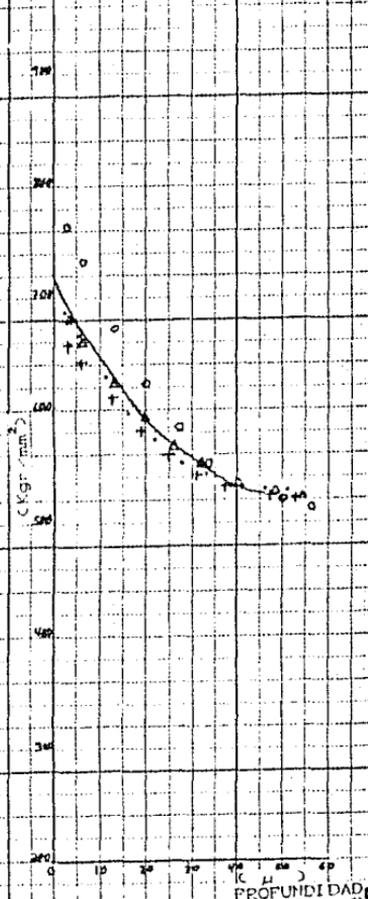
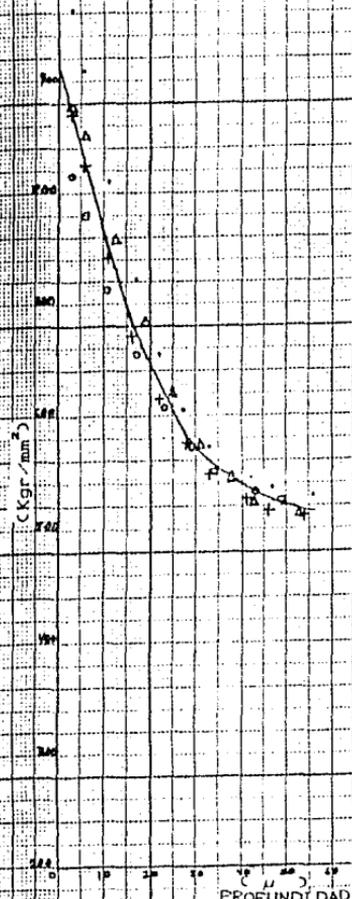
Por otra parte, en cada caso, al conjunto de series de datos experimentales se le hizo el ajuste de la funcion de error complementaria, línea continua en las graficas, para obtener un valor promedio del coeficiente de difusion y del valor de $\sigma(0,t)$. El hecho de realizar varios perfiles de microdureza es con el proposito de considerar los errores observacionales, al medir el tamaño de la base de la piramide, en las indentaciones, y tambien para detectar posibles inhomogeneidades de la muestra. Entre serie y serie, en una muestra dada, se encuentra una buena concordancia, con lo que se indica que las mediciones fueron bien realizadas y

PERFILES DE MICRODUREZA VICKERS

ACERO H-11

HV $T=300^{\circ}\text{C}; t=10\text{hrs}$

HV $T=200^{\circ}\text{C}; t=20\text{hrs}$



- (o) $D = 5.3792\text{E-}15 \text{ m}^2/\text{seg}$
- (+) $D = 5.1362\text{E-}15 \text{ m}^2/\text{seg}$
- (Δ) $D = 6.8110\text{E-}15 \text{ m}^2/\text{seg}$
- (●) $D = 5.7323\text{E-}15 \text{ m}^2/\text{seg}$

- (o) $D = 2.5878\text{E-}15 \text{ m}^2/\text{seg}$
- (+) $D = 3.3838\text{E-}15 \text{ m}^2/\text{seg}$
- (Δ) $D = 3.6849\text{E-}15 \text{ m}^2/\text{seg}$
- (●) $D = 3.8683\text{E-}15 \text{ m}^2/\text{seg}$

Figura 10
55

PERFILES DE MICRODUREZA VICKERS
ACEPO H-12

T=300°C, t=10hrs

T=200°C, t=20hrs

T=150°C, t=24hrs

HV

HV

HV

600

600

600

(Kgr./mm²)

(Kgr./mm²)

(Kgr./mm²)

500

500

500

400

400

400

300

300

300

PROFUNDIDAD (μ)

PROFUNDIDAD (μ)

PROFUNDIDAD (μ)

- (*) D = 7.3922E-15 m²/seg
- (+) D = 6.0355E-15 m²/seg
- (Δ) D = 7.0419E-15 m²/seg
- (o) D = 3.7680E-15 m²/seg

- (*) D = 3.1596E-15 m²/seg
- (+) D = 3.1387E-15 m²/seg
- (Δ) D = 4.1204E-15 m²/seg
- (o) D = 3.2501E-15 m²/seg

- (*) D = 1.5497E-15 m²/seg
- (+) D = 1.4824E-15 m²/seg

Figura 20
55

PERFILES DE MICRODUREZA VICKERS.
ACERO L-6

T=300°C; t=10hrs

T=200°C; t=20hrs

T=150°C; t=24hrs

HV

HV

HV

600

600

600

(Kgr/mm²)

(Kgr/mm²)

(Kgr/mm²)

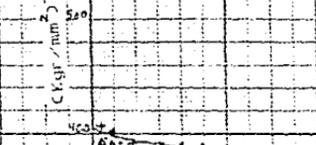
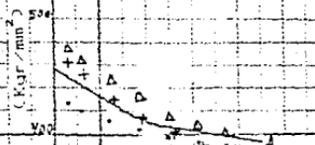
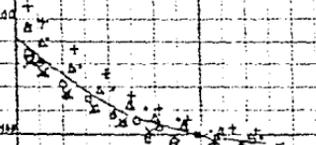


Figura 21

PROFUNDIDAD

PROFUNDIDAD

PROFUNDIDAD

(•)	D = 8.6038E-15 m ² /seg
(+)	D = 6.7223E-15 m ² /seg
(Δ)	D = 6.1274E-15 m ² /seg
(o)	D = 4.6437E-15 m ² /seg
(□)	D = 5.5948E-15 m ² /seg
(X)	D = 5.6964E-15 m ² /seg

(•)	D = 3.2525E-15 m ² /seg
(+)	D = 3.6363E-15 m ² /seg
(Δ)	D = 3.3488E-15 m ² /seg

(•)	D = 2.3707E-15 m ² /seg
(+)	D = 1.5224E-15 m ² /seg
(Δ)	D = 1.2070E-15 m ² /seg

PERFILES DE MICRODUREZA VICKERS.
ACERO M-2

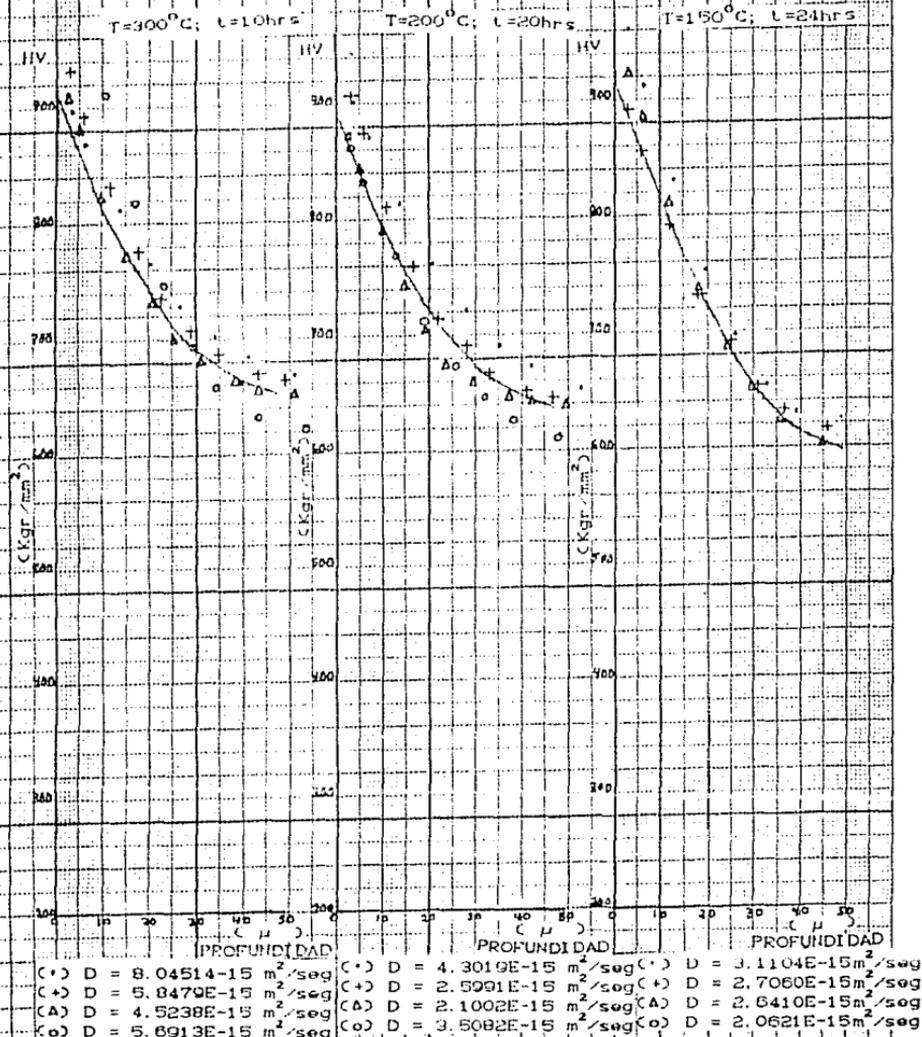
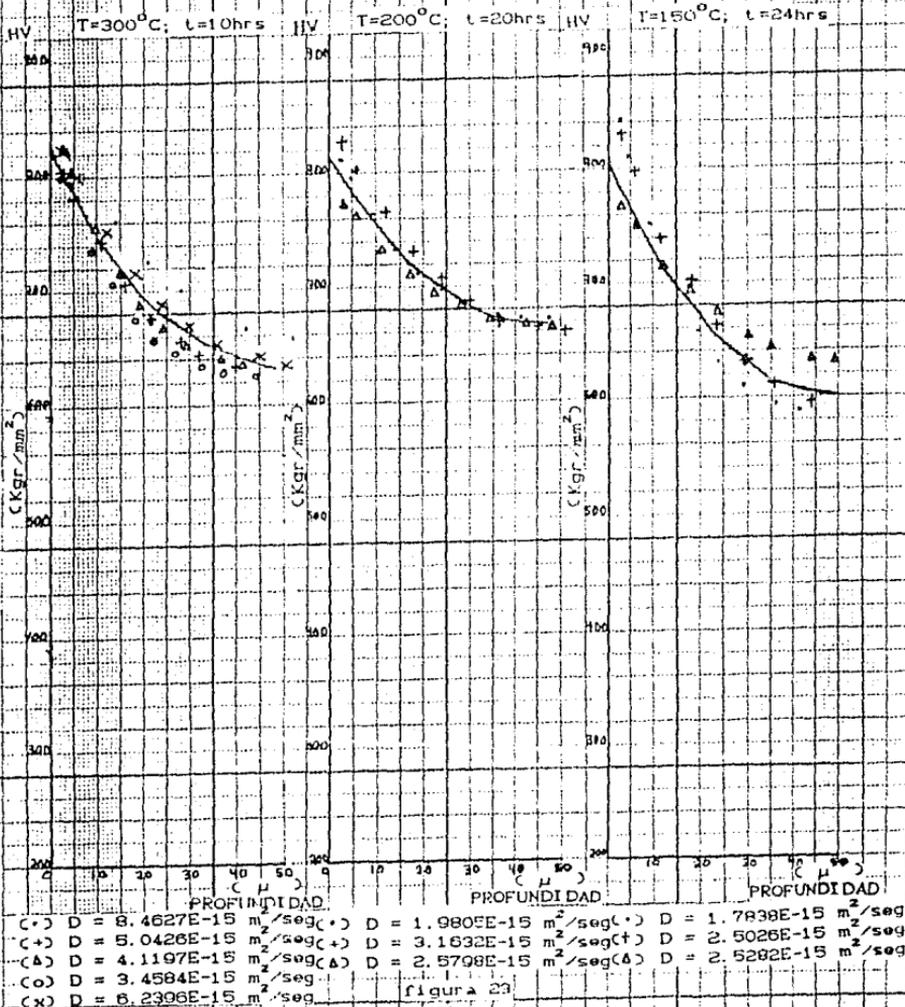


figura 22

PERFILES DE MICRODUREZA VICKERS.
ACERO W-2



que la muestra es homogénea. Los valores de microdureza en la superficie, obtenidos de los ajustes promedios, se indican en la tabla 6.

De la comparación de resultados de las tablas 5 y 6, entre el valor medido y el calculado por el ajuste hay una diferencia. En la mayoría de los casos el valor medido superficialmente resulta mayor que el que se obtiene por medio del ajuste al perfil. Esto posiblemente es debido a los efectos plásticos que pudiera presentar la superficie, lo que ocasionaría un valor mayor de la microdureza, y en el que posiblemente el corte de las muestras modifica en algo la superficie.

En términos generales, en estas gráficas, se muestra que la microdureza superficial y la profundidad de penetración de nitrógeno en las muestras dependen de la temperatura y del tiempo de exposición al bombardeo iónico, siendo en todos los casos mayor la dureza superficial que se logra a temperaturas de $T = 300^{\circ}\text{C}$ y tiempos de 10hrs.

Los valores de los coeficientes de difusión obtenidos de los ajustes promedios se indican en la tabla 7.

Esos valores de los coeficientes de difusión que se obtienen están dentro de un pequeño intervalo de un diagrama más general que se muestra en la figura 15.

Las zonas nitruradas convencionalmente (zonas tapadas) de todas las muestras no presentaron un aumento en la dureza superficial con respecto a la dureza medida después del tratamiento térmico, con excepción del W-2.

Tabla 6.

Resultados obtenidos del los ajustes promedios.

ACERO	MICRODUREZA SUPERFICIAL, HV $\left[\frac{\text{Kgf}}{\text{mm}^2} \right]$.		
	Zona nitrurada		
	T=150°C	T=200°C	T=300°C
H-11		719.15	918.71
H-12	426.48	488.63	489.49
L-6	402.89	455.34	482.99
M-2	935.82	888.29	908.83
W-2	799.05	813.20	826.62

Tabla 7.

Coeficientes de difusión obtenidos de los ajustes promedios

Valor de D (cm^2/seg).

ACERO	T=150°C	T=200°C	T=300°C
H-11		3.5118	5.7662
H-12	1.5387	3.8914	6.1874
L-6	1.6209	3.2954	6.2314
M-2	3.1136	3.3557	6.8781
W-2	2.5087	2.6596	5.6543

6. CONCLUSIONES.

En la aplicación del proceso de nitruración iónica a baja temperatura, a los aceros grado de herramienta (H-11, H-12, L-6, M-2 y W-2) se consigue un endurecimiento superficial importante. Este endurecimiento es función del tiempo de exposición de una muestra a la descarga luminiscente y de la temperatura, pero sobre todo siempre se logra un endurecimiento a bajas temperaturas. Entre menor sea la temperatura del proceso, se minimiza la deformación de la muestra.

En todos los casos la dureza de la zona expuesta al bombardeo iónico directo es mayor que el endurecimiento de las zonas tapadas. Las zonas tapadas se muestran un aumento en su dureza con respecto a la que se consigue después del tratamiento térmico al que son sometidas las muestras.

Al ajustar una función de error complementaria a los datos experimentales (microdureza y profundidad de penetración) la dispersión de los datos experimentales, en general, es pequeña respecto al ajuste promedio, por lo que el endurecimiento logrado es homogéneo en la superficie de los aceros.

En una gráfica, de microdureza Vickers (HV) superficial, de los datos experimentales como una función de la temperatura (TD), fig. 24, se observa una tendencia de los aceros a incrementar su dureza con la temperatura y tiempo de exposición a la descarga luminiscente. Siendo el acero M-2 el que presenta mayor incremento en su dureza y el que menos es el acero L-6. El acero W-2 presenta una baja en su dureza superficial a una temperatura de 200°C.

En una gráfica, de los valores promedio de los coeficientes de difusión (D) obtenidos como función de la temperatura (TD), fig. 25. El acero M-2, en términos generales, presenta mayores valores en el coeficiente de difusión y el que menos es el W-2.

El hecho de que el acero M-2 presente mayor dureza superficial y que tenga los valores de los coeficientes de difusión mas grandes, es porque es el mas aleado.

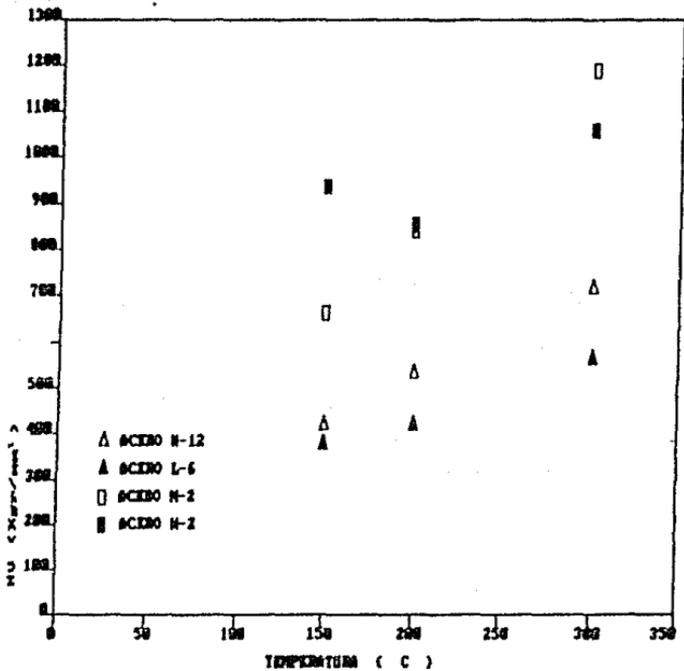


figura 24

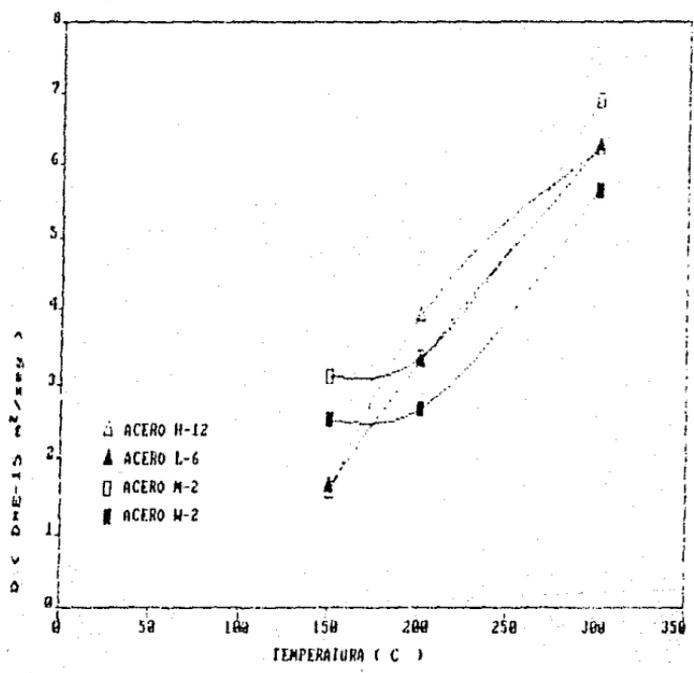


figura 25

En una grafica de Arrhenius, de los coeficientes de difusion obtenidos como una funcion del inverso de la temperatura, fig.26. En esta figura se muestra la pequena zona donde caen los valores de los coeficientes de difusion, del diagrama mas general que muestra la difusividad del nitrógeno en fierro (figura 15).

Para el sistema Fe-N, segun el articulo de J.P.G. Silva y Pax B. Mclellan, la energia de activacion para la difusion del nitrógeno en fierro es $Q = 17.54 \text{ kcal/mol}$ y $D_0 = 1.26 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{seg}$, argumentando que el modelo de ocupacion dual es probablemente el mecanismo que este operando. Para el caso de los aceros nitrurados, en este trabajo, se tiene que la energia de activacion para la difusion del nitrógeno es menor; es decir, que en el caso del acero existen mas sitios disponibles para que sean ocupados por el nitrógeno, por lo que el nitrógeno debe quedarse acumulado en las fronteras de grano del material; provocando un endurecimiento superficial en lugares donde exista una mayor acumulacion, preferentemente y dado el tipo de proceso que se realiza, alrededor de la superficie en una zona de aproximadamente 30 μ de la superficie nitrurada.

El proceso de nitruracion ionica a bajas temperaturas, es un proceso que requiere mas investigacion. Este consistiria en el que ademas de considerar los mecanismos de difusion, se estudiaran las propiedades macroscópicas de los aceros nitrurados.

La nitruracion ionica tiene las ventajas de acelerar los procesos difusivos, elevar la durabilidad de las herramientas, lograr una limpieza en las superficies de las muestras nitruradas y da la posibilidad de poder nitrurar cualquier tipo de acero, ademas de ser un proceso que no es toxico y no provoca contaminacion alguna on el medio ambiente. De esta forma se tiene un metodo sencillo de lograr un endurecimiento superficial en los aceros.

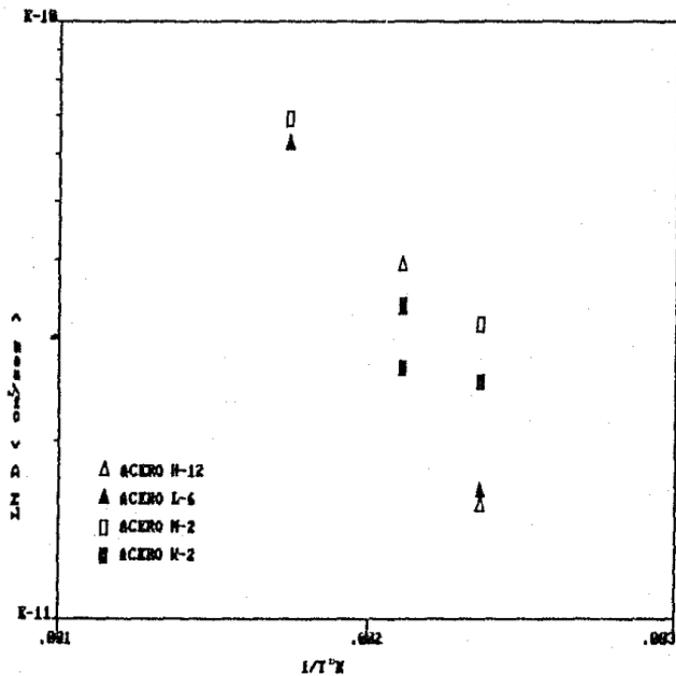


figura 28

6. BIBLIOGRAFIA.

1. - Shewmon G. Paul, Diffusion in Solids, Mc Graw-Hill.
2. - Bropph H. Jere, Rosey M. Ecbert, Propiedades termodinamicas, Limusa.
3. - Dorken, Lawrence S., Physical chemistry of Metals, Mc Graw-Hill.
4. - J.F.G da Silva and Pez B. Mclellan, Material Science and Engineering, 26 (1976) 83-87, Diffusion of Carbon and Nitrogen in B.C.C. Iron.
5. - Meek J.M, Craggs J.D., Electrical Breakdown of gases, Oxford 1953.
6. - Dieter, Mechanical Metallurgy, Mc Graw-Hill.
7. - Lajtin Yu. B. Arzamasov, Tratamiento quimico-termico de los metales Mir Moscu.
8. - Bokshstein B.S., Difusion en los metales, Mir Moscu.
9. - P. Trejo-Luna, L. Cota, L. Martinez y J. Pickards, Scripta Metallurgica, Vol 19, (1985) 1297-1300.
10. - P. Trejo-Luna, Tesis de Maestria en Fisica de Materiales, Facultad de Ciencias, U.N.A.M. (1989).
11. - P. Trejo-Luna, E. Zironi, J. Pickards and J. Pomeroy, Scripta Metallurgica, Vol. 23, pp. 1493-1496, 1989, Some Features of Low-Temperature Ion Nitriding of Steels.