

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**



**CEMENTACION SOLIDA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

**P R E S E N T A**

**GILBERTO TERRAZAS RODRIGUEZ**

**MEXICO, D. F.**

**1979**



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.

LAS TESIS 1979  
AGE M.T. ~~307~~  
FECHA 340  
PROC

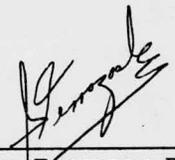


JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE:

Presidente: KURT NADLER GUNDEISHIMER  
Vocal: JOSE CAMPOS CAUDILLO  
Secretario: HUMBERTO MALAGON ROMERO  
1er. Suplente: FRANCISCO HERRERA CASTAÑEDA  
2do. Suplente: BERNARDO CAMPILLO ILLAÑES

Sitio donde se desarrolló el tema: LABORATORIO METALURGIA C.QUIMICAS

Nombre completo y firma del sustentante:

  
\_\_\_\_\_  
Gilberto Terrazas Rodríguez

Nombre completo y firma del asesor del tema:

  
\_\_\_\_\_  
Ing. Humberto Malagón Romero

A mis queridos Padres:

HERMINIO Y MA. TOMASA

Con respeto, cariño y admiración  
por la confianza que en mí depo-  
sitaron.

A mis queridos Hermanos:

JUAN MANUEL

MA. GUADALUPE

NORA ELIA

HECTOR RAMON

Por su ayuda y palabras de aliento  
que supieron brindarme.

# I N D I C E

Página

## INTRODUCCION.

### CAPITULO I.- SOLUCIONES SOLIDAS.

Solución Sólida Intersticial.....	4
Solución Sólida Sustitucional.....	5
Fases Intermedias.....	9
Compuestos Intermetálicos.....	10

### CAPITULO II.- DIFUSION.

Difusión en solución perfecta.....	14
Efecto Kirkendall.....	19
2da. Ley de Fick.....	25
Dependencia de la temperatura del coeficiente de difusión.....	28

### CAPITULO III.- TIPOS DE CEMENTACION.

Cementación Gaseosa.....	30
Cementación Líquida.....	34
Cementación Sólida.....	38
Ventajas y Desventajas Cementaciones....	41

### CAPITULO IV.- FACTORES INFLUYENTES EN CEMENTACION.

Tamaño de Grano.....	44
Elementos de Aleación.....	47
Fabricación de Piezas.....	52

### CAPITULO V.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Resultados y Conclusiones.....	58
--------------------------------	----

## BIBLIOGRAFIA.

## INTRODUCCION

La tendencia del hombre ha sido la de encontrar materiales cada vez más resistentes y más tenaces, pero como estas propiedades son opuestas, ha tratado de conjuntar ambas y obtener un material - Resistente-Tenaz, en sacrificio de una u otra de las propiedades.

La tecnología moderna requiere piezas o elementos de máquinas con una dureza ó resistencia elevada en la superficie y un núcleo tenaz.

Como puede observarse se estan pidiendo propiedades mecánicas opuestas en una misma pieza; ¡Si es cierto! esto podría lograrse con la selección adecuada del acero en base a su templeabilidad - y concentración de carbono, pero quedaría limitada por el espesor - y por la tenacidad del núcleo. Este tipo de problemas se han salvado gracias a los tratamientos termoquímicos que son en esencia aumentar la concentración en la superficie de uno o varios elementos hasta una cierta profundidad, conservandose el núcleo con la composición original, esto es: dos composiciones químicas diferentes en una misma pieza, logrando las propiedades mecánicas pedidas, alta dureza en la superficie y núcleo dúctil y tenaz.

Para lograr piezas con endurecimientos superficiales, es posible emplear los siguientes procesos: Cementación, Cianuración, -- Carbonitruración, Nitruración, Sulfinización, Temple local, Depósito por soldadura y el Cromado duro.

La cementación es un tratamiento termoquímico, esto es; - la adición de un elemento (carbono) por difusión a la superficie del acero.

La cementación puede dividirse en:

- 1.- Generación de la atmósfera carburante
- 2.- Reacción Gas-Metal
- 3.- Solubilidad del carbono en la fase gamma

Las piezas que son requeridas con capas duras superficiales, con alta resistencia al desgaste y a la penetración, y la parte central ó núcleo con una alta tenacidad, para que pueda soportar los choques a que este expuesta, pueden ser obtenidas mediante cementación, que de los procedimientos anteriores de endurecimiento superficial, es el más antiguo; y consiste en introducir carbono por difusión y debido a la diferencia de presiones parciales existentes entre la presión parcial del carbono en la atmósfera del tanque y la presión parcial del carbono en el acero.

Las variables más importantes en la obtención de capas duras superficiales mediante cementación son: el tiempo, temperatura y el tipo de acelerador.

Los materiales comunmente usados para cementar son aquellos cuyo rango en el contenido de carbono se encuentra de 0.08% a 0.30%, con elementos de aleación tales como Cr., Ni. y Mo. para

mayor templabilidad; no descartandose la posibilidad de carburar materiales con un mayor contenido en carbono.

CAPITULO 1

SOLUCIONES SOLIDAS

## SOLUCIONES SOLIDAS.

Soluciones sólidas.- Dos metales forman solución sólida cuando la mezcla entre ambos da como resultado un sistema homogéneo (monofásico) Figs. (1 y 2). La solución de un metal (soluto) en otro (solvente) isomorfa con el solvente se denomina solución sólida terminal y se caracteriza porque las propiedades de la aleación son semejantes a las del componente puro en mayor proporción.

De acuerdo a la forma en que están ubicados los átomos de soluto en la red cristalina del solvente, la solución puede ser de dos tipos: Sustitucionales o Intersticiales, según los átomos de soluto reemplacen a los de solvente en la red cristalina ó bien se ubiquen en los agujeros de la misma.

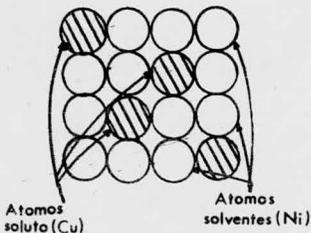


Fig.1

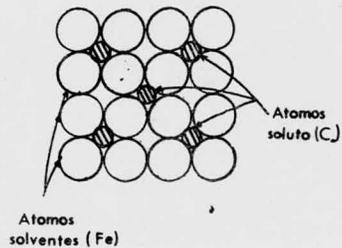


Fig.2

Soluciones sólidas intersticiales.- Son aquellas en las que los átomos de soluto se ubican en los "agujeros" ó intersticios de la red del solvente fig. (2). El factor más importante pa-

ra la posibilidad de formación de este tipo de soluciones, es el tamaño atómico: Los átomos de soluto deben ser pequeños, menos de 0.59 del diámetro atómico aparente del solvente. Prácticamente los únicos elementos que entran en solución intersticial son: C., O., N., B. e H. Aún así, éstos son más grandes que los intersticios de la red y al introducirse la deforman, por lo que la solubilidad de este tipo de sistemas es restringido.

Soluciones sólidas sustitucionales.- Son aquellas en las que los átomos de soluto reemplazan a parte de los de solvente en el retículo cristalino, fig.(1). Este reemplazo no provoca una alta distorsión de la red, siempre y cuando los tamaños atómicos de ambos metales sean semejantes, de manera que es posible encontrar sistemas con soluciones sólidas sustitucionales que presentan un rango amplio de solubilidad, ejemplo solución sólida en el sistema Cu-Zn. Si en cambio, el tamaño atómico entre los metales es muy distinto, la distorsión de la red aumentará rápidamente con el agregado de soluto, y llegara un punto en el cual se formará una segunda fase de menor energía a expensas de la primera.

El factor tamaño es condición necesaria pero no suficiente. Dos elementos deben tener también un carácter electroquímico semejante, ya que si uno es mucho más electropositivo que el otro, tenderan a formar fases intermedias estables o compuestos intermetáli

cos como es el caso de los sistemas Mg-Te, Mg-Pb, Zn-Se.

Si bien los factores más importantes en la formación de soluciones terminales en un rango amplio son el tamaño atómico y el carácter electroquímico relativo, si se comparan los rangos de solución sólida terminal de los sistemas Cu-Zn, Cu-Ga, Cu-Ge y Cu-As Fig.(3) en los que el tamaño atómico es favorable y las diferencias electroquímicas no son muy pronunciadas es posible observar que el rango de fase terminal es tanto mayor cuanto menor es la valencia del soluto.

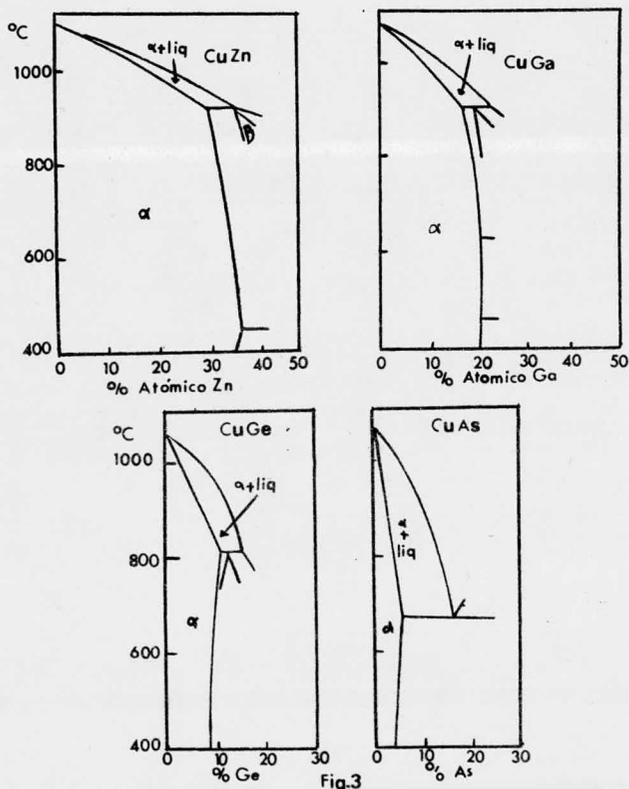
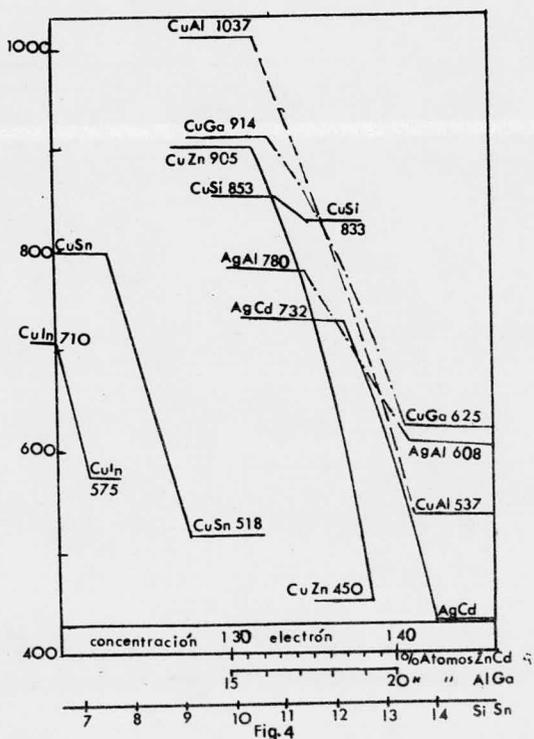


Fig.3

Hume-Rothery encontró que el límite de solubilidad ocurre en aproximadamente la misma concentración electrónica (número de electrones de valencia por átomo de la red). Esto puede visualizarse en la fig.(4) en que están gráficas las curvas de solubilidad de distintas aleaciones de Cu. y Ag. (ambos monovalentes) en función de la concentración electrónica. Excepto los sistemas -- Cu-Zn y Cu-In que tienen factor tamaño poco favorable, la máxima solubilidad coincide en todos los casos con una concentración electrónica cercana a 1,4.



Resumiendo, la formación de soluciones sólidas en rango ex tendido, se presenta sólo en soluciones de tipo sustitucional y -- nunca intersticial. En las primeras, se debe cumplir ciertas condi ciones que estan dadas por las reglas de Hume-Rothery.

Hume-Rothery y su escuela han estudiado las condiciones ba jo las cuales se producen estas fases terminales. El hecho que e-- xista esta indistinguibilidad entre átomos, tal como ocurre en el caso Cu-Ni se debe al tipo de unión metálica. "La naturaleza no -- saturada de la unión metálica hace que cuando se unen estos dos me tales cada átomo reacciona en forma casi no específica con respec-- to al otro ya que ambos estan unidos por la nube común de electro-- nes a la cual ambas especies de átomos han contribuido".

Sin embargo el caso del Cu-Ni es algo especial ya que son pocos los sistemas que presentan solubilidad sólida total. Hume-- Rothery ha dado las reglas que determinan la posibilidad de obte-- ner solución sólida en un rango extendido de composición, estas son:

- a) Factor tamaño atómico: Si la diferencia de tamaño ató-- mico es mayor de 14% entre solvente y soluto la solubi lidad será pequeña.
- b) Factor electroquímico: Si uno de los componentes de la aleación es muy electropositivo y el otro muy electro--

negativo hay escasa tendencia a formar solución sólida y por el contrario se forman fases intermedia. Así por ejemplo, metales como Mg y Sb formaran fases intermedias y no solución sólida.

- c) Factor de valencia relativa: Además condiciones iguales un elemento de mayor valencia es más soluble en uno de menor valencia que la inversa (esta regla es válida principalmente para aleaciones de Cu, Ag y Au). - Así por ejemplo el Cu puede disolver Si ya que estos aportan electrones a la nube del solvente pero el Cu es poco soluble en Si ya que no aporta los 4 electrones necesarios para la unión covalente.

Cuando dos átomos son de diferente tamaño la introducción de uno de ellos en la red del otro produce distorsiones que aumentan la energía del cristal. Este aumento de energía limita la solubilidad.

Fases intermedias y compuestos intermetálicos.- Muchos diagramas de equilibrio presentan soluciones sólidas no terminales (en rangos intermedios de concentración) y que generalmente no son isomorfas con los metales puros. Estas se denominan fases intermedias. Ejemplo fases  $\beta$  -  $\delta$  y  $\epsilon$  en el diagrama Cu-Zn.

La naturaleza de las fases intermedias es análoga a la de

las soluciones sólidas terminales. Los átomos de ambos metales forman la red cristalina y están ligados entre si por unión de tipo metálica.

Estudios realizados sobre fases intermedias indican que al igual que en las soluciones terminales, el límite de concentración ( ó rango de concentración) es función de la concentración electrónica. Aparentemente, para cada sistema cristalino, hay un valor de concentración electrónica límite característica.

Compuestos intermetálicos.- En algunos casos, el valor de concentración electrónica característico de una fase intermedia, coincide con una relación sencilla entre los átomos de los componentes. Por ejemplo, la fase  $\beta$  del diagrama Cu-Zn corresponde aproximadamente 50% atómico de Zn . Este hecho hace suponer la existencia de un compuesto intermetálico de fórmula Cu-Zn.

Sin embargo, la fórmula Cu-Zn no corresponde a un compuesto desde el punto de vista químico ya que ambos elementos están asociados por unión metálica, siendo la característica fundamental el valor de concentración electrónica por lo que se denominan "compuestos electrónicos". Otros tipos de compuestos intermetálicos son de tipo iónico, como en el sistema Mg-Pb, o puramente covalentes como en el sistema Zn-Se. En estos casos, el rango de existencia de la fase "intermedia" es sumamente estrecho y corre

ponde a la solución del metal puro en el compuesto.

La formación de uno u otro tipo de compuestos intermetálicos depende fundamentalmente de la diferencia de carácter electroquímico de los metales que forman la aleación y existe toda una gama de compuestos desde los puramente iónicos o covalentes a los electrónicos.

En realidad, desde el punto de vista termodinámico, el factor determinante en la formación de soluciones sólidas terminales o fases intermedias de distinto tipo, incluyendo compuestos intermetálicos, es la relación entre las fuerzas de atracción entre los átomos de la misma especie, respecto de las fuerzas de atracción entre átomos de especies diferentes.

En una aleación formada por dos metales A y B puede ocurrir que:

- a).- Los átomos de A y B sean atraídos más intensamente por átomos de la misma especie que por átomos de especie diferente.
- b).- Los átomos se sientan más atraídos por los de especie diferente.
- c).- La atracción sea la misma para átomos de igual o diferente especie.

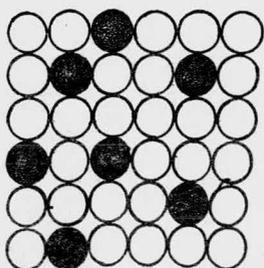
El caso a) puede originar en una solución sólida un cier-

to agrupamiento de átomos de la misma especie. Puede también provocar la formación de dos fases diferentes, una rica en el metal A y otra rica en metal B.

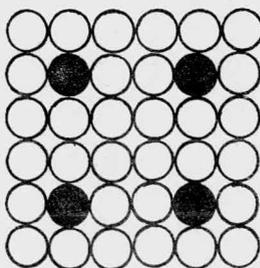
El caso b) puede originar en una solución sólida en fenomeno de "ordenamiento" que se verá a continuación, o llevar a la formación de fases intermedias.

El caso c) corresponde a una solución sólida desordenada.

Soluciones ordenadas y desordenadas.- En una solución de tipo sustitucional, es posible imaginar los átomos de soluto distribuidos al azar como en la fig. (5a) o bien siguiendo un ordenamiento regular fig. (5b).



(a)



(b)

Fig 5

En general, y en especial a temperaturas altas, las soluciones sólidas presentan un ordenamiento al azar por lo que se denominan desordenadas. En algunos casos, sin embargo una fase puede presentar por encima de una cierta temperatura una estructura desordenada y por debajo de la misma una estructura ordenada; solución ordenada.

Volviendo al diagrama Cu-Zn, la fase  $\beta$ , por encima de una temperatura comprendida entre 454 y 468°C (dependiendo esta de su concentración) es de tipo desordenada, mientras que por debajo de esas temperaturas la estructura es ordenada por lo que se indica como fase  $\beta$ .

C A P I T U L O II

D I F U S I O N

## DIFUSION

Difusión en una solución perfecta.- Suponiendo una solución sólida compuesta de dos tipos de átomos A y B; Tomando arbitrariamente al componente A Como el soluto y al B como el solvente y consideremos que la solución es perfecta. Lo anterior - implica que no hay interacción entre los átomos A y B ó que las dos formas actúan en el interior del cristal como si fuesen una sola especie química.

Mediante experimentación se ha demostrado que los áto--mos en los metales cúbico centrado en las caras y cúbico centrado en el cuerpo, y probablemente también los de los metales hexagonales se mueven en la red cristalina como resultado del movimiento de los lugares vacantes. Supongamos ahora que los saltos son completamente al azar, esto es, la probabilidad del salto es la misma para todos los átomos que rodean a un lugar va--cante dado. Esta aseveración implica que la proporción de los - saltos no depende de la concentración.

La fig.(6) representa a una barra cristalina simple compuesta de una solución sólida de átomos A y B en la cual la composición del soluto varía continuamente a lo largo de la longitud de la barra, pero es uniforme en la sección transversal. Para simplificación del argumento, se supone que la estructura -

cristalina de la barra es cúbica simple con una dirección  $\langle 100 \rangle$  a lo largo del eje de la barra. Se supone además que la concentración es mayor en el extremo derecho de la barra y menor en el extremo izquierdo, y que el gradiente de concentración macroscópica  $dn_a/dx$  se aplica sobre una escala atómica de manera que la diferencia en composición entre dos planos atómicos -- transversales adyacentes es (a)  $dn_a/dx$

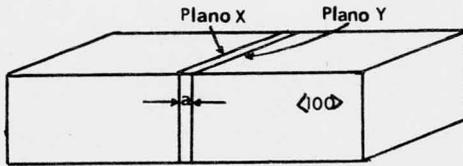
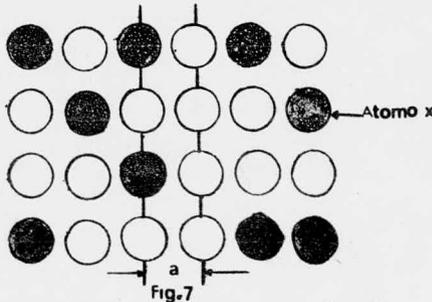


Fig.6

en donde (a) es el espaciamiento interatómico o reticular. Ver la figura (7).



Sea  $\tau$  el tiempo medio de permanencia de un átomo en un lugar de la red. La frecuencia promedio con que los átomos saltan es, por tanto,  $1/\tau$ . En la red cúbica simple ilustrada en la Fig 7

cualquier átomo dado, tal como se indica por el símbolo X, puede saltar en seis direcciones diferentes, a la izquierda o derecha, hacia arriba o hacia abajo, hacia adentro o hacia afuera del plano del papel. El cambio de átomos A entre dos planos atómicos transversales adyacentes, tales como los designados X e Y en la fig. (7), serán considerados a continuación. De los seis saltos posibles que puede hacer un átomo A en cualquiera de estos planos, solo uno lo llevará al lado indicado, de manera que la frecuencia promedio con la que un átomo A salte desde X hasta Y es de  $1/6 \tau$ .

El número de estos átomos que pueden saltar por segundo desde el plano X hasta el Y, es igual al número total de átomos en el plano X por la frecuencia promedio con la que un átomo salta desde el plano X al Y. El número de átomos de soluto en el plano X es igual al número de átomos de soluto por volumen unitario (la concentración  $n_a$ ) por volumen de los átomos en el plano X ( $z_a$ ), de manera que el flujo de átomos de soluto desde el plano X al plano Y es:

$$J_{x \rightarrow y} = - \frac{1}{6 \tau} (n_a \cdot a \cdot A).$$

en donde  $J_{x \rightarrow y}$  = es el flujo de átomos de soluto desde el plano X al plano Y.

$\tau$  = tiempo promedio de permanencia de un átomo de

soluto en un lugar reticular.

$n_a$  = número de átomos A por volumen unitario.

A = sección transversal área de la probeta.

a = Constante reticular del cristal

la concentración de átomos A en un plano y puede escribirse:

$$(n)_{a \text{ y}} = n_a + (a) \frac{dn}{dx}$$

en donde  $n_a$  es la concentración en el plano X, y a es la constante reticular, o distancia entre dos planos X y Y. La velocidad a que se mueven los átomos A desde el plano X al plano Y es de esta manera:

$$J_{Y \rightarrow X} = \left[ n_a + (a) \frac{dn}{dx} \right] \frac{aA}{6 \tau}$$

en donde  $J_{Y \rightarrow X}$  representa el flujo de átomos A desde el plano Y al plano X. Debido a que el flujo de átomos de soluto desde la derecha hacia la izquierda no es el mismo que desde la izquierda hacia la derecha, hay un flujo neto (designado por el símbolo J) que puede expresar matemáticamente en la forma siguiente:

$$J = J_{X \rightarrow Y} - J_{Y \rightarrow X} = \frac{aA}{6 \tau} (n_a) - \left[ n_a + (a) \frac{dn}{dx} \right] \frac{aA}{6 \tau}$$

$$J = - \frac{a^2 A}{6 \tau} \cdot \frac{dn}{dx}$$

Observéese que , en la ecuación anterior, el flujo ( $j$ ) de los átomos A es negativo cuando el gradiente de concentración es positivo (la concentración de átomos A aumenta desde la izquierda hacia la derecha en la fig. (7)). Este resultado es general por difusión en una solución perfecta; el flujo de difusión está abajo del gradiente de concentración. Observéese que si se considera el flujo de átomos B en lugar de átomos A, el flujo neto será desde la izquierda hacia a la derecha, de acuerdo con una concentración decreciente del componente B según nos movemos de izquierda a derecha . De nuevo, el flujo (en este caso de átomos B) queda abajo del gradiente de concentración.

Hagamos ahora la sustitución.

$$D = \frac{a^2}{6\tau}$$

en la ecuación para el flujo neto, la cual da:

$$J = - D A \frac{dn}{dx}$$

Esta ecuación es idéntica a la propuesta primero por Adolfo Fick en 1855 sobre bases teóricas para difusión en soluciones. En esta ecuación, llamada primera ley de Fick,  $J$  es el flujo, o cantidad por segundo de materia difundida que pasa normalmente a través de una área  $A$  bajo la acción de un gradiente de concentra--

ción. El factor  $D$  es conocido como la difusibilidad o coeficiente de difusión.

El Efecto Kirkendall. Ahora se discutirá un experimento que muestra que, en una solución sólida binaria, cada una de las dos formas atómicas puede moverse con una velocidad diferente. En el experimento original, según fue realizado por Smigelkas y Kirkendall se estudió la difusión de átomos de cobre y cinc en la zona de composición donde el cinc se disuelve en el cobre y la aleación retiene todavía la estructura cristalina cúbica centrada en las caras características del cobre (zona de latón alfa). Igual -- que en su trabajo original, numerosos investigadores han encontrado resultados similares cuando emplearon un gran número de aleaciones binarias diferentes. La fig. (8) es una representación esquemática de un par difusor Kirkendall: una vista tridimensional de un bloque metálico formado al soldar unidos dos metales de composiciones diferentes. En el plano de la soldadura, mostrado en el centro de la fig. (8) se ha incorporado cierto número de alambres finos (ciertamente de algún metal que no se disolverá en el sistema de aleación que se estudia) en el par difusor.

Estos alambres sirven como señales con las que se estudia el proceso de la difusión. En calidad de argumento, supongamos -- que los metales separados por el plano de la soldadura eran origi

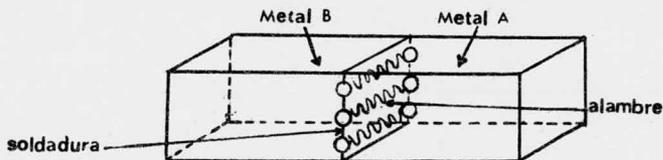


Fig. 8

nalmente metal A puro y metal B puro. Para que se pueda obtener en una probeta de este tipo cantidad de difusión que sea lo suficientemente grande para ser medible experimentalmente, es necesario calentarla a una temperatura cercana al punto de fusión de los metales que componen la barra, y mantener esa temperatura durante un período de tiempo relativamente largo, usualmente del orden de días, pues la difusión en los sólidos es mucho más lenta que en gases o en líquidos. Después de enfriar la probeta a temperatura ambiente, se coloca en un torno y se quitan de la barra capas delgadas paralelas a la intercara de la soldadura. Entonces se analiza químicamente cada capa y se grafica el resultado en una curva mostrando las composiciones de la barra en función de la distancia a lo largo de la misma. En la fig. (9) se muestra esquemáticamente tal curva, de la que se deduce fácilmente que ha habido un flujo de átomos B desde el lado izquierdo de la barra hacia el derecho, y un flujo correspondiente de átomos A en la otra dirección.

Curvas como las mostradas en la fig. (9) fueron obtenidas por pares difusores muchos años antes que se hiciese el experimento

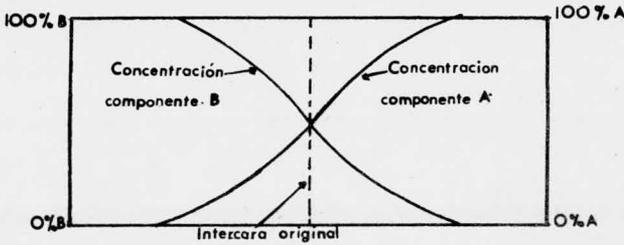


Fig 9

to de Smilgelskas y Kirkendall. La característica original de su trabajo fue la incorporación de los alambres indicadores entre los miembros de par difusor. El resultado interesante que se obtuvo con ellos fue que los alambres se movieron durante el proceso de difusión. En la fig. (10) se muestra la naturaleza de este movimiento, donde la figura superior representa al par difusor antes del tratamiento isotérmico (recocido), y la inferior, la misma barra después que ha ocurrido la difusión.

La última figura muestra que los alambres se han movido a la derecha a través de una distancia  $x$ . Esta distancia, aunque pequeña, es perfectamente medible, y para aquellos casos en donde se han colocado los marcadores en la soldadura entre dos metales diferentes, se ha encontrado que la distancia varía según la raíz cuadrada del tiempo durante el cual se mantuvo la probeta a la temperatura de difusión.

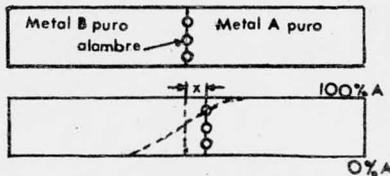


Fig 10

El único modo concebible de explicar el movimiento de los alambres durante el proceso de difusión es porque los átomos A se difunden con mayor rapidez que los átomos B. En el ejemplo presente, debería esperarse que a través de la sección transversal (definida por los alambres) pasasen más átomos A que átomos B por -- unidad de tiempo, causando un flujo neto de masas a través de los alambres desde la derecha hacia la izquierda. La medición de la posición de los alambres con respecto a un extremo de la barra mostrará el movimiento de los alambres.

A través de los años se han propuesto cierto número de -- mecanismos para explicar el movimiento de los átomos en una red -- cristalina. Estos mecanismos se pueden agrupar en dos clasificaciones: Los que implican el movimiento de un sólo átomo a un tiempo y los que implican el movimiento cooperativo de dos o más átomos.

Como ejemplo del primer grupo, tenemos la difusión por el mecanismo de lugares vacantes y la difusión de átomos intersticiales (tal como el carbono en la red de hierro en donde los átomos de carbono saltan desde una posición intersticial a la adyacente).

En tanto que se reconoce a la difusión intersticial como el mecanismo apropiado para explicar el movimiento de átomos pequeños intersticiales a través de una red cristalina, se concede generalmente que, sobre consideraciones de energía, no es posible

un mecanismo de difusión que implique colocar átomos grandes (que entran normalmente en las soluciones sustitucionales) dentro de posiciones intersticiales. La distorsión de la red causando al colocar uno de estos átomos en una posición intersticial es muy grande, requiriendo una energía de activación considerable. De estas dos posibilidades basadas sobre el movimiento de átomos individuales, debe preferirse el mecanismo de lugares vacantes para explicar la difusión en las soluciones sólidas sustitucionales.

El movimiento cooperativo de átomos concebible como más sencillo es un intercambio directo, como se ilustra esquemáticamente en la fig. (11). Aquí dos átomos adyacentes saltan pasando uno al otro e intercambiando posiciones, sin embargo, esto implica el desplazamiento hacia afuera de los átomos que rodean al par mencionado durante el período de la transferencia. Cálculos teóricos de la energía requerida para hacer un intercambio directo que es mucho más grande que la requerida para el salto de un átomo a un lugar vacante del cobre metálico, y se cree comúnmente que esta conclusión se puede aplicar a otros metales.

Otro posible mecanismo que explica la difusión en soluciones sólidas sustitucionales es el mecanismo del anillo de Zener. En este caso, se supone que las vibraciones térmicas son suficientes para causar que, cierto número de átomos, los cuales forman

un anillo natural en un cristal, salten simultáneamente en un sincronismo tal que cada átomo en el anillo avance una posición alrededor del anillo. En la fig. (11b) se ilustra este mecanismo, en donde se muestra un anillo de cuatro átomos y las flechas indican el movimiento de los átomos durante un salto.

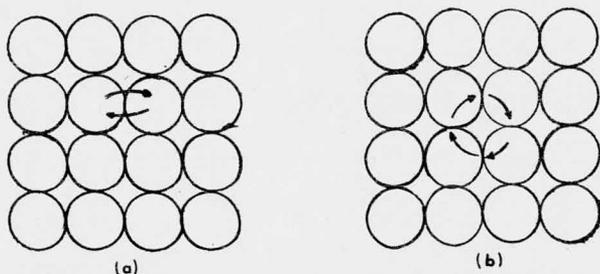


Fig 11

Zener ha sugerido, sobre la base de cálculos teóricos, -- que un anillo de cuatro átomos podría ser el mecanismo de difusión preferido en los metales cúbicos de centrado en el cuerpo debido a que estructura es más abierta que la de los metales compactos -- (cúbico centrado en la cara y hexagonal compacto). La estructura menos abierta requeriría menos distorsión reticular durante el -- salto. Se ha puesto también como un mecanismo más probable que el intercambio directo porque la distorsión reticular que ocurre durante el salto es más pequeño, requiriendo menos energía para el movimiento. Sin embargo, la objeción para la aceptación del mecanismo de anillo, aún en los metales cúbicos de centrado en el cu-

erpo. es el hecho que ha sido demostrado en forma concluyente por experimentos de difusión, en los que intervinieron pares de cierto número de diferentes metales cúbicos de centrado en el cuerpo que se produce un efecto Kirkendall. Es posible explicar diferentes velocidades para la difusión de dos átomos A y B por un mecanismo de lugar vacante; solo es necesario que sea diferente la velocidad a la cual saltan los dos átomos dentro de los lugares vacantes. En un mecanismo de anillo, o en un intercambio directo, - la velocidad a la que los átomos A se mueven desde la izquierda - hacia la derecha debe ser igual a la velocidad a la que los átomos B se mueven desde la derecha hacia la izquierda. Así en aquellos sistemas de aleación donde se ha observado un efecto Kirkendall deben desecharse los mecanismos de intercambio.

SEGUNDA LEY DE FICK. La segunda ley de Fick.

$$\frac{\partial N_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \tilde{D} \frac{\partial N_a}{\partial x}$$

Es la ecuación básica para el estudio experimental de la difusión isotérmica. Se han derivado soluciones de esta ecuación - diferencial parcial de segundo orden correspondiendo a las condiciones halladas en muchos tipos de probetas de difusión. La mayor parte de probetas metalúrgicas, tales como el par difusor, solo --

implica un flujo (neto) de átomos de una dimensión y la suposición de que la probeta sea lo suficientemente larga en la dirección de la difusión ( para que el proceso no cambie la composición en los extremos de la probeta). Hay dos métodos estándar de medir el coeficiente de difusión cuando se utiliza este tipo de probeta.

En un caso, se supone la difusibilidad constante, y en el otro, se la toma como una función de la composición. El primer método, conocido como el método de Grube, solo es estrictamente aplicable a los casos en los cuales la difusibilidad varía muy ligeramente con la composición. Sin embargo, se le puede aplicar a la difusión en sistemas de aleación en donde la difusibilidad varíe moderadamente con la composición si las dos mitades del par se hacen de metales que difieren ligeramente en composición.

Si la difusibilidad  $D$  se supone que es una constante, entonces la segunda ley de Fick se puede escribir.

$$\frac{\partial N_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \bar{D} \frac{\partial N_a}{\partial x} = \bar{D} \frac{\partial^2 N_a}{\partial x^2}$$

la solución de esta ecuación para el caso de un par difusor consistiendo originalmente de dos aleaciones de los elementos A y B, teniendo uno la composición  $N_{a1}$  (fracción atómica) y el otro la

composición  $N_{a2}$  al comienzo del proceso de difusión, es:

$$N_a = N_{a1} + \frac{(N_{a2} - N_{a1})}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad \text{para } 0 < x < \infty$$

$$N_a = N_{a1} + \frac{(N_{a2} - N_{a1})}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad \text{para } 0 > x > -\infty$$

en donde  $N_a$  es la composición o fracción atómica a una distancia  $x$  (en cm.) desde la intercara de la soldadura,  $t$  es el tiempo en segundos, y  $D$  es la difusibilidad. El símbolo  $\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$  representa la función de error o integral de probabilidad con el argumento  $y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ .

La fig.(12) muestra la curva de penetración teórica (distancia contra curva de composición) obtenida cuando se grafica la ecuación de Fick como una función de la variable  $x/2\sqrt{Dt}$ .

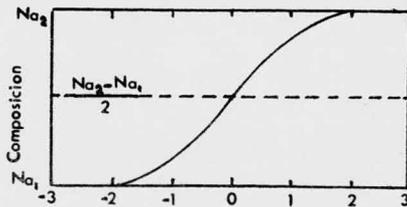


Fig 12

Debe observarse que esta curva se obtiene suponiendo que  $D$  es constante, ó que varía solamente en el espacio del intervalo de composición  $N_{a1}$  a  $N_{a2}$ .

DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA DEL COEFICIENTE DE DIFUSION.

Se ha visto ya que el coeficiente de difusión es una función de la composición; también es una función de la temperatura. De la ecuación para el coeficiente de autodifusión.

$$D = a^2 \gamma e^{(\Delta S_m + \Delta S_f)/R} e^{- (Q_m + Q_f)/RT}$$

Supongase que ponemos

$$D_0 = a^2 \gamma e^{(\Delta S_m + \Delta S_f)/R}$$

$$y \quad Q = \Delta H_m + \Delta H_f$$

en donde  $D_0$  y  $Q$  son constantes ya que todas las cantidades de las cuales se forman son efectivamente constantes.- La cantidad  $Q$  es la energía de activación de la difusión y  $D_0$  se conoce como el factor de la frecuencia. Ahora se puede escribir el coeficiente de autodifusión en la forma simplificada.

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

En esta forma, la ecuación puede ser aplicada directamente al estudio de datos experimentales.

Tomando el logaritmo de ambos lados de la expresión anterior nos da

$$\ln D = \frac{Q}{RT} + \ln D_0$$

o empleando logaritmos comunes ( $2.3 \log_{10} (x)$ )  $\ln_e (x)$

$$\log D = - \frac{Q}{2.3RT} + \log D_0$$

Esta es una ecuación en la forma de  $y=mx+b$  en donde la variable dependiente es  $\log D$ , la variable independiente  $1/T$ , - la intercepción en la ordenada  $\log D_0$ , y la pendiente  $-Q/(2.3R)$ .

A la luz de lo anterior, es evidente que si logaritmos de valores experimentales de un coeficiente de autodifusión producen una línea recta cuando se grafican contra el recíproco de la temperatura absoluta, entonces los datos conforman la ecuación.

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

La pendiente de la línea recta determinada experimentalmente determina la energía de activación  $Q$  puesto que

$$m = - \frac{Q}{2.3R} \quad Q = - 2.3 m$$

mientras que la intercepción de la línea con el eje de la ordenada nos da el factor de frecuencia  $D_0$

$$\log D_0 = b$$

$$D_0 = 10^b$$

C A P I T U L O     I I I

T I P O S   D E   C E M E N T A C I O N

## TIPOS DE CEMENTACION

La cementación se puede llevar a cabo a partir de los estados de los cementantes que son:

- 1.- Cementación Gaseosa
- 2.- Cementación Líquida
- 3.- Cementación Sólida

Cementación Gaseosa.- Durante la pasada década, la carburización por medio de gases ha encontrado el método más popular para endurecimiento de capas.- Los hornos son muy sencillos y relativamente fáciles de operar. En esta, el agente cementante es introducido generalmente en una atmósfera no carburizante conductora de éste, el cual al hacerse circular por el horno entra en contacto con la superficie de la pieza a tratar.

El proveedor de gas ó agente cementante puede ser un productor externo ó puede también ser un gas recirculante. El uso de hornos de gas recirculante es más común para instalaciones donde los hidrocarburos líquidos son las fuentes proveedoras del carbón necesario para la cementación.

Generalmente en la industria se usa como conductor un gas purificado endotérmico y exotérmico, el cual es enriquecido con hidrocarburos gaseosos.

A.- Mecanismo de carburización. En los procesos de --

carburización, el carbono libre en la atmósfera del horno es adsorbido al interior de la capa superficial de una pieza de metal (generalmente acero), el cual contiene un porcentaje en carbono generalmente no superior al 0.35%. El carbono libre es obtenido de la sustancia gaseosa rica en este, en contacto íntimo con la superficie metálica, por medio de reacciones químicas que no están directamente involucradas con el metal, pero que pueden servir como catalizadores para la obtención del carbono libre.

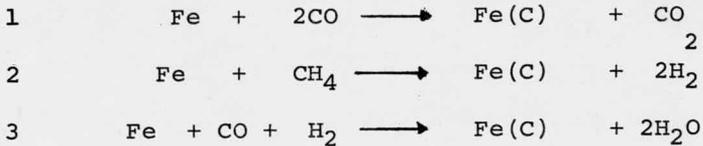
La absorción de carbono al interior de las capas superficiales establece un gradiente de concentración y los átomos de carbono emigran hacia el interior de la superficie por difusión.

Teóricamente, la capa superficial del metal puede tener un determinado contenido en carbono, debido al potencial de éste en la atmósfera envolvente y la alta temperatura de carburización, pero no excederá el límite de solubilidad del carbono en el metal.

B.- Absorción de carbono. En la carburización gaseosa la atmósfera del horno es una mezcla de agentes carburizantes y descarburizantes. De los gases presentes encontramos más comúnmente: monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono, va

por de agua, metano y nitrógeno.

Las principales reacciones involucradas en la transferencia del carbón al acero son las siguientes:



Aquí Fe(C) representa carbono en solución en fase austenita. El tipo de estas reacciones controla el valor de la cantidad de carburización. La reacción 1 produce CO<sub>2</sub> y la reacción 3 produce H<sub>2</sub>O pero ambos son poderosos agentes descarburizantes.

La cantidad de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O que puede ser tolerada sin que cause descarburización puede ser calculada por datos de equilibrio.

La fig(13) representa el porcentaje de equilibrio de CO y CO<sub>2</sub> para concentraciones de superficies representando austenita saturada a diferentes temperaturas.

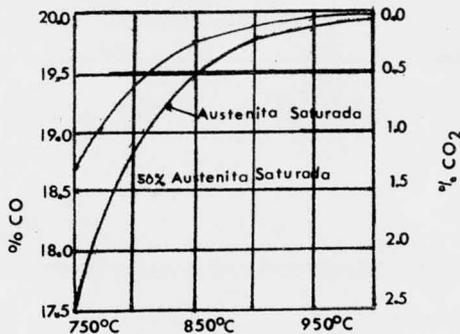


Fig 13

Para dilución de gas donde el volúmen total de CO - - (gas reaccionante) y CO<sub>2</sub> (gas producido) es 20% del volúmen - total de gases, y donde la presión total es una atmósfera, el CO es muy estable y encontramos cada vez más con el aumento - de temperatura y aumento del grado de dilución. Consecuente- mente la presencia de CO<sub>2</sub> en pequeñas cantidades requiere un alto porcentaje de CO para balancear la acción descarburante. El CO<sub>2</sub> y el vapor de agua son considerados gases fuertemente descarburantes y aplicamos una situación similar al balance - químico entre hidrógeno y vapor de agua para contrarrestar -- los efectos del CO<sub>2</sub> y vapor de agua, para tal efecto es agre- gado un hidrocarburo semejante al metano. Las siguientes re- acciones principalmente se producen en la superficie metálica con CO<sub>2</sub> y vapor de agua.



El CO que se forma participa en las reacciones de carburiza- ción.

Cementación Líquida.- Ultimamente también se ha generalizado para obtener una capa superficial dura en los aceros la cementación mediante baños de sales. Este procedimiento es mucho más rápido y sencillo que la cementación con materiales sólidos cuando se desean pequeños espesores; y es empleado - más frecuentemente este procedimiento en comparación con los cementantes sólidos, cuando se trata de pequeñas instalaciones

Regularmente la cementación con sales se realiza para obtener capas duras de 0.5 a 2 mm de espesor. Esta carburación es lograda usando baños de cianuro activados con agentes catalizadores.

Esos baños se preparan con sales inertes como el cloruro y carbonato sódico, cianuro calcico ó cianuro potásico y catalizadores como los cloruros y fluoruros de bario, calcio y estroncio, que sirven para incrementar la profundidad de penetración del carbono.

Los procesos de endurecimiento empleando sales preparadas con cianuros, pueden dividirse en dos grupos: la cianuración y la cementación que aunque semejantes en algunos aspectos, pueden sin embargo considerarse como tratamientos diferentes.

En la cementación con sales se usan baños preparados

a base de cianuros y agentes catalizadores. El porcentaje de cianuro suele ser bajo de 8 a 25%. La profundidad que se consigue es muy superior a la de cianuración, oscilando entre 0.2 y 3 mm. y aunque en la periferia siempre hay un pequeño porcentaje de nitrógeno, puede considerarse que el endurecimiento es debido principalmente a la acción del carbono.

Se ha comprobado que la presencia de cloruros alcalino-terreos en la cementación con sales dificulta la penetración del nitrógeno y favorece en cambio la penetración del carbono. Además con las sales que contienen cloruros alcalino-terreos se puede operar a temperaturas más elevadas.

De acuerdo a la penetración del carbono que con las sales se consigue, estas pueden ser clasificadas en dos grupos: Unas con 17 a 23% de cianuro, con alto porcentaje de cloruro sódico y bajo porcentaje de cloruro bórico, que se emplean a temperaturas variables de 850° a 925°C y son usadas para la obtención de capas de espesor medio de 0.5 a 1.5 mm. de profundidad; y otras de 7.5 a 12% de cianuro con alto porcentaje de cloruro bórico y bajo porcentaje de cloruro sódico, que son empleadas cuando se desean obtener espesores variable de 1 a 3 mm. y se usan a temperaturas de 875° a 950°C.

Las profundidades que se consiguen empleando sales de

mediana y gran penetración se señalan en las fig. (14 y 15)-

En los baños de cementar, lo mismo que en los de cianurar debe cubrirse siempre la superficie de las sales con escamas de grafito, para evitar una pérdida exagerada de = cianuro por oxidación.

La actividad carburadora del cloruro bórico en las sales de cementar es debida principalmente a las siguientes reacciones:



En las que C representa el carbono naciente que pasa al acero.

En las sales en que se emplea el cianuro cálcico en lugar de cianuro sódico, la principal reacción es:



Aunque algo de nitrógeno naciente es liberado, en la práctica el fenómeno de liberación de carbono es mucho más importante.

La intensidad de estas reacciones se acentúan con la temperatura y con ella aumenta la liberación de nitrógeno, cuya influencia es perjudicial en este tratamiento porque dificulta la penetración del carbono en el acero.

Como el porcentaje de cianato en el baño es un índice de la cantidad de nitrógeno que absorbe el acero, para asegurar una buena penetración del carbono debe evitarse que pase de ciertos límites, debiendo mantenerse en los baños de penetración media, porcentajes de cianato inferiores a 1% y en los de gran penetración menores de 0.30%

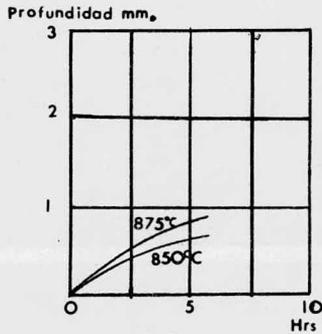


Fig 14

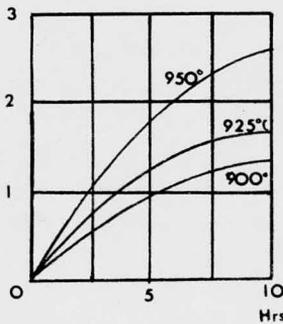


Fig 15

Cementación Sólida.- La cementación sólida es un proceso en el cual, la atmósfera carburante es obtenida directamente en el tanque cementante de materiales sólidos, en donde el carbono libre, es adsorbido hacia el interior del acero a tratar, debido a la diferencia de presiones parciales existentes entre la presión parcial de la atmósfera envolvente carburizante y la presión parcial del acero, también debido a la acción del tiempo de permanencia y temperatura de la caja cementante. Las materias sólidas de las cuales es obtenida la atmósfera carburante son: el carbón vegetal, el negro animal, huesos calcinados, cuero y coque; los cuales son mezclados con diferentes porcentajes de carbonatos de bario, calcio y sodio, que nos sirven como catalizadores de la reacción y que además nos permiten lograr la absorción de una mayor cantidad de carbono en la parte cementada, pues con el uso del carbón solo como cementante, se consiguen capas con un contenido en carbono ligeramente superiores al 0.65% y con los catalizadores se logran capas con contenidos de carbono hasta de 1.20%.

Las acciones activadoras del sodio, calcio y bario se suelen explicar de formas diferentes.

La teoría más antigua y generalizada explica el fenómeno de la siguiente forma: Primero se realiza la descomposi-



ción de los carbonatos a elevadas temperaturas de acuerdo con las siguientes reacciones:



Luego el  $\text{CO}_2$  producido reacciona con el carbono y produce óxido de carbono.

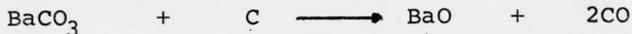


y finalmente el óxido de carbono se descompone en la superficie del acero según la siguiente reacción:



dandonos dióxido de carbono y carbono naciente que pasa al acero.

En la actualidad, sin embargo, cada día es más admitida otra hipótesis en cierto modo similar a la anterior, pero que no señala la formación de  $\text{CO}_2$  y atribuye principalmente la acción activadora de los carbonatos a la reacción que se produce a alta temperatura con el carbono, formandose óxidos de carbono de acuerdo con las reacciones:



y luego el CO producido es el que al descomponerse da lugar al carbono naciente que es el que produce la carburización.

Los óxidos de bario y sodio que se producen en esas reacciones tienden luego a reaccionar con el  $\text{CO}_2$  producido en la descomposición del CO, obteniéndose así los carbonatos correspondientes y con ellos se realiza la regeneración de los carbonatos que no se consumen, sino que al ser elementos productores de CO actúan como activadores del proceso de carburación. La presencia de estos óxidos tiende por lo tanto a bajar el contenido de  $\text{CO}_2$  de los gases y a aumentar el porcentaje de CO, favoreciendo con todo ello la cementación.

Ventajas y Desventajas.- La ventaja de la cementación con sales ó líquida es que las instalaciones son muy sencillas y relativamente baratas; pues el precio de un horno de sales suele ser menor que el de cualquier horno.

La cementación gaseosa para grandes series es mucho más barata que la cementación por sales.

El inconveniente de las sales es que son muy venenosas por vía bucal, y aunque los humos que desprende no lo son, si causa molestias e irrita las vías respiratorias.

Las irregularidades que se pueden presentar en los procesos de cementación líquida pueden atribuirse a algunas de las siguientes circunstancias:

- 1.- Contenido insuficiente de cianuro para generar el carbono activo.
- 2.- Aumento exagerado del contenido de carbonato sódico.
- 3.- Cantidad excesiva del cianato sódico.
- 4.- Bajo contenido de cloruro bórico.
- 5.- Error en la temperatura de cementación.

En la cementación sólida, el uso continuo de esta forma de cementar nos ha hecho obtener un margen más amplio de mejores resultados hechos en el proceso y ventajas esenciales en ciertas aplicaciones.

Entre las principales ventajas de la carburización sólida encontramos las siguientes:

- 1.- Es posible hacer uso de una gran variedad de hornos, pues en estos no se requiere una atmósfera preparada.
- 2.- Es un proceso eficiente y económico para pequeños lotes de piezas chicas ó piezas grandes individuales.
- 3.- Es un buen proceso debido a la facilidad para la obtención de la materia cementante, su preparación y su costo.

En la cementación sólida encontramos las siguientes -- desventajas:

- 1.- No es muy recomendable usarla para la obtención de delgadas capas cementadas que deben ser controladas con tolerancias restringidas.
- 2.- No puede proporcionar la cantidad de carbono de acuerdo con el control de la superficie de carbono y el gradiente de este, que puede ser obtenido en la carburización gaseosa.
- 3.- No es muy adecuado para enfriamiento directo pero si para enfriamiento en la caja.

4.- No nos permite variaciones en el control de las -  
condiciones de la atmósfera de carburización, las  
cuales si es posible hacer en la cementación ga--  
seosa.

5.- El peso de los materiales para empaque y de los -  
envases aumenta los rangos de calentamiento y en-  
friamiento y como resultado se precisa de más - -  
tiempo para el proceso..

C A P I T U L O    I V

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CEMENTACION

## TAMAÑOS DE GRANO EN LOS ACEROS DE CEMENTACION.

Para la utilización de los aceros de cementación, se ha observado que se presenta el problema de crecimiento del tamaño de -- los granos, los cuales pueden ocasionar falta de tenacidad y fragilidad anormales, que son problemas típicos de la cementación y que son menos frecuentes en otra clase de tratamientos. Este fenómeno -- se presenta en la cementación con más intensidad e importancia que en otros tratamientos, debido a que en este proceso las piezas deben ser calentadas a temperaturas superiores a los  $825^{\circ}\text{C}$ , ó sea más elevadas que las que normalmente corresponden a los temple o recocidos ordinarios, y el tiempo de permanencia de calentamiento para lograr la profundidad de capa deseada, es también mayor.

El problema del tamaño de grano, nos produce piezas cementadas muy frágiles que con un solo golpe se rompen, y en las que aparecen fracturas muy groseras y cristalinas.

El crecimiento de grano de las diferentes clases de aceros se puede comprobar fácilmente cementando a  $925^{\circ}\text{C}$  durante media hora 3 varillas de 8 mm. aproximadamente, de 3 aceros. Uno al carbón, -- otro cromo-molibdeno y otro cromo-niquel y templandolos luego directamente en agua.

Después de rotas las varillas por choque, golpeandolas con un martillo, se observa que el acero al carbono queda muy frágil y con el grano muy grosero, el acero cromo-niquel muy tenaz y con el

grano fino, y el acero cromo-molibdeno tiene una tenacidad intermedia. Eso es debido a que el acero al carbono al ser calentado durante 1/2 Hra. a  $925^{\circ}\text{C}$ ., experimenta un gran crecimiento de grano. El acero cromo-niquel conserva en cambio el grano fino y el comportamiento del acero cromo molibdeno es intermedio. Estos fenómenos tienen luego mucha importancia en los resultados que se obtienen en la cementación y en los de bonificación posteriores.

Para clasificar a los aceros de acuerdo con el crecimiento de grano que pueden experimentar en la cementación, se emplea el ensayo de Mac Quaid. Este ensayo se hace cementación durante 8 hrs. a  $925^{\circ}\text{C}$  y enfriando lentamente hasta  $600^{\circ}$ , con velocidades inferiores a  $15^{\circ}$  sobre todo en la zona de  $725^{\circ}$  a  $650^{\circ}$ . Observando luego con la ayuda del microscopio el tamaño de los granos de la zona cementada, se clasifican los granos con números del 1 a 9 según sea su tamaño. En general, para la cementación, los aceros con tamaño de grano fino 6 a 9 son los preferidos. Los aceros de grano grueso solo se suelen emplear en casos excepcionales.

Es importante señalar que los aceros de grano grueso tienen mayor importancia en la templabilidad que los de grano fino, y por ello, en algunas circunstancias excepcionales, se prefieren a pesar de ser más frágiles y de producirse en ellos más deformaciones que con los de grano fino. En general, no se suele recomendar el empleo

de aceros de grano grueso más que cuando se trata de aceros al carbono. Los aceros aleados siempre suelen ser de grano fino.

Como se vio anteriormente, en el tamaño de grano de los aceros, se observó que las microestructuras de los aceros de grano fino y grueso son bastante diferentes. En general, después de la cementación, los aceros de grano grueso presentan una estructura con la cementita contorneando los granos; a esa estructura se le dió la denominación de normal, y en cambio, a la estructura de la mayoría de los aceros de grano fino, que en general tienen más tendencia a presentar la cementita globulizada, más o menos esferoidal, se les dió el nombre de anormal.

Con referencia a esta diferencia de comportamiento, se han hecho muchos estudios, comprobándose por ejemplo que en los aceros al carbono que son los únicos que suelen emplearse con grano grueso, es más fácil conseguir durezas elevadas superficiales en la capa cementada después del temple cuando los aceros son normales, que cuando son aceros anormales. Cuando se emplean aceros al carbono de grano fino (que suelen ser de templabilidad relativamente baja y anormales) se suele recomendar hacer el temple en agua salada o en agua con sosa, con objeto de evitar la aparición de puntos blandos o también se recomienda a veces elevar el contenido en manganeso para mejorar la templabilidad.

## INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS DE ALEACION EN LOS ACEROS DE CEMENTACION.

Entre todos los factores o características que pueden ser modificadas por la influencia de los elementos de aleación, la -- templabilidad y los puntos críticos son los que sufren variaciones más importantes.

La templabilidad de la parte periférica y del núcleo central de las piezas cementadas quedan muy modificadas por la presencia de elementos aleados, circunstancia que modifica notablemente las características que con cada acero se pueden obtener.

Los elementos de aleación tienen una influencia bastante importante sobre las temperaturas críticas del material, tanto en lo que corresponde a la parte cementada como a la zona sin cementar, y también como es natural influyen en las temperaturas de -- tratamiento que deben emplearse en cada caso.

El níquel y el manganeso hacen descender los puntos críticos y el cromo y el molibdeno los elevan. En la fig. (16) se señalan las temperaturas  $Ac_3$ ,  $Ac_{32}$  y  $Ac_{321}$  de diversos aceros por medio de las líneas AD, A'D', A"D" y A''D''.

La línea A'D' corresponde a los aceros de 5% de Ni., la A"D" a los aceros cromo-níquel medios y la A''D'' a los aceros -- cromo-molibdeno y cromo-vanadio con 1% de Cr. Las temperaturas -- críticas de un acero al carbono con 0.12% carbón, son  $Ac_1 - 732^\circ$

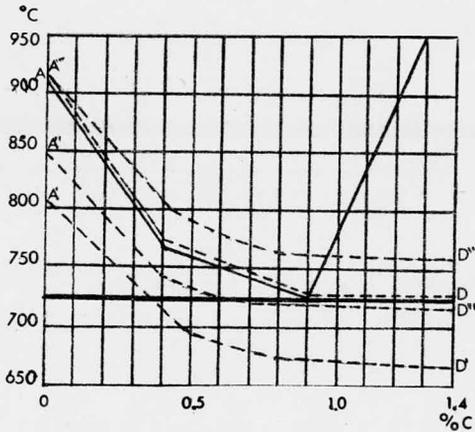


Fig 16

y  $Ac_3 - 870^{\circ}$ . Las de un acero cromo-niquel con 0.10% C., 0.60% Cr., y 3% Ni., son  $Ac_1 - 715^{\circ}$  y  $Ac_3 - 790^{\circ}$ , y las de un acero cromo-molibdeno con 0.12% C., 1% Cr. y 0.20% Mo. son  $Ac_1 - 775^{\circ}$  y  $Ac_3 - 875^{\circ}$ .

Teniendo en cuenta que la cementación debe hacerse a temperatura superiores en el rango de  $30^{\circ} - 60^{\circ}$  al punto  $Ac_3$ , pues así - el acero se encuentra en estado austenítico, que disuelve con gran facilidad el carbono, las temperaturas de cementación serán:

Aceros al carbono	900-950 <sup>o</sup>
Aceros al cromo-niquel	850-900 <sup>o</sup>
Aceros al cromo-molibdeno	900-950 <sup>o</sup>

Si se emplearan temperatura inferiores al punto  $Ac_3$  una parte del acero se encontraría en estado ferrítico, que no disuelve o solo disuelve cantidades muy pequeñas de carbono, y la penetración del carbono en la cementación sería muy lenta.

La velocidad de penetración y la distribución del carbono en el interior del acero no se modifica muy senciblemente por la presencia de elementos de aleación en el acero. Sin embargo se observa que el níquel y el silicio tienden a retardar esa penetración y en cambio los elementos formadores de carburos como el cromo, molibdeno y manganeso lo aceleran.

El manganeso en general de lugar a aceros de grano grueso, pero este problema se resuelve en parte, haciendo durante el proceso de fabricación del acero adiciones especiales (generalmente de aluminio) para conseguir afinar el grano. El manganeso baja los puntos críticos de los aceros, por lo que el temple de los aceros con manganeso se realiza a temperatura más bajas que lo normal, lo cual tiene ciertas ventajas, porque se evitan descarburaciones y deformaciones. El manganeso mejora notablemente la templabilidad por lo que a veces es posible templar en aceite piezas que con bajo contenido en manganeso sería necesario templar en agua.

El níquel mejora la tenacidad y resistencia de los aceros de cementación. Baja los puntos críticos y al poderse utilizar (lo mismo que con los aceros al manganeso) temperaturas de tratamiento más bajas que lo normal, se disminuyen los peligros de formación de cascarilla y de aparición de descarburaciones y deformaciones. El níquel tiende a retrasar la transformación de la austenita en mar--

tensita. Si en los tratamientos se calienta el acero a temperatura demasiado elevada, en la zona periférica de las piezas cementadas de acero altos en níquel, aparece austenita retenida y el material no queda tan duro como le corresponde a su composición. Empleando las temperaturas de temple correctas se resuelve fácilmente este problema.

El cromo aumenta en la zona central de las piezas cementadas la resistencia y la dureza al desgaste de la capa periférica. A veces estos aceros son de grano grueso, frágiles y muy sensibles a pequeñas diferencias en las temperaturas de temple. Esas dificultades se pueden resolver lo mismo que en el caso de los aceros al manganeso, fabricando los aceros al cromo con grano fino (adicionando aluminio en la cuchara de colada).

El molibdeno mejora la templabilidad y la resistencia al desgaste, además mantiene dura la capa periférica a pesar de que durante el trabajo llegue a calentarse por el rose superficial de las piezas y alcancen temperaturas relativamente elevada.

Con la adición del níquel y el cromo a la vez, se ha conseguido en los aceros de cementación alcanzar excelentes características mecánicas.

El níquel da a los aceros gran tenacidad que precisamente les falta a los aceros al cromo y el cromo en cambio les da gran du

reza y resistencia al desgaste que no tienen los aceros al níquel. Ambos aumentan la templabilidad y la resistencia en el corazón. - Añadiendo además molibdeno a los aceros al níquel se mejora notablemente su templabilidad y con los cromo-níquel-molibdeno ha sido posible fabricar piezas cementadas de gran tamaño con resistencia y dureza muy elevadas.

## FABRICACION DE PIEZAS CEMENTADAS

Para la fabricación de piezas cementadas el proceso industrial que se suele seguir normalmente es, en líneas generales, el siguiente:

- 1.- Mecanización de la pieza dejando sólo un ligero exceso (de algunas centésimas o décimas, según, sea la -- pieza que se va a fabricar).
- 2.- Cementación.
- 3.- Tratamiento de regeneración y endurecimiento.
- 4.- Rectificación.

En ocasiones se realizan las operaciones de forma diferente. A veces, cuando existen graves problemas de deformaciones, se dan a la piezas antes del mecanizado ciertos tratamientos especiales, temple, calentamientos de austenizaciones con transformaciones isotérmicas, etc. Otras veces, antes de la cementación, se -- protege a las piezas con pinturas o por cobreado electrolítico, - para evitar que cementen ciertas zonas del material. También hay piezas que se dejan mecanizadas a las medidas definitivas porque luego no es necesario el rectificado final, etc. Se comprende, fácilmente, que los métodos que se pueden seguir son muy diferentes y que el orden de operaciones que hemos citado anteriormente se -- dan sólo a título de orientación.

Los tratamientos de cementación, temperatura, duración de

calentamiento, método de enfriamiento, etc., y los temple posteriores que es necesario dar a las piezas varían mucho de unos casos a otros, según sea la clase del acero y las características que se desean obtener.

En cada caso, la elección de uno u otro tratamiento dependerá de la forma y dimensiones de las piezas, de la composición del acero, de su tamaño de grano, o sea la tendencia del acero a adquirir una estructura grosera durante la cementación y de las características que se quieran conseguir en el corazón y en la periferia de las piezas.

A continuación describiremos los más utilizados, señalando sus ventajas e inconvenientes y los casos en que conviene emplearlos.

1.- Cementación, temple directo desde la temperatura de cementación y revenido final. Este tratamiento se da generalmente cuando se cementa en baño de sales o en atmósferas carburantes, y raramente cuando se cementa en cajas.

Se recomienda para las piezas de poca responsabilidad y para cementaciones ligeras de 0,2 a 0,6 mm de espesor, en las que la tenacidad del núcleo no tiene mucha importancia.

Conviene utilizar aceros de baja aleación o al carbono, de grano fino, no siendo recomendable emplear aceros de alta alea

ción, por que como el temple se hace desde muy alta temperatura (exageradamente elevada para la periferia), hay peligro de que quede la capa cementada con mucha austenita residual sin transformar,

Con aceros de grano grueso, el corazón quedará frágil, porque después de la cementación los granos habrán crecido exageradamente y templando directamente desde la temperatura de cementación no se regenera el grano.

Con este tratamiento las deformaciones son muy pequeñas y se obtiene gran dureza en el corazón y en la periferia, pero hay peligro de que ambas zonas queden frágiles.

2.- Cementación, enfriamiento lento, temple a temperatura intermedia entre  $A_{c1}$  y  $A_{c3}$  y revenido final. Este tratamiento se puede emplear con éxito cuando se usan aceros de alta aleación, que son generalmente de grano fino y no necesitan regenerar el corazón. Así se obtiene la máxima tenacidad del corazón, cuya resistencia será un poco inferior a la máxima que se obtiene templando a más alta temperatura.

Si se utiliza este tratamiento para aceros de grano grueso, la periferia quedará con buenas características, pero el corazón quedará bastante frágil por no haber sido regenerado. Con este tratamiento hay poco peligro de deformaciones.

A este tratamiento se le ha dado en los últimos años - gran importancia, empleándose hornos de difusión a temperaturas ligeramente superiores a  $A_{c1}$ . desde cuya temperatura se templan las piezas. En estos hornos debe emplearse atmósfera controlada para evitar la descarburación de la capa cementada.

3.- Cementación enfriamiento lento, temple a temperatura ligeramente superior a  $A_{c3}$  y revenido final. Con este tratamiento se obtiene la máxima resistencia en el núcleo. La tenacidad del corazón será buena, pues aunque haya crecido el grano - durante la cementación, se afinará por haber sido calentado el acero para el temple a temperatura ligeramente superior a  $A_{c3}$ . En este tratamiento hay peligro de que la periferia quede con grano grosero y sea frágil, porque ha sido templada desde muy alta temperatura. La dureza de la capa cementada puede ser un poco baja por quedar algo de austenita residual sin transformar.

Este es el tratamiento que debe emplearse con los aceros de media aleación y grano fino, siempre que se quiera conseguir la máxima resistencia en el corazón, como ocurre en algunas piezas empleadas en la industria aeronáutica, de automoviles, etc.

4.- Cementación, enfriamiento, temple a temperatura ligeramente superior a  $A_{c3}$ , segundo temple a temperatura ligera-

mente superior a Acl y revenido final. Conviene emplear este tratamiento con los aceros al carbono y de media aleación y, en general, con todos los de grano grueso, en los que durante la cementación crece mucho el grano.

Hasta hace poco tiempo era el tratamiento más utilizado para piezas de responsabilidad, pero hoy, al poderse fabricar aceros de grano fino, se emplea en menos ocasiones.

Empleándolo, la periferia quedará dura y tenaz, y el corazón, que con el segundo temple ha recibido un temple imperfecto, quedará con una resistencia ligeramente inferior a la máxima y muy buena tenacidad.

Este tratamiento se suele utilizar todavía en algunos talleres, para aceros de alta aleación, en piezas de gran responsabilidad, cuando se teme que la cementación haya hecho crecer al grano del acero y se quiere utilizar un tratamiento que asegure en el corazón la máxima tenacidad.

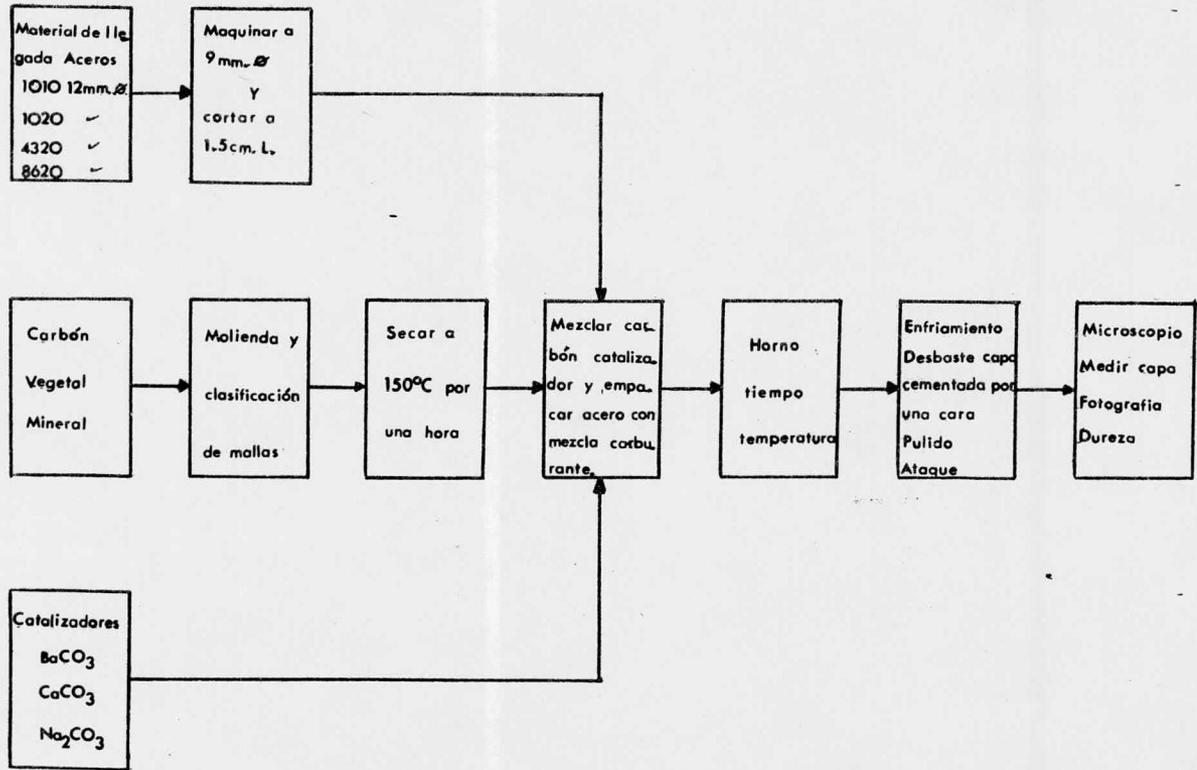
5.- Austempering y Martempering. Cuando se quiere reducir al mínimo las deformaciones de las piezas cementadas, el temple se hace enfriando en sales fundidas en lugar de agua o aceite.

Las durezas que se obtienen en la periferia dependen de muchos factores como son: composición, tamaño de las piezas,

temperatura del baño de sales, tiempo de permanencia en el mismo, etc.

C A P I T U L O      V

R E S U L T A D O S   Y   C O N C L U S I O N E S



## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Las pruebas de cementación fueron efectuadas en 4 tipos - de acero que son los siguientes:

Acero	Análisis Químico							
	C.	Mn.	Si.	S.	P.	Cr.	Ni.	Mo.
1010	0.18	0.40	0.25	0.04	0.04	-	-	-
1020	0.23	0.65	0.23	0.04	0.04	-	-	-
4320	0.16	0.45	0.35	0.04	0.04	1.48	1.36	0.34
8620	0.24	0.80	0.26	0.04	0.04	0.59	0.55	0.25

Viendo las posibilidades del laboratorio, se procedió a - enumerar las variables con las cuales fuera posible trabajar y se optó por las siguientes:

- a) Tiempo
- b) Temperatura
- c) Catalizador y porcentaje de este.
- d) Tamaño de partícula del carbón
- c) Rebaba ó limaduras de acero

a) Tiempo.- Se trabajó en un rango de tiempo de 1 a 9 horas y se encontró en este intervalo que la capa cementada es una fun-- ción del tiempo y la fórmula simplificada que nos da la linealidad de la curva que toman los resultados es la siguiente:  $x=k\sqrt{t}$  donde  $x$  es la longitud de capa cementada,  $t$  el tiempo en horas y  $k$  una -- constante que toma los siguientes valores para las temperaturas que

se indican. La gráfica (1) nos muestra los resultados obtenidos prácticamente.

Temperatura °C	825	875	900	925
Constante k	0.29	0.34	0.41	0.52

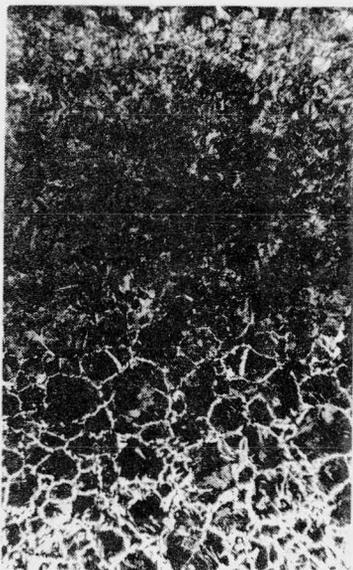


Foto 1

Acero 1020 temperatura 925°C  
Tiempo en el horno 5 Hrs. 50X  
BaCC<sub>2</sub> 20% ataque Nital 5%

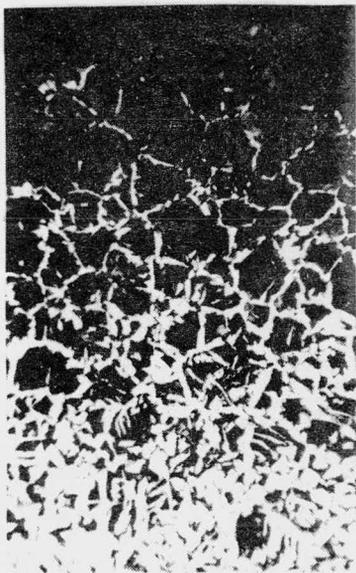
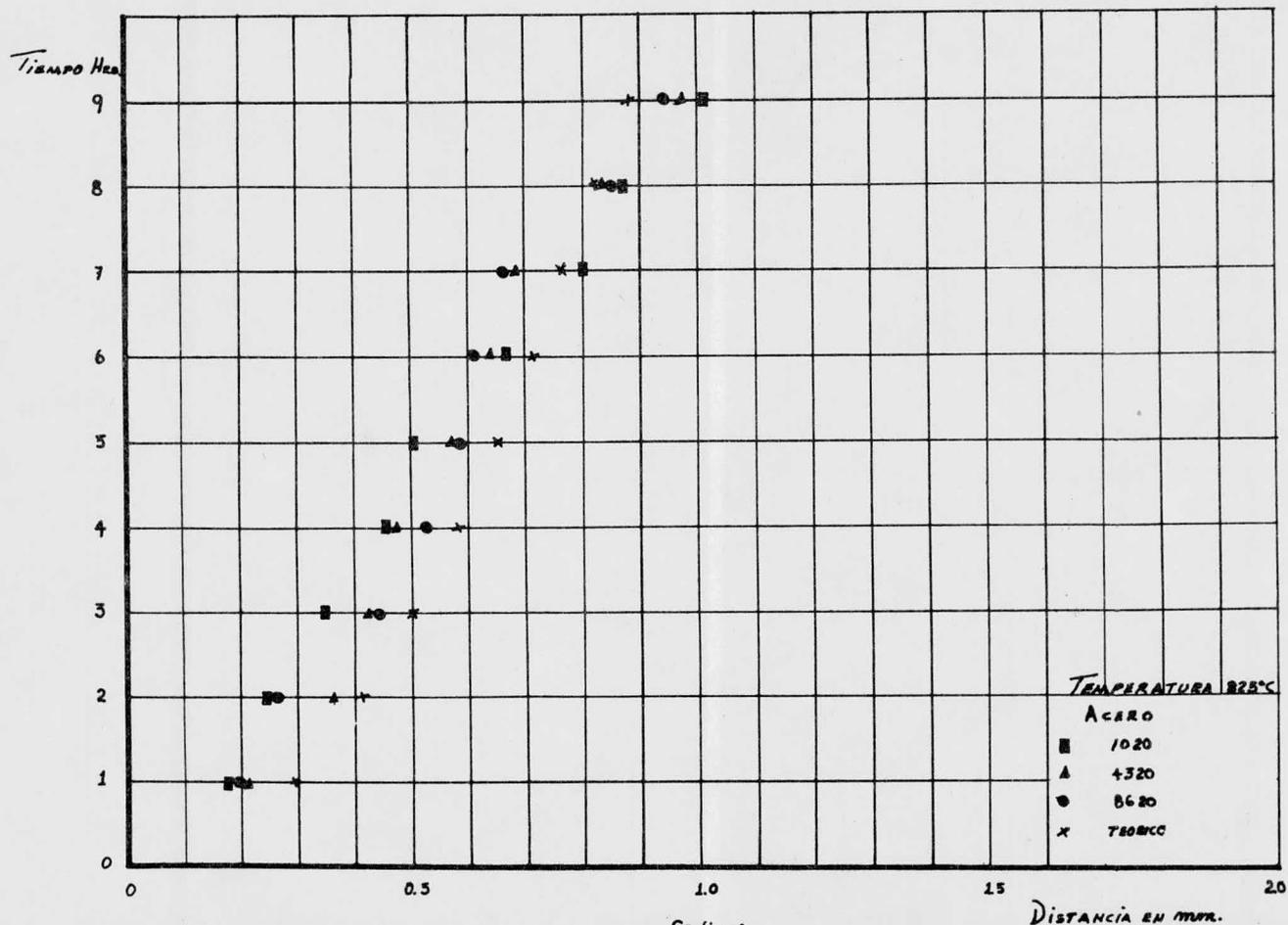


Foto 2

Acero 1020 temperatura 925°C  
Tiempo en el horno 1 Hra. 60X  
BaCC<sub>2</sub> 20% ataque Nital 5%



b). Temperatura.- Las temperaturas con las que se trabajó fueron 725, 825 y 925°C, dejandose fuera la de 725°C, pues las - capas logradas en esos intervalor de tiempo fueron muy pequeñas, por tal motivo se siguió únicamente con 825° y 925°C, longrando-se diferencia en la capa cementada, de acuerdo a la temperatura y tiempo de permanencia empleados, como se muestra en la gráfica (2). La temperatura nos mostró un aumento de aproximadamente 40% en la profundidad de capa en los tiempos de 1 a 9 horas respecti vamente de 825° a 925°. Se llegó a la conclusión de que a medida que se aumenta la temperatura, se logra una mayor rapidez en la profundidad de capa cementada, pero no debe ser demasiada alta - la temperatura, pues nos ocasionaría un aumento en el tamaño de grano del material que estemos tratando, la cual nos produciría un material con alta fragilidad.

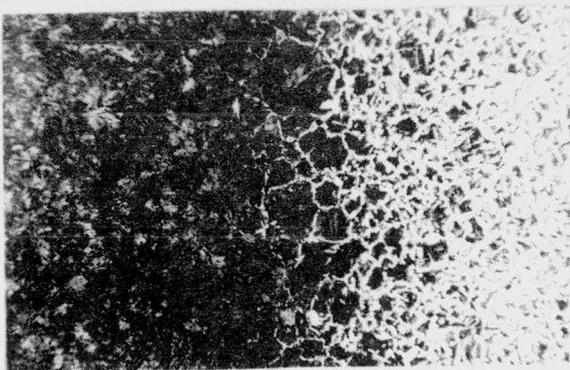


Foto 3

Acero 1020 temperatura 925°C  
tiempo en el horno 4 Hrs. 50X  
BaCO<sub>3</sub> 20% ataque Nital 5%.

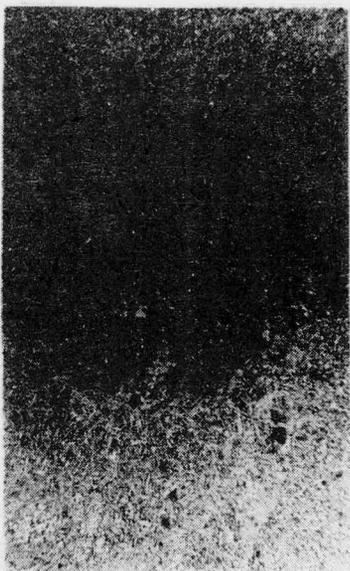


Foto 4  
Acero 8620 Temp. 925°C 4 Hr.  
10% BaCO<sub>3</sub> 50X ataque Nital 5%

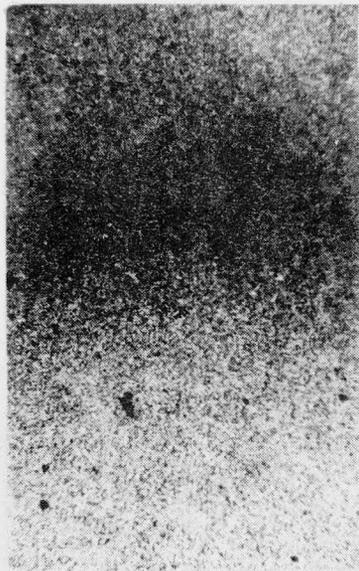


Foto 5  
Acero 8620 Temp. 925°C 4 Hr.  
30% BaCO<sub>3</sub> 50X ataque Nital 5

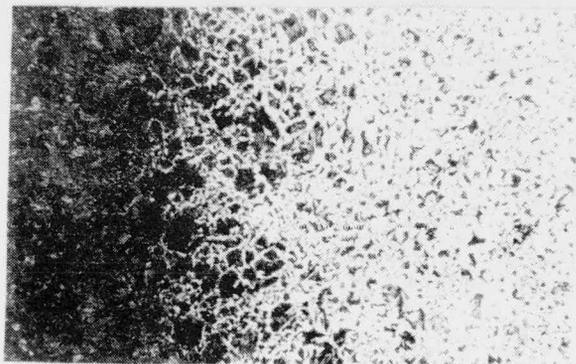


Foto 6  
Acero 1010 Temp 925°C 4 Hr.  
20% BaCO<sub>3</sub> 50X ataque Nital 5%

c) Catalizadores.- Los catalizadores usados fueron: carbonato de bario, carbonato de calcio y carbonato de sodio. Los cuales fueron probados en cantidades de 10, 20, 30 y 40% en peso del total de la mezcla cementante y los resultados obtenidos con los anteriores porcentajes de carbonato de bario, son:

Tiempo	Teórico	10%	20%	30%	30%
4 Hrs.	1.04 mm.	1.03 mm.	0.99 mm.	1.03 mm.	1.01 mm.
5 "	1.16 "	1.14 "	1.14 "	1.15 "	1.15 "

Debido a la cuestión de costos, es más recomendable -- usar la mezcla con 20% de carbonato de bario. Esta mezcla puede ser usada regenerandose y empleandose de 3 a 5 partes de la usada por una de la nueva, por un termino de hasta 10 veces, sin - sufrir variación en la profundidad de capa deseada y la mezcla con 10% de acelerador, solamente puede ser usada una sola vez y a la siguiente muestra efectos de disminución en la profundidad de capa. Las fotos (4) y (5) nos muestran acero 8620 cementado con diferentes porcentos de acelerador en la mezcla carburizante.

Habiéndose obtenido los mejores resultados en las mezclas con 20% de carbonato de bario, se procedió a efectuar las mismas pruebas, sólomente que se cambió los aceleradores a sodio y calcio, con un 20% en peso de estos en la mezcla carburizantes y en probetas con 4 y 5 horas respectivamente de permanencia en el horno y a una temperatura de 925°C, las capas logradas fueron las siguientes:

Tiempo	Teórico	BaCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>
4 Hrs.	1.04 mm	0.99 mm	1.26 mm	1.01 mm
5 "	1.16 "	1.14 "	1.77 "	1.11 "

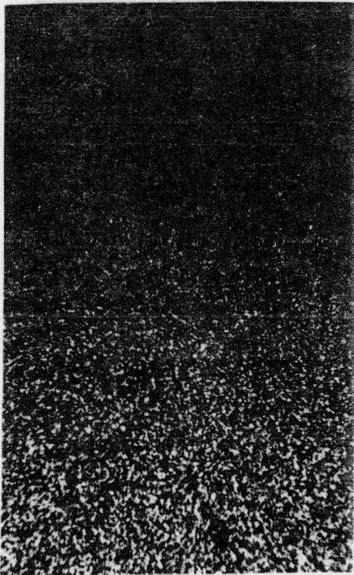


Foto 7

Acero 8620 Temp. 925°C 4 Hr.  
en el horno con 20% CaCO<sub>3</sub>  
36X ataque Nital 5%



Foto 8

Acero 8620 Temp. 925°C 4 Hr.  
en el horno con 20% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
36X ataque Nital 5%

El  $\text{CaCO}_3$  como activador nos presenta una disminución en la dureza obtenida después de temple, pues mientras que con  $\text{BaCO}_3$  en acero 8620 templado en aceite obtenemos  $63.5^\circ\text{Rc.}$ , con  $\text{CaCO}_3$  en el mismo material y con igual tratamiento, obtenemos  $60^\circ\text{Rc.}$

El  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  presenta en un acero 8620 templado en aceite una dureza de  $61.5^\circ\text{Rc.}$  Este acelerador se supone que no es usado industrialmente ó con mucha frecuencia, debido a que presenta:

- 1.- La capa superficial (dura) presenta una disminución en la concentración de carbono.
- 2.- La zona de transición casi no existe, en su lugar encontramos una zona con un alto contenido en carbno, lo que nos puede ocasionar en las piezas tratadas defectos como grietas o desconchamiento.

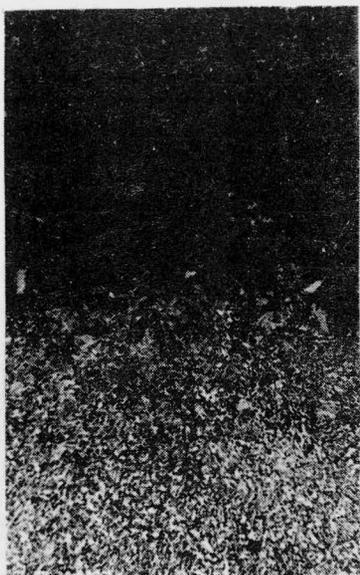


Foto 9  
 Acero 8620 Temp. 925°C 4 Hr.  
 en el horno 20% BaCO<sub>3</sub> 36X  
 ataque Nital 5%



Foto 10  
 Acero 4320 Temp. 925°C 5 Hr.  
 en el horno 20% BaCO<sub>3</sub> 60X  
 ataque Nital 5%

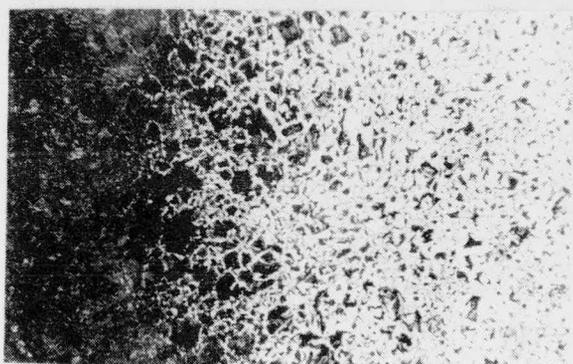
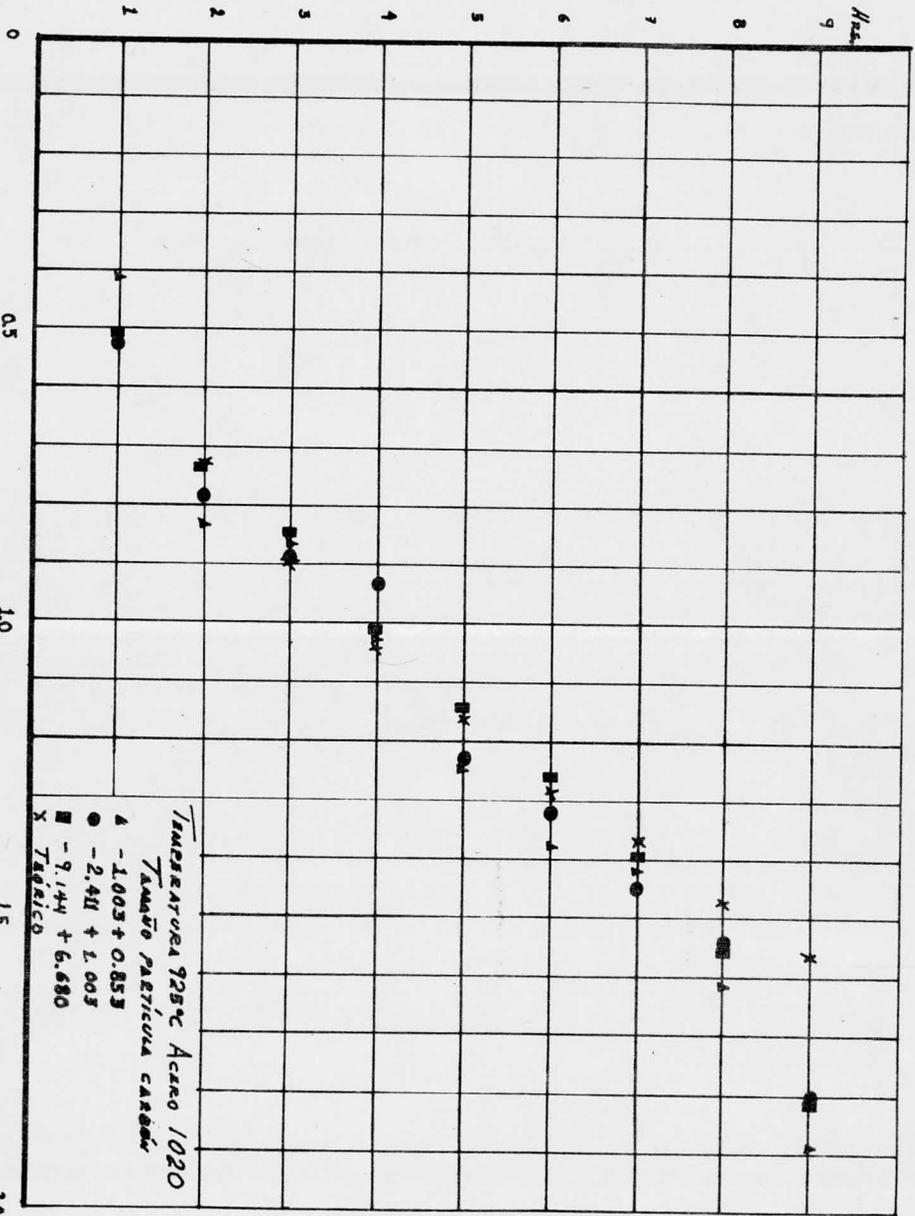


Foto 11  
 Acero 1010 Temp. 825°C 4 Hr.  
 en el horno con 20% BaCO<sub>3</sub> -  
 50X, ataque Nital 5%

d) Tamaño de partícula.- El tamaño de partícula de  $-9.144$  mm a  $+0.853$  mm. empleado en estas mezclas carburizantes, para piezas pequeñas que son las que pueden cementarse en estos hornos empleados para este trabajo, presentó las ligeras diferencias que se observan en los resultados y gráfica (2) de donde se concluye que la diferencia en tamaño de partícula no influye notoriamente en la obtención de capa cementada, Resultados obtenidos en acero 1020 a  $925^{\circ}\text{C}$  con 3 diferentes tamaños de partícula de carbón como mezcla carburizante.

Tiempo	Teórico	$-9.144$ mm <u><math>+6.680</math> mm</u>	$-2.411$ mm <u><math>+1.003</math> mm</u>	$-1.003$ mm <u><math>+0.853</math> mm</u>
1 Hra.	0.52 mm.	0.54 mm.	0.52 mm.	0.41 mm
2 "	0.735 "	0.73 "	0.78 "	0.84 "
3 "	0.90 "	0.87 "	0.88 "	0.86 "
4 "	1.04 "	1.02 "	0.93 "	1.23 "
5 "	1.16 "	1.14 "	1.23 "	1.25 "
6 "	1.27 "	1.33 "	1.32 "	1.38 "
7 "	1.37 "	1.39 "	1.45 "	1.42 "
8 "	1.47 "	1.54 "	1.54 "	1.62 "
9 "	1.56 "	1.83 "	1.80 "	1.89 "

Tiempo en Horas



Gráfica 2

Distancia en mm.

e) Rebaba ó limaduras de acero.- Tratando de disminuir el costo del proceso de cementación, se usó la mezcla carburante con determinados porcentos de rebaba de acero 1018, obteniendose en un tiempo de 2 hrs., a 925°C en acero 8620 y usando 20% de BaCO<sub>3</sub> como activador, los siguientes resultados.

% Rebaba	10%	20%	30%	100%	300%
Profundidad					
de capa	0.780 mm	0.785 mm	0.793 mm	0.762	0.746

La rebaba fue agregada a la mezcla cementante con objeto de que hubiera en la mezcla una mayor transferencia de calor, y poder lograr una disminución en el costo, por medio de la energía empleada, pero los resultados nos demuestran, en cuanto a profundidad de capa que el aumento que se alcanza es mínimo, además, pasando del -- 30% de rebaba, la capa cementada ya no es uniforme, sino que presenta a medida que aumentamos el contenido de rebaba, una mayor cantidad de lagunas de ferrita y disminución mínima en la profundidad de capa.

f) Humedad.- El carbón usado en los procesos de cementación, es preciso que este completamente seco, pues la humedad actua como un buen descarburante y por consiguiente, la presencia de mezcla cementantes que no esten completamente secas, nos produzcan puntos blandos ó zonas descarburadas en la capa cementada, no lograndose -

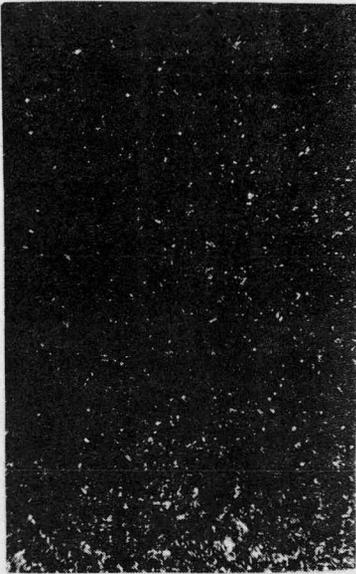


Foto 12  
Acero 8620 Temp. 925°C 5 Hr.  
en el horno 40% BaCO<sub>3</sub> ataque  
Nital 5% 60X.

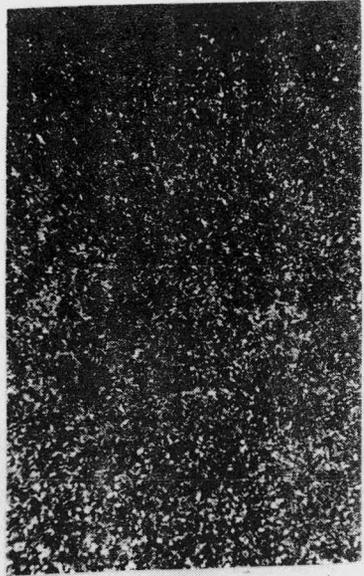


Foto 13  
Acero 8620 Temp. 925°C 5 Hr.  
en el horno 20% CaCO<sub>3</sub> ataque  
Nital 5% 60X.

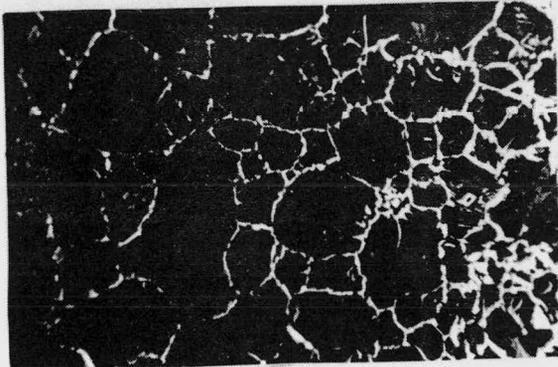


Foto 14  
Acero 1020 Temp. 975°C 3 Hrs.  
en el horno 20% BaCO<sub>3</sub> ataque  
Nital 5% 60X.

con esto el cometido de la carburización, que es el de una capa dura homogénea.

De lo visto en los incisos anteriores, se obtiene lo siguiente:

El carbono libre en la atmósfera del tanque entra en forma intersticial en el acero a tratar, debido a la diferencia de concentraciones y presiones parciales existentes entre la atmósfera del tanque y el acero a cementar. En las primeras horas de tratamiento el carbono tiene una mayor absorción en el acero, y a medida que el tiempo pasa, los intersticios van siendo ocupados por el carbono, el cual al mismo tiempo va formando una contención, reteniéndose a sí mismo, presentándonos una acumulación de este debido a la difusión en el acero. La acumulación va de mayor %C. en la parte superficial, sin exceder el límite de solubilidad del carbono en el acero, a la temperatura de trabajo, a menor %C. hacia la parte central de la pieza o núcleo.

La barrera formada por el mismo carbono y causante de la acumulación, nos provoca que la concentración del carbono en el tanque y en la parte superficial del acero tiendan a igualarse -- disminuyéndose la penetración del carbono en el acero, lo cual no nos permite obtener en la gráfica una perfecta linealidad.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Karl-Erik Thelning Steel and its Heat Treatment  
Bofors Handbook
- 2.- American Society for Metals Carburizing and Carbonitriding
- 3.- José Apraiz Barreiro Tratamiento Térmico de los Aceros, Editorial Dossat.
- 4.- José Apraiz Barreiro Aceros Especiales, Editorial - Dossat.
- 5.- Robert E. Reed Hill Principios de Metalurgia Física. Editorial Continental.
- 6.- Albert G. Guy Metalurgia Física para Ingenieros. Fondo Educativo Interamericano, S. A.
- 7.- Daniel Vassallo  
Susana Comas Introducción a la Metalurgia.

**TESIS**



**Tesis por computadora**

Medicina 25 Local 2  
Tel. 550-87-98

Frente a la Facultad de Medicina  
Ciudad Universitaria