

**CONTRIBUCIÓN A LA SIMULACIÓN
MATEMÁTICA DE LA ATMÓSFERA
REACTIVA EN EL PROCESO DE
NITRURACIÓN IÓNICA**

VÍCTOR MANUEL ROMERO MEDINA

Tesis enviada a la División de Estudios
de Posgrado de la Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional Autónoma de México
como requisito para obtener el Grado de
Maestro en Ingeniería

México, Distrito Federal
Febrero, 1994.



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.

Dedicatoria

A ti, Mireya, compañera de toda mi vida, con todo mi amor por el apoyo y comprensión que me proporcionaste durante todo este tiempo, y a quien debo mi máximo reconocimiento;

A ti, Víctor Manuel, que representas uno de mis máximos orgullos, y a quien debo parte de este logro;

A ti, que estás por llegar, y que eres parte de toda la felicidad que se puede alcanzar en la vida.

Agradecimientos

Deseo hacer patente el más sincero agradecimiento a mis directores de tesis, los Drs. Armando Bravo Ortega y Joaquín Oseguera Peña por el gran apoyo sincero e incondicional que me brindaron durante el desarrollo de esta tesis. Al Dr. Joaquín Oseguera Peña como el director del proyecto, así como por todas sus ideas y soporte bibliográfico aportado, y de donde surgió la posibilidad de desarrollar esta tesis. Al Dr. Armando Bravo Ortega por su respaldo total durante el desarrollo de la simulación numérica del modelo del reactor, y por su valioso apoyo en la parte teórica de la tesis.

También agradezco al Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Estado de México, por todas las facilidades proporcionadas en cuanto a instalaciones y equipo, para poder llevar a buen término este trabajo.

Por otro lado, agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme brindado la oportunidad de adquirir los conocimientos que son la base medular de esta tesis, y que representan un pilar importante de mi desarrollo profesional.

Finalmente, deseo reconocer el apoyo y amistad sincera de todas aquellas personas, que de una u otra forma fueron parte de esta época. A todos ellos, muchas gracias.

RESUMEN

CONTRIBUCIÓN A LA SIMULACIÓN MATEMÁTICA DE LA ATMÓSFERA REACTIVA EN EL PROCESO DE NITRURACIÓN IÓNICA

VÍCTOR MANUEL ROMERO MEDINA

Maestro en Ingeniería, Febrero de 1994
Universidad Nacional Autónoma de México
Dirigida por los Drs. Armando Bravo Ortega
y Joaquín Oseguera Peña

El Programa de Investigación de Materiales del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Estado de México, estableció un proyecto cuyo objetivo fundamental era evaluar, tanto teórica como experimentalmente, los principios físico-químicos que rigen el proceso de nitruración iónica, con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas del acero, como son: dureza superficial, resistencia al desgaste, a la fatiga y a la corrosión, con el fin de establecer las bases necesarias para su aplicación industrial.

Para este fin, en la presente tesis se describen los principios físicos presentes en la atmósfera reactiva, cuando las moléculas de nitrógeno en estado gaseoso interactúan con

el flujo de electrones generado por el campo eléctrico, principios que rigen el mecanismo de disociación de las moléculas de nitrógeno para obtener su difusión sobre la matriz metálica, y así lograr el mejoramiento de sus propiedades mecánicas.

Al considerar la atmósfera reactiva como un fluido, se evalúa numéricamente el comportamiento de sus propiedades, tales como: campos de velocidad, temperatura y densidad, que participan de forma importante en la ecuación de conservación de las especies, siendo ésta una forma particular de la ecuación de conservación de la masa. Esta evaluación se efectúa para diferentes configuraciones geométricas reactor-muestra metálica, permitiéndonos determinar la configuración de operación adecuada, para obtener capas de nitruros más homogéneas sobre la superficie metálica.

Se presentan resultados numéricos sobre los coeficientes cinéticos de creación y aniquilación, que forman parte fundamental del término fuente de creación neta en la ecuación de conservación de las especies; asimismo, se aportan recomendaciones para calcular el efecto del campo eléctrico sobre la atmósfera reactiva y que son útiles para predecir la distribución de las fracciones másicas de las especies de nitrógeno generadas en el plasma.

Contenido

1	Introducción.	1
1.1	Antecedentes	1
1.2	Ventajas principales del proceso de nitruración asistido por plasma.	3
1.3	Motivación	6
1.4	Metodología	7
2	Reacciones físico-químicas de la atmósfera reactiva.	8
2.1	Descripción del reactor del laboratorio	9
2.2	Niveles de energía molecular	13
2.3	Tipos principales de colisiones inelásticas	14
2.4	Ecuación de conservación de las especies	19
3	Modelo teórico y simulación de la atmósfera reactiva.	27

3.1	Características de la atmósfera reactiva	28
3.2	Formulación matemática del modelo	33
3.3	Solución de las ecuaciones de transporte	34
3.4	Condiciones de frontera	37
4	Resultados y discusión.	40
4.1	Campo de velocidades	41
4.2	Campo de temperaturas	46
4.3	Campo de densidades	49
5	Conclusiones y recomendaciones.	56
A	Solución numérica de las ecuaciones acopladas.	59
A.1	Discretización del dominio de solución.	59
A.2	Definición del volumen de control.	63
A.3	Evaluación de la convergencia de la solución	65

Lista de Figuras

1.1	Diagrama de equilibrio del sistema Fe-N.	4
1.2	Relación del diagrama de equilibrio con el perfil de concentración-penetración del N_2	4
1.3	Micrografías de las capas de nitruros ϵ , γ' y de difusión de nitrógeno en la superficie de la muestra.	5
2.1	El reactor del laboratorio	10
2.2	Esquematación del reactor	10
2.3	Relación voltaje-corriente en la descarga luminiscente.	11
2.4	Regiones características en la descarga luminiscente.	12
2.5	Diagrama de energía potencial de la molécula de N_2	15
2.6	Secciones eficaces, $\sigma(\epsilon)$ para las reacciones $0 \rightarrow v = 1, \dots, 4$	23
2.7	Coefficientes de reacción para las reacciones $0 \rightarrow v = 1, \dots, 4$. Arriba: Marchand, abajo: Ec.(2.21).	25

2.8	Coefficientes de reacción para las reacciones $v = 1, \dots, 4 \rightarrow 0$. Arriba: Marchand, abajo: Ec. (2.24).	26
3.1	Variación de la viscosidad dinámica en función de la temperatura.	31
3.2	Comportamiento del Re en función del gasto Q_0	31
4.1	Campo de velocidades. Muestra al 50%H y 50%R.	43
4.2	Campo de velocidades. a) Muestra al 50%H y 20%R, b) Muestra al 50%H y 75%R.	44
4.3	Campo de velocidades. a) Muestra al 75%H y 20%R, b) Muestra al 75%H y 75%R; c) Muestra al 25%H y 20%R, d) Muestra al 25%H y 75%R.	45
4.4	Campo de velocidades con la muestra de 4 cm de espesor. a) Muestra al 50%H y 20%R, b) muestra al 50%H y 75%R.	47
4.5	Campo de velocidades con la presión de operación a 100 Pa.	48
4.6	Campo de temperaturas dentro del reactor con la muestra al 50%H del reactor y radio de: a) 20%R; b) 75%R del reactor.	50
4.7	Campo de temperaturas dentro del reactor con las siguientes dimensiones de la muestra: a) 75%H y 20%R; b) 75%H y 75%R; c) 25%H y 20%R y d) 25%H y 75%R.	51
4.8	Campo de temperaturas con una presión de operación de 100 Pa.	52
4.9	Campo de densidades dentro del reactor con la muestra al 50%H y 50%R del reactor.	54

4.10	Campo de densidades con una presión de operación de 100 Pa. Las muestras están al 50%H y 50%R con: a) 2 cm de espesor y b) 4 cm de espesor.	55
A.1	Dominio de solución para la simulación del flujo del reactor.	60
A.2	Proceso del barrido de los nodos de la malla para el cálculo de las propiedades del fluido.	64
A.3	Zonas de malla fina en el espacio de solución.	66
A.4	Definición del volumen de control para un espacio de solución bidimensional.	67
A.5	Representación esquemática de la malla desplazada para el cálculo del campo de velocidades.	68

Lista de Tablas

2.1	Procesos inelásticos en el nitrógeno molecular	17
3.1	Evaluación del Re variando Q_0 y p	39
3.2	Descripción de los términos de la ec. general para cada ec. de conservación. .	39

Capítulo 1

Introducción.

1.1 Antecedentes

El proceso de nitruración en fase plasma ha sido utilizado desde hace aproximadamente cincuenta y cinco años, época en la que se obtuvieron las primeras patentes de estos procesos, para mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones de hierro. Se aplica principalmente para obtener durezas superficiales elevadas, incrementar la resistencia al desgaste, mejorar la resistencia a la fatiga y a la corrosión de piezas metálicas, tratando de obtener así productos más económicos y de mejor calidad que los obtenidos con los métodos convencionales (baños en sales, descomposición de gases a altas temperaturas).

En la práctica, existen restricciones de tipo técnico, económico o ambientales que limitan el aprovechamiento adecuado de ciertos métodos convencionales de procesamiento termoquímico; y debido a ello, ha habido un creciente interés de parte de las industrias de todo el mundo por la aplicación del proceso termoquímico mediante plasma, especialmente para la nitruración; aunque más recientemente existe el interés por la carburización, carbonitruración y borización, así como su aplicación en materiales no ferrosos como el titanio [1].

De estos procesos, el de nitruración por plasma es el más antiguo, y por lo tanto, el mejor conocido. Se utiliza ampliamente a escala industrial, y su madurez comercial se puede

ver reflejada por su aceptación en el sector automotriz. Esta aceptación a escala industrial se debe, por lo menos en parte, a su contribución en lo que respecta al control preciso del espesor y calidad de las capas superficiales de la pieza de trabajo, así como a la amplia gama de materiales que pueden ser tratados con este proceso.

Dentro de los procesos termoquímicos mediante plasmas, el de mayor interés es el generado mediante una descarga eléctrica de corriente directa, conocido como *descarga luminiscente*. Este plasma se puede producir aplicando una diferencia de potencial de algunos cientos de Volts con densidades de corriente del orden de 100 A/m^2 entre dos electrodos que se encuentran dentro de un gas a muy baja presión (del orden de algunos cientos de milibares).

El procedimiento usual es colocar la pieza de trabajo dentro de un contenedor o cámara sellada, de pared doble y enfriada por agua, de la que se extrae el aire y se introduce un gas nitrogenado (por ejemplo, amonía o nitrógeno puro) a muy baja presión (no mayor a 1 kPa). A continuación se aplica una diferencia de potencial del orden de varios cientos de Volts de CD entre las paredes del contenedor (que se encuentran a tierra) y la matriz metálica a ser nitrurada, que se encuentra soportada sobre una barra aislada colocada dentro del reactor.

Al inicio se puede introducir gas hidrógeno con la finalidad de limpiar de impurezas la superficie metálica de la pieza de trabajo mediante el impacto de las moléculas de hidrógeno sobre la superficie, y al mismo tiempo, producir el calentamiento de la superficie hasta alcanzar la temperatura de nitruración, normalmente cercana e inferior a la temperatura de transformación eutectoide del sistema Fe-N, la cual se puede observar en la Fig. 1.1. Posteriormente se introduce el flujo de gas nitrogenado.

Con la diferencia de potencial se genera un flujo de electrones que interactúan con las moléculas del gas produciendo la excitación y ionización de estas últimas, creando la descarga luminiscente y acelerando los iones positivos de nitrógeno hacia la matriz metálica. Asimismo, estas moléculas interactúan entre ellas mismas, de tal forma que algunas de ellas aumentan su grado de excitación, y al estar cerca de la matriz metálica, son adsorbidas por ésta, formando una capa de Fe_4N . También, se crea un gradiente de concentración que transporta a

los átomos de nitrógeno, difundiéndolos en la matriz metálica. Al finalizar el tratamiento, se deja de producir el plasma, y se deja enfriar lentamente a la pieza de trabajo dentro del contenedor y al vacío.

Cuando la pieza metálica es expuesta al proceso de nitruración, se obtienen capas de nitrógeno difundido que pueden alcanzar algunos cientos de micras, permitiendo la precipitación de nitruros que mejoran notablemente la resistencia a la fatiga. También se pueden obtener capas compactas de nitruros de hierro de algunas micras de espesor, lo que aumenta la resistencia al desgaste de las piezas metálicas (ver Fig. 1.2). En la Fig. 1.3 se muestran las capas de nitruros ϵ y γ' y la capa de difusión de nitrógeno.

Como podemos ver, este proceso es simple. La cámara de vacío es de un diseño sencillo; es simplemente un contenedor, no un horno, como el utilizado en los procesos convencionales. Por lo tanto, los costos de inversión y mantenimiento son bajos.

1.2 Ventajas principales del proceso de nitruración asistido por plasma.

En la actualidad existe mucha información respecto a las ventajas tanto técnicas como económicas del proceso termoquímico asistido por plasma.

A continuación hacemos algunos comentarios sobre lo que se considera como las ventajas principales de este proceso [1].

- a) **Tiempos de tratamiento reducidos.**- Esto se debe a una saturación más rápida de la superficie metálica debido a la mejor transferencia de masa a través del plasma.
- b) **Reducción en el consumo de energía.**- Esto se debe a que el proceso se efectúa en reactores cuyas paredes son enfriadas, además de que el tiempo de tratamiento por plasma es inferior al de tratamientos convencionales, y sólo se calientan los elementos en la región del cátodo; es decir, en la matriz metálica.

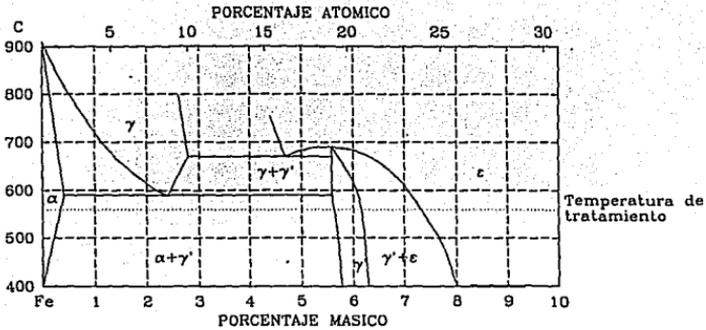


Figura 1.1: Diagrama de equilibrio del sistema Fe-N.

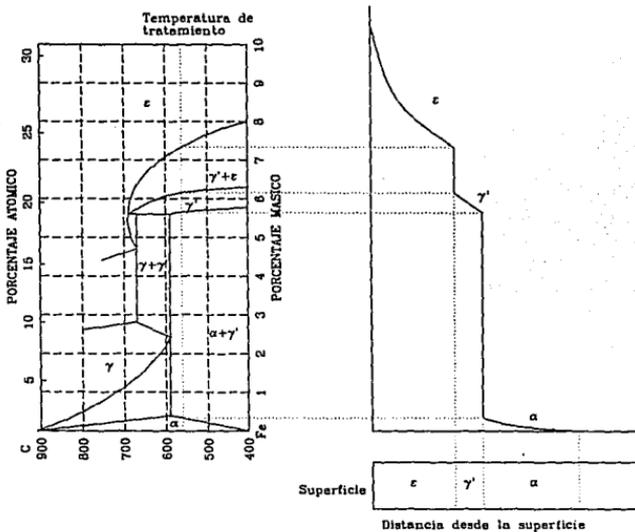


Figura 1.2: Relación del diagrama de equilibrio con el perfil de concentración-penetración del N₂.



Figura 1.3: Micrografía de las capas de nitruros ϵ , γ' y de difusión de nitrógeno en la superficie de la muestra.

- c) **Consumo reducido del gas de tratamiento.**- Se han reportado ahorros de hasta el 95%, comparados con el tratamiento gaseoso convencional; por ejemplo, para unidades de plasma a nivel industrial, las cantidades de gas utilizadas son del orden de algunas decenas de litros por hora.
- d) **No existen riesgos ambientales.**- Los tratamientos de nitruración, carburización y carburonitruración asistidos por plasma, no producen humos o desperdicios tóxicos; no existen riesgos de explosiones y no existe contaminación significativa por ruido.

1.3 Motivación

Por las razones expuestas anteriormente, el Programa de Investigación en Materiales del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Estado de México, ha establecido un proyecto cuyo objetivo principal es evaluar, tanto teórica como experimentalmente, los principios físicos y químicos que rigen el proceso de nitruración iónica, de forma que se puedan establecer las bases necesarias para su aplicación industrial.

El diagrama de equilibrio termodinámico Fe-N de la Fig. 1.1 muestra que es posible obtener una solución sólida del nitrógeno dentro del hierro α (0.4% de N a 863 K) y una solución sólida de nitrógeno dentro del hierro γ de los nitruros γ' y ϵ .

Por consiguiente, la presente tesis tiene como premisa fundamental, efectuar el análisis teórico, a través de la simulación numérica, del comportamiento del flujo de gas dentro del reactor y la determinación de sus propiedades.

Esta simulación comprende la descripción del comportamiento de la atmósfera reactiva con diferentes configuraciones de operación del reactor, cuyos resultados podrán ser utilizados posteriormente en el estudio de la transferencia de masa en la interfase plasma-superficie metálica, para describir la formación de nitruros en el sólido, así como en el estudio de la concentración de las diferentes especies de nitrógeno creadas en la fase gaseosa dentro del volumen del reactor.

1.4 Metodología

En el Capítulo 2 se describe el reactor del laboratorio, cuyas características físicas y condiciones de operación son tomadas como base para efectuar la simulación de la atmósfera reactiva. También se describe en forma breve el principio de la descarga luminiscente y sus características principales.

A continuación, se describen los principios físicos que intervienen en la fase gaseosa para la generación del plasma (colisiones inelásticas entre los electrones y las moléculas de nitrógeno) y que son el mecanismo fundamental para obtener el nitrógeno atómico, que posteriormente se difunde en la matriz metálica formando las capas de nitruros.

Este mecanismo de difusión está regido por la ecuación de conservación de las especies, que es una forma particular de la ecuación de conservación de la masa del sistema y que está acoplada a las otras ecuaciones de conservación: la de cantidad de movimiento, la de energía y una ecuación de estado; de forma tal que se posee un sistema autoconsistente de ecuaciones que en principio describen de forma completa y cerrada a nuestro proceso.

En el Capítulo 3 se describen las características de la atmósfera reactiva y se resuelven, mediante el programa de simulación comercial FLUENT, las ecuaciones de conservación que proporcionan los campos de velocidad, temperatura y densidad que se requieren para la solución de la ecuación de conservación de las especies.

En el Capítulo 4 se discuten los resultados obtenidos sobre la simulación de la atmósfera reactiva, y finalmente, en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones de esta tesis y las perspectivas de aplicación de los resultados obtenidos, en la determinación de la transferencia de masa en la interfase plasma-sólido.

Capítulo 2

Reacciones físico-químicas de la atmósfera reactiva.

El proceso de nitruración iónica de los aceros se efectúa mediante la transferencia de masa al sólido (o muestra), la que depende de la actividad del nitrógeno en la interfase metal-atmósfera, correspondiente al equilibrio termodinámico entre el gas y el sólido. Esta actividad depende de la temperatura y de la concentración de especies de nitrógeno neutras y/o ionizadas, excitadas electrónica, vibracional y rotacionalmente.

En el proceso de nitruración, la fase plasma se logra creando una descarga luminiscente dentro del reactor, fenómeno que se describe en la Sección 2.1. En la Sección 2.2, se describen los niveles de energía molecular del nitrógeno, que involucran los diferentes tipos de excitación molecular, y que están relacionados con los tipos de colisiones que intervienen en el proceso, como se discute en la Sección 2.3.

Posteriormente, en la Sección 2.4 se discute la ecuación de conservación de las especies, cuya solución permite determinar la concentración de las especies activas del reactor.

2.1 Descripción del reactor del laboratorio

El reactor del laboratorio empleado en los experimentos (Fig. 2.1) posee geometría cilíndrica y está esquematizado en la Fig. 2.2. Su funcionamiento se puede plantear como sigue: se establece una descarga eléctrica entre sus paredes (ánodo) y la pieza a nitrurar polarizada negativamente (cátodo). La atmósfera interior está constituida por nitrógeno en estado molecular [2].

Al aplicar la descarga eléctrica, se produce una corriente de electrones que son acelerados por el campo eléctrico, y para ciertos valores específicos de corriente y voltaje, y bajas presiones de gas (~ 300 Pa), se puede obtener la descarga luminiscente.

En la Fig. 2.3 se observa la variación que existe en la relación voltaje-corriente debido a los cambios de los parámetros de la fuente de voltaje, manteniéndose constante este último a lo largo de todo el tubo, mientras que la corriente varía en algunos órdenes de magnitud [2]. Sin embargo, si la corriente excede un cierto valor, el voltaje se incrementa.

La descarga luminiscente cuenta con regiones características (ver Fig. 2.4), a las que se les han dado nombres particulares.

Dé acuerdo con la Fig. 2.4a, empezando por el cátodo y rodeando a éste, se observa una pequeña área oscura denominada *espacio oscuro de Aston*; a continuación se tienen las capas de *luminiscencia del cátodo*, *luminiscencia negativa*, *espacio oscuro de Faraday*, *columna positiva* y la *región del ánodo*.

En la Fig. 2.4b se muestra la variación de la intensidad de la luz emitida, y se puede notar que la intensidad en las regiones oscuras no desaparece. En la Fig. 2.4c se puede observar que el potencial V no varía linealmente con la distancia desde el cátodo hacia el ánodo, sino que crece del cátodo al ánodo debido a la presencia de cargas espaciales de ambas polaridades. En la Fig. 2.4d se observa que el campo eléctrico es grande cerca del cátodo. Desde el cátodo hacia la salida del flujo negativo existe una excesiva carga espacial positiva, la que se considera para el crecimiento del potencial, como se ve en la Fig. 2.4c. La Fig. 2.4e

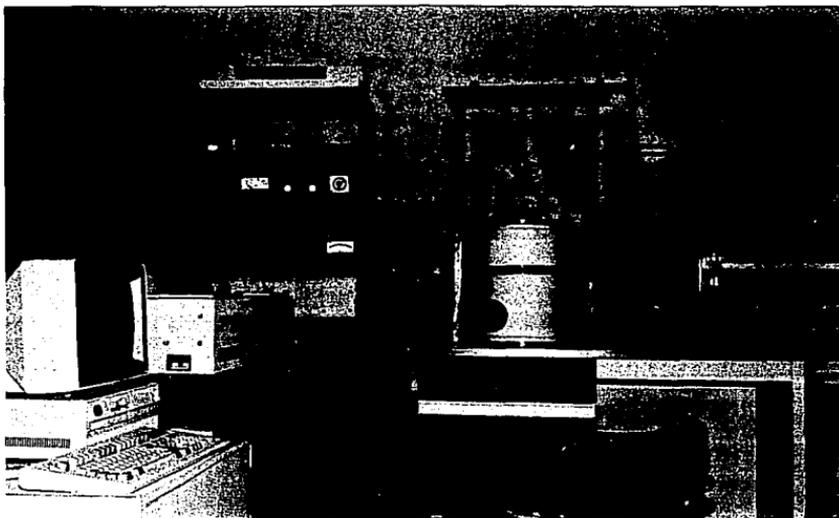


Figura 2.1: El reactor del laboratorio

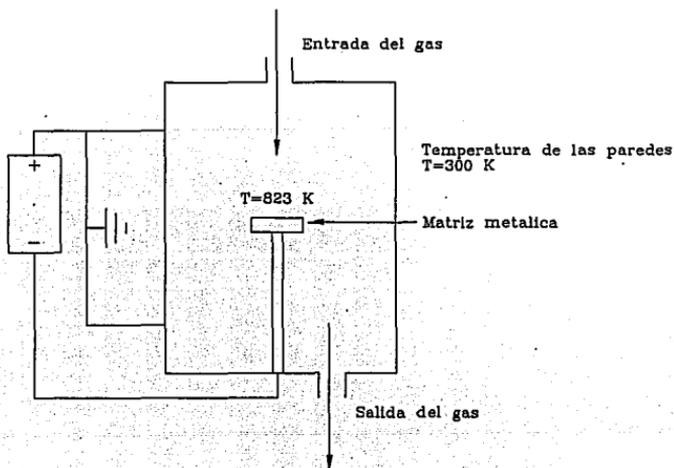


Figura 2.2: Esquematzación del reactor

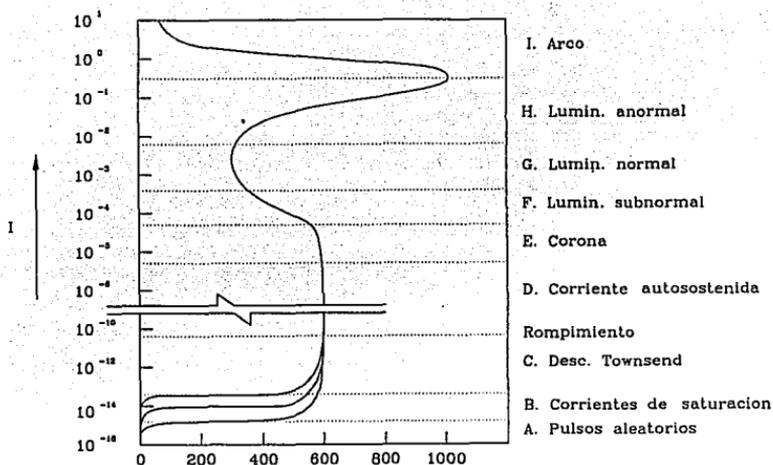


Figura 2.3: Relación voltaje-corriente en la descarga luminiscente.

presenta la distribución de cargas espaciales, positivas y negativas, a lo largo del tubo. En la Fig. 2.4f se muestra que de las densidades de corriente, j^+ y j^- , la corriente de iones positivos prevalece sólo en la región del cátodo, mientras que la corriente de electrones es elevada en las otras regiones.

Al aplicar la descarga eléctrica entre las paredes del reactor y la pieza a nitrurar, se produce un flujo de electrones que viajan del cátodo al ánodo. Estos electrones son acelerados por efecto del campo eléctrico, adquiriendo una energía cinética elevada antes de chocar con las moléculas de nitrógeno. De hecho, la zona en donde los electrones han adquirido su máxima energía es al final del espacio oscuro del cátodo. Al llegar a la frontera de la luminiscencia negativa, se producen colisiones inelásticas,¹ induciendo excitación y ionización de las moléculas de nitrógeno, lo que produce la desaceleración de los electrones, disminuyendo la brillantez de la luminiscencia negativa hasta que los electrones alcanzan el espacio oscuro

¹Como la presión del reactor es pequeña (300 Pa), la densidad también lo es, por lo que el libre camino medio (distancia promedio entre colisiones) es grande y la energía adquirida en cada colisión es importante. Para una presión del orden de 100 Pa, el libre camino medio de los electrones es del orden de 0.1mm, en el cual, un electrón adquiere una energía cinética del orden de 1-10 eV.

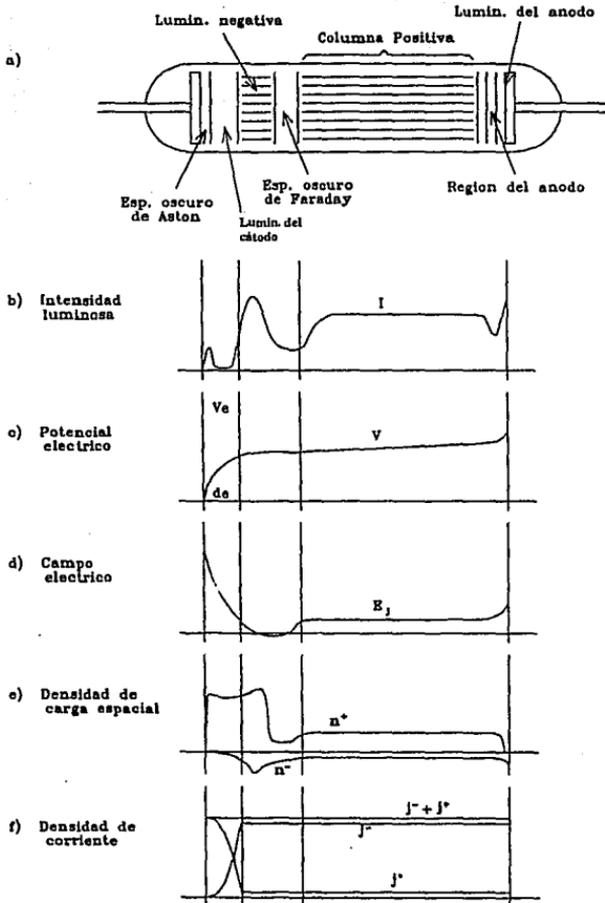


Figura 2.4: Regiones características en la descarga luminiscente.

de Faraday. Esta zona es menos brillante que la luminiscencia negativa debido a la baja energía de los electrones, y por tanto, en esta zona se generan pocos iones, exhibiendo una carga espacial negativa. Al salir del espacio oscuro de Faraday, los electrones entran a la columna positiva y son acelerados nuevamente, adquiriendo energía suficiente para producir ionización al chocar con las moléculas de nitrógeno. En esta zona el gas se encuentra ionizado conteniendo densidades iguales de partículas positivas y negativas.

Cuando ocurren colisiones entre electrones y moléculas de nitrógeno, se pueden presentar diferentes tipos de transferencia:

1. **Transferencia de cantidad de movimiento.**- Debido a la masa pequeña del electrón comparada con la molécula de nitrógeno, la velocidad de esta última prácticamente no es modificada.
2. **Transformación de energía cinética del electrón en energía potencial de la molécula de nitrógeno.**- La molécula puede ser ionizada, disociada o excitada.

2.2 Niveles de energía molecular

Las moléculas de nitrógeno, como todas las moléculas diatómicas, contienen grados de libertad adicionales de vibración y rotación, conocidos como grados o niveles de excitación, por lo que su energía interna, u_p , es la suma de tres términos:

$$u_p = E_e + E_v + E_r , \quad (2.1)$$

donde: E_e es la energía electrostática, E_v es la energía vibracional y E_r es la energía rotacional.

Esta energía interna puede ser modificada por las colisiones indicadas en la Sección 2.3, por lo que se pueden distinguir tres tipos de excitación:

- a) *La excitación electrónica*, que es un cambio de la configuración electrónica de la molécula.
- b) *La excitación vibracional*, relacionada con la vibración del enlace interatómico de la molécula de nitrógeno;
- c) *La excitación rotacional*, relacionada con la rotación de la molécula alrededor de un eje.

Estas energías de excitación están cuantizadas. El diagrama de la Fig. 2.5 representa los niveles energéticos de excitación de la molécula de N_2 en función de la distancia interatómica [3].

Las curvas de potencial de los estados electrónicos (referidos como X, A, B, C, ... a, a', b, b', ...) están separadas en niveles vibracionales. La diferencia energética entre niveles electrónicos consecutivos es del orden de algunos eV, para niveles vibracionales consecutivos es alrededor de 0.2 eV y para niveles rotacionales consecutivos es aún más pequeña, alrededor de 0.01 eV.

2.3 Tipos principales de colisiones inelásticas

Una colisión binaria puede representarse como:



donde A, B, A^*, B^* , especifican la naturaleza de las partículas y su estado de energía interna. En nuestro caso, estamos considerando colisiones inelásticas en las que interactúan electrones con moléculas de nitrógeno.

Los procesos inelásticos entre el electrón y la molécula de nitrógeno están dados en la

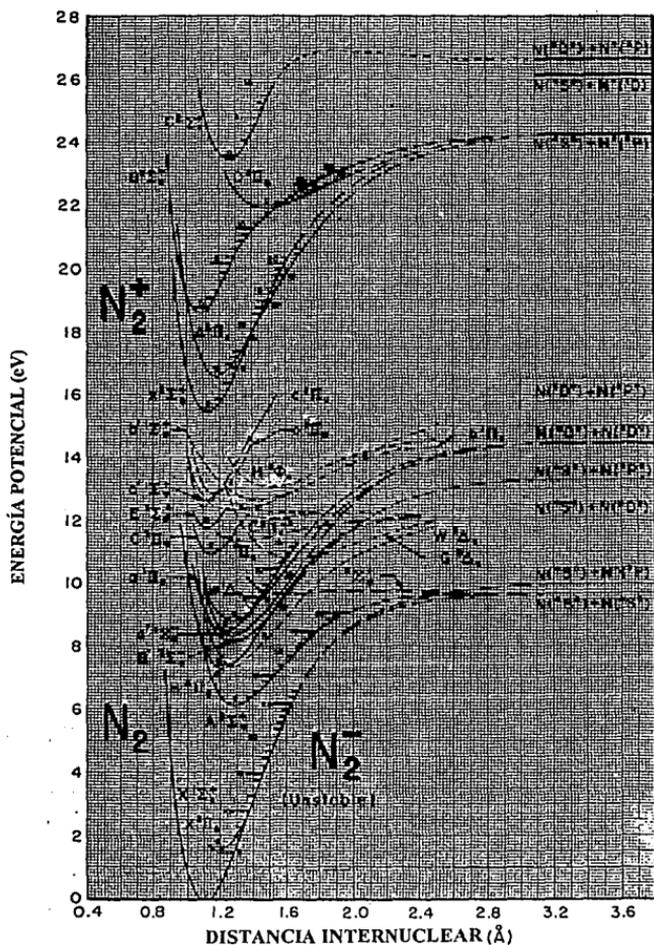
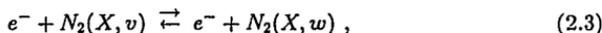


Figura 2.5: Diagrama de energía potencial de la molécula de N_2 .

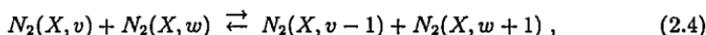
Para el nitrógeno vibracional $N_2(X, v > 0)$ los principales tipos de colisiones son los siguientes [5]:

- **Colisión electrón-vibración:** Estas colisiones dominan los niveles inferiores ($v = 0, \dots, 7$.)



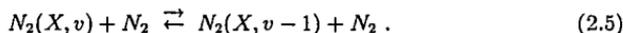
con $0 \leq v \leq 7$ y $v < w \leq 8$.

- **Colisión vibración-vibración (v-v):**



con $1 \leq v \leq 44$ y $0 \leq w \leq 45$; $v \neq w$.³

- **Colisión vibración-traslación (v-T):** En este tipo de colisiones, es posible que una molécula ceda parte de su energía a otra molécula e incremente su energía cinética, lo que se aprecia como calentamiento del gas.



- **Aniquilación del estado electrónico $A^3\Sigma_g^+$, denotado por A:** Las moléculas en el estado electrónico $N_2(A)$, por colisión entre ellas mismas, producen los siguientes dos casos:

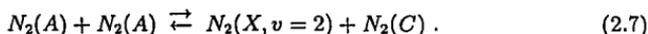
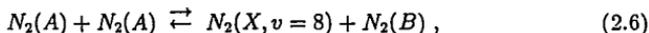
- a) El nitrógeno en el estado electrónico B_g^Π (denotado por B) y el estado electrónico X con un nivel de vibración $v = 8$, o bien
- b) El nitrógeno en el estado electrónico $C^3\Pi_u$ (denotado por C) y el nitrógeno en el estado electrónico X con un nivel de vibración $v = 2$:

²X representa el estado fundamental de la molécula de nitrógeno y v y w representan sus niveles de excitación vibracional (ver Fig. 2.5).

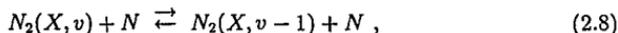
³El nivel $w = 45 + 1$ corresponde a la disociación de la molécula (ver Fig. 2.5).

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

Tabla 2.1: Procesos inelásticos en el nitrógeno molecular



• Colisión vibración-traslación (v-T) con el nitrógeno atómico:



con $v > 8$.

A estas colisiones se deben añadir todas las otras colisiones restantes para aniquilar o crear el estado electrónico fundamental $N_2(X, v=0)$.

Es evidente que el análisis completo del fenómeno es realmente complejo. Sin embargo, por las condiciones de nuestro experimento, podemos aplicar ciertas consideraciones que nos ayudan a simplificar este análisis.

Una de estas consideraciones es el tiempo de relajación⁴ de la reacción ($\tau_{\text{reacción}}$). Así, se tiene que los tiempos de relajación de las colisiones binarias descritas anteriormente se pueden comparar en la siguiente forma [8]:

⁴Cuando un sistema se encuentra fuera de equilibrio termodinámico, el tiempo que requiere para alcanzar dicho equilibrio es el tiempo de relajación.

$$\tau_{v-v} < \tau_{e-v} < \tau_{v-T}, \quad (2.9)$$

con:

$$\begin{cases} \tau_{v-v} = 5.5 \times 10^{-4} \text{ s} \\ \tau_{e-v} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ s} \\ \tau_{v-T} = 2.5 \times 10^2 \text{ s} \end{cases} \quad (2.10)$$

Estos valores corresponden a las siguientes condiciones:

Densidad de los electrones: $n_e = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$,

Temperatura del gas: $T_g = 500 \text{ K}$,

Presión del gas: $p = 660 \text{ Pa}$,

Campo eléctrico reducido: $E/N = 3 \times 10^{-16} \text{ Vcm}^2$.

Es conveniente notar que el tiempo promedio de estancia del gas dentro del reactor es del orden de $1.25 \times 10^{-1} \text{ s}$, siendo este tiempo inferior a τ_{v-T} , por lo que las colisiones $v - T$ pueden ser despreciadas.

Para tomar en cuenta las colisiones $v - v$, se deben determinar las densidades de los niveles superiores a 4 puesto que los productos del tipo $N_2(v < 5) * N_2(w > 4)$ intervienen durante los procesos de creación y aniquilación de partículas. Por tanto, estas colisiones sólo son importantes para los niveles elevados [7]. Además, las colisiones de aniquilación del estado electrónico A también pueden despreciarse en razón de que la densidad de las especies $N_2(A)$ es muy baja [7]. Por otra parte, la evidencia experimental muestra que las colisiones $v - T$ sobre el nitrógeno atómico no intervienen más que para los niveles $v \geq 8$ [8].

Finalmente, puesto que la densidad del nitrógeno atómico es menor que la densidad del nitrógeno fundamental, podemos despreciar las colisiones en las que interviene el primero.

Por consiguiente, el balance sobre el nitrógeno vibracional nos permite tener información cualitativa sobre las tasas de disociación de la molécula de N_2 .

2.4 Ecuación de conservación de las especies

Al generar el campo eléctrico entre las paredes del reactor y la pieza a nitrurar, los electrones son acelerados e incrementan significativamente su energía cinética antes de entrar en colisión con las moléculas de nitrógeno. Durante las colisiones, parte de la energía cinética de los electrones es transferida a las moléculas de nitrógeno como energía potencial (colisiones electrón-molécula), produciendo así especies excitadas electrónica, vibracional y rotacionalmente.

Las moléculas excitadas vibracionalmente, también entran en colisión entre ellas mismas, conduciendo a un aumento progresivo de la excitación, alcanzando ocasionalmente la disociación de la molécula de nitrógeno (nivel vibracional $v = 46$).

Por otro lado, el balance de materia de la especie N_v en el nivel vibracional v , se obtiene a partir de la ecuación de conservación de la masa [9]:

$$\nabla \cdot \rho(\omega_v \mathbf{V} - D_v \nabla \omega_v) = S_v, \quad (2.11)$$

siendo el primer término de la izquierda el de transporte por convección, el segundo el de transporte por difusión y el de la derecha el término fuente de creación neta, en donde ρ es la densidad del plasma, ω es la fracción másica de la especie N_v , D_v son los coeficientes de difusión molecular en el nivel vibracional v , \mathbf{V} es la velocidad del flujo, y S_v es el término fuente de creación neta (creación menos aniquilación). El término fuente involucra los diferentes tipos de colisiones que se pueden presentar, y está dado por la siguiente relación [9]:

$$S_v = n_e(k_{0,v} [N_2(X, v = 0)] - k_{v,0} [N_2(X, v)]), \quad (2.12)$$

donde: $k_{0,v}$ y $k_{v,0}$ son los coeficientes cinéticos de colisión dados en m^3s^{-1} , n_e es la densidad electrónica en m^{-3} , y $N_2(X, v)$ es la densidad de partículas de N_2 en el nivel vibracional v .

Debido a que el nitrógeno tiene 45 niveles vibracionales antes de llegar a la disociación (nivel vibracional 46), entonces tenemos 46 ecuaciones del término fuente a resolver. Estas se pueden resolver utilizando la función de distribución vibracional de Gordiets, con la que se pueden determinar las densidades de población de cada una de las 46 especies [10]. Entonces es suficiente con conocer las densidades de población de dos niveles subsecuentes (por ejemplo, v_0 y v_1), y con esta función obtener las densidades de población de las demás especies. Sin embargo, en la solución de la Ec. (2.11) para dos niveles de vibración, el término fuente requiere del conocimiento de las densidades de las otras especies, para las que se requiere resolver los correspondientes términos fuente, lo que complica el cálculo.

Para simplificar éste cálculo, se puede considerar que las especies más numerosas se encuentran en los primeros cuatro niveles ($v = 0, \dots, 4$), por lo que las demás especies pueden despreciarse [5]. Esto nos proporciona resultados muy cercanos a la realidad.⁵

Por lo tanto, para determinar estos términos fuente, sólo requerimos los coeficientes de reacción para estos primeros cuatro niveles. Debido a ello, y de acuerdo con la Sección 2.3, no necesitamos evaluar los términos $v - v$, ya que estos solamente tienen efecto importante en los niveles superiores ($v \geq 8$).

Por consiguiente, sólo necesitamos considerar la colisión electrónica sobre el estado fundamental:

$$e^- + N_2(X, v = 0) \rightleftharpoons e^- + N_2(X, v). \quad (2.13)$$

Así, la evaluación del término fuente se simplifica. Si expresamos a S_v en función de las fracciones másicas y de la densidad media del plasma, ρ , la que consideramos como la

⁵De acuerdo con Marchand [5], una incertidumbre del 10% sobre la aproximación de la suma de las fracciones másicas de los niveles $v = 0, \dots, 4$ (que debe ser igual a 1), proporciona una incertidumbre inferior al 10% sobre la temperatura de vibración, que tiene una función importante en la ecuación de Gordiets.

densidad media del nitrógeno molecular, obtenemos:

$$S_v = n_e \rho (k_{0,v} \omega_0 - k_{v,0} \omega_v) , \quad (2.14)$$

y con la ecuación del gas ideal se puede establecer la relación de la densidad con la presión y la temperatura del gas.

Por otra parte, los términos $k_{0,v}$ y $k_{v,0}$ en la Ec. (2.14) definen la tasa de producción de las especies $N_2(X, v)$ debidas a la reacción (2.13), siendo proporcionales a la velocidad de los electrones incidentes y están definidos por la siguiente relación [11]:

$$k_{ij} \equiv \langle \sigma_{ij} u_r \rangle = \frac{1}{n_1 n_2} \int_0^{\infty} \sigma_{ij} u_r f_1(w_1) f_2(w_2) dw_1 dw_2 , \quad (2.15)$$

donde σ_{ij} es la sección eficaz característica de la reacción $i \rightarrow j$, u_r es la velocidad relativa entre las partículas 1 y 2, f_1, f_2, w_1 y w_2 son respectivamente las funciones de distribución y las velocidades de las partículas 1 y 2, que en el presente caso corresponden a los electrones y a las moléculas de nitrógeno respectivamente.

La termodinámica estadística establece que para un gas en equilibrio termodinámico, la distribución de velocidades más probable es la distribución de Maxwell [12, 13]. Entonces, para simplificar el cálculo, consideraremos que f_1 y f_2 son de tipo maxwelliana, representándose como:

$$f_i(v_i) = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp[-m_i v_i^2 / 2kT] \quad i = 1, 2 . \quad (2.16)$$

La solución a la integral en (2.15) la podemos obtener realizando una transformación del sistema de referencia al centro de masa de una colisión binaria utilizando coordenadas esféricas. Para los coeficientes k_{0v} se tiene:

$$k_{0v} \equiv \langle \sigma_{0v} \mathbf{u} \rangle = \frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \left(\frac{2\pi kT}{m_1 + m_2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma_{0v} \mathbf{u} e^{\beta u^2} d^3 u, \quad (2.17)$$

$$= \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma_{0v} \mathbf{u} e^{\beta u^2} d^3 u, \quad (2.18)$$

donde $\beta = 1/kT_e$, k es la constante de Boltzmann, T_e es la temperatura de los electrones y $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ es la masa reducida del sistema, y como la masa de los electrones es mucho más pequeña que la de las moléculas de nitrógeno ($m_1 \ll m_2$), podemos considerar que $\mu \approx m_e$.

Para facilitar la integración, se efectúa un cambio de variable del espacio de velocidades al espacio de la energía cinética de los electrones:

$$k_{0v} = \left(\frac{8}{\pi m_e} \right)^{1/2} \beta^{3/2} \int_0^\infty \sigma_{0v} \epsilon e^{-\beta \epsilon} d\epsilon, \quad (2.19)$$

donde σ_{0v} es la sección eficaz de la reacción $0 \rightarrow v$.

Para efectuar la integración, es necesario introducir la sección eficaz, $\sigma_{0v}(\epsilon)$, en función de la energía de los electrones (ver Fig. 2.6) [14]. Notando el carácter resonante de la sección eficaz, se han subdividido las curvas en secciones que se comportan linealmente, como se puede apreciar en la Fig. 2.6. Entonces, cada sección puede representarse como:

$$\sigma_{0v}^{i+1} = \sigma_i + \frac{\sigma_{i+1} - \sigma_i}{\epsilon_{i+1} - \epsilon_i} (\epsilon - \epsilon_i); \quad \epsilon_i \leq \epsilon \leq \epsilon_{i+1}; \quad i = 0, \dots, n. \quad (2.20)$$

para cada sección de recta $i + 1$ en cada una de las reacciones $0 \rightarrow v$.

El intervalo de energía en el que las secciones eficaces son apreciables lo podemos definir con cierto grado de precisión según la Fig. 2.6, por lo que el intervalo de integración para

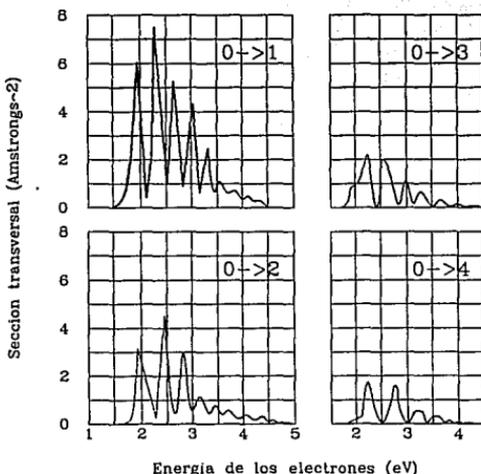


Figura 2.6: Secciones eficaces, $\sigma(\epsilon)$ para las reacciones $0 \rightarrow v = 1, \dots, 4$

cada reacción $0 \rightarrow v$ lo podemos considerar entre 1 eV y 5 eV (ver Fig. 2.6). Utilizando los valores experimentales reportados por Hazi [14], y al efectuar la integral, obtenemos la siguiente expresión para k_{0v} :

$$k_{0v} = \left(\frac{8}{\pi\mu}\right)^{1/2} \beta^{3/2} \sum_{i=0}^n \left\{ e^{-\beta\epsilon_i} \left[m_{i+1} \left(\frac{2}{\beta^3} + \frac{\epsilon_i}{\beta^2} \right) + \sigma_i \left(\frac{1}{\beta^2} + \frac{\epsilon_i}{\beta} \right) \right] - e^{-\beta\epsilon_{i+1}} \left[m_{i+1} \left(\frac{2}{\beta^3} + \frac{2\epsilon_{i+1} - \epsilon_i}{\beta^2} + \frac{\epsilon_{i+1}}{\beta} (\epsilon_{i+1} - \epsilon_i) \right) + \sigma_i \left(\frac{1}{\beta^2} + \frac{\epsilon_{i+1}}{\beta} \right) \right] \right\} \quad (2.21)$$

Para la reacción inversa, $v \rightarrow 0$, la expresión para k_{v0} se obtiene de forma semejante. Sin embargo, no existen datos experimentales para σ_{v0} . No obstante, σ_{v0} y σ_{0v} están relacionadas por el principio de microreversibilidad [7]:

$$\sigma_{v0} = \left(1 + \frac{E_{01}}{\epsilon}\right) \sigma_{0v}, \quad (2.22)$$

donde E_{01} es la diferencia de energía vibracional entre los niveles 0 y 1. De esta forma, el coeficiente cinético de reacción k_{v0} se puede expresar como:

$$k_{v0} = k_{0v} + E_{01} \left(\frac{8}{\pi m_e} \right)^{1/2} \beta^{3/2} \int_0^{\infty} \sigma_{0v} e^{-\beta \epsilon} d\epsilon, \quad (2.23)$$

de donde se puede observar que $k_{0v} < k_{v0}$, pues la integral es positiva.

Sustituyendo las relaciones de σ_{0v} y efectuando la integración, k_{v0} queda finalmente como:

$$k_{v0} = k_{0v} + E_{01} \left(\frac{8}{\pi m_e} \right)^{1/2} \beta^{3/2} \sum_{i=0}^{\infty} \left\{ e^{-\beta \epsilon_i} \left[\frac{m_{i+1}}{\beta^2} + \frac{\sigma_i}{\beta} \right] - e^{-\beta \epsilon_{i+1}} \left[m_{i+1} \left(\frac{1}{\beta^2} + \frac{\epsilon_{i+1} - \epsilon_i}{\beta} \right) + \frac{\sigma_i}{\beta} \right] \right\}, \quad (2.24)$$

donde m_{i+1} representa la pendiente en cada uno de los intervalos donde σ_{0v} fue linealizada. En las Figs. 2.7 y 2.8 se grafican los coeficientes de reacción k_{0v} y k_{v0} para $v = 1, \dots, 4$, donde se aprecia una gran coincidencia con los resultados presentados por Marchand [5].

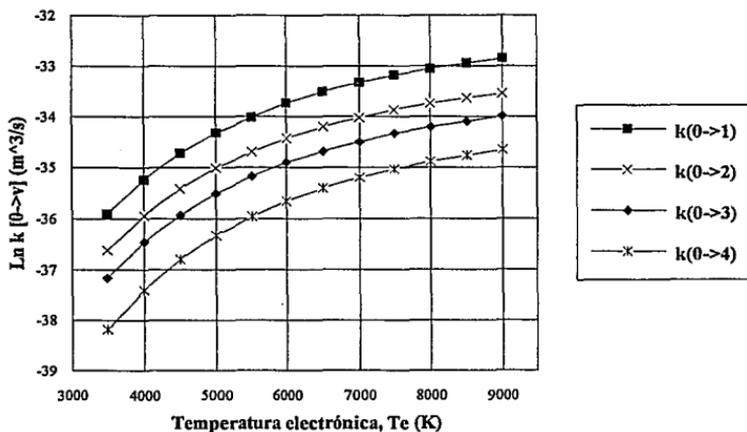
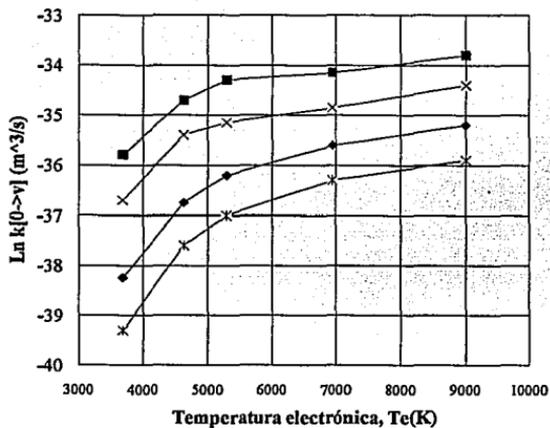


Figura 2.7: Coeficientes de reacción para las reacciones $0 \rightarrow v = 1, \dots, 4$. Arriba: Marchand, abajo: Ec.(2.21).

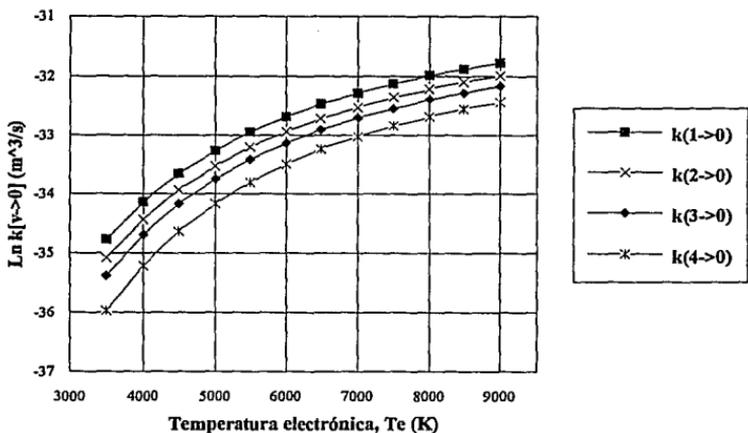
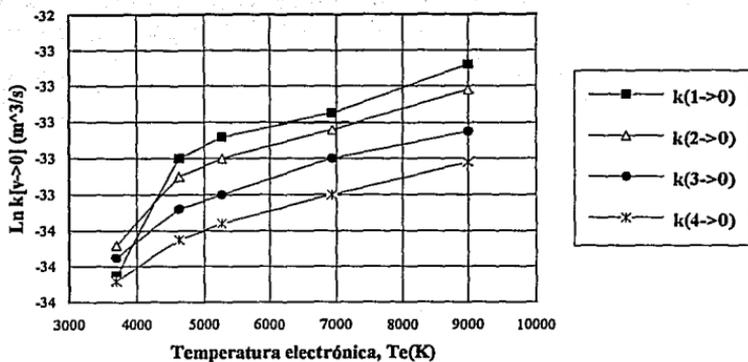


Figura 2.8: Coeficientes de reacción para las reacciones $v = 1, \dots, 4 \rightarrow 0$. Arriba: Marchand, abajo: Ec. (2.24).

Capítulo 3

Modelo teórico y simulación de la atmósfera reactiva.

Como hemos visto en el capítulo anterior, el conocimiento de las propiedades de la atmósfera reactiva, es de relevante importancia para la solución de la ecuación de conservación de las especies que se generan dentro del reactor.

En la Sección 3.1 del presente capítulo, determinamos esas propiedades, asimismo determinamos que el flujo no es turbulento mediante el cálculo del número de Reynolds, establecemos que el flujo es newtoniano, y determinamos que está en régimen viscoso mediante el cálculo del número de Knudsen.

En la Sección 3.2, establecemos las ecuaciones generales de conservación de la masa, de cantidad de movimiento y de la energía, que son las ecuaciones que gobiernan el comportamiento y las propiedades del fluido dentro del reactor, y que son resueltas numéricamente mediante el programa FLUENT.

Posteriormente, en la Sección 3.3, describimos la ecuación general que representa a las ecuaciones de conservación, y que utiliza FLUENT para obtener los diferentes campos de las propiedades del fluido.

Finalmente, en la Sección 3.4, establecemos las condiciones de frontera en el dominio de solución, necesarias para la resolución numérica de las ecuaciones de conservación.

3.1 Características de la atmósfera reactiva

Durante el proceso de nitruración iónica, existe una gran diversidad de variables que deben tomarse en cuenta para su estudio. Entre estas variables se encuentran:

- a) Las propiedades del fluido (campo de velocidades, de temperatura y de densidad);
- b) las condiciones del proceso (las temperaturas de las paredes del reactor y de la matriz metálica, el campo eléctrico, etc.);
- c) la interacción de la atmósfera reactiva con la matriz metálica en la interfase; y
- d) la geometría del reactor.

El conocimiento y control de estas variables nos permite evaluar las interacciones que se presentan entre las partículas, como efecto de la transferencia de energía del campo eléctrico a la atmósfera reactiva (nitrógeno molecular), así como la obtención del nitrógeno atómico que finalmente es difundido en la pieza para obtener las capas de nitruros γ' y ϵ esperados.

Por tanto, la obtención de estos nitruros depende mucho de las propiedades de la atmósfera reactiva, por lo que su estudio es de importancia, ya que en la descarga luminiscente, el plasma depende de la densidad, presión y temperatura del gas. En el presente caso se propone y desarrolla un modelo teórico y se simula la atmósfera reactiva.

En la simulación podemos variar las dimensiones de la pieza y su posición dentro del reactor, así como las condiciones de operación de este último (campo eléctrico, presión de operación, temperatura del gas y de la muestra), para evaluar el comportamiento del flujo y definir los parámetros adecuados de su operación.

El flujo dentro del reactor puede ser variado entre 5 y 25 NI/h, utilizando una presión de operación entre 100 y 300 Pa. La temperatura del gas a la entrada y a la salida del reactor es la del medio ambiente (300 K), siendo la misma para las paredes del reactor, que son enfriadas por una corriente de agua que circula dentro de un conducto helicoidal entre las paredes dobles del reactor para mantenerlo a esa temperatura.

Como primer paso, determinaremos si el flujo es laminar o turbulento calculando el número de Reynolds, el cual está dado por la siguiente relación [15]:

$$Re = \frac{\rho DV}{\mu}, \quad (3.1)$$

donde D es el diámetro del conducto, y ρ , V y μ son la densidad, la velocidad y la viscosidad del fluido respectivamente. El tubo que conecta el tanque de gas con el reactor, tiene un diámetro de 2 cm. a la entrada al reactor.

De la ecuación del gasto, se tiene que la velocidad es :

$$V = \frac{Q}{A}, \quad (3.2)$$

siendo $A = \pi D^2/4$ el área transversal del tubo a la entrada de la cámara, y Q es el gasto efectivo que está dado por:

$$Q = Q_0 \frac{p_0}{p}, \quad (3.3)$$

donde: p_0 es la presión atmosférica (101 300 Pa), p es la presión dentro del reactor, y Q_0 es el gasto del fluido a las condiciones normales de presión y temperatura. Considerando que el gas se comporta como gas ideal, la densidad puede ser determinada a partir de [15]:

$$\rho = \frac{p}{RT} , \quad (3.4)$$

donde R es la constante del gas ($R = 297 \text{ J/kgK}$), y la viscosidad se puede determinar a partir de la siguiente ecuación que se obtuvo mediante un ajuste a la curva presentada por Marchand [5]:

$$\mu = (7.6284 \times 10^{-6}) + 3.5286 \times 10^{-8}T , \quad (3.5)$$

donde μ tiene unidades de kg/ms , y la temperatura está dada en K , la curva está representada en la Fig. 3.1. A partir de las Ecs. (3.1)–(3.5), podemos evaluar el comportamiento del número de Reynolds variando el gasto del fluido, Q_0 , y la presión de operación, p , manteniendo la temperatura del gas a la entrada al reactor a 300 K . Los resultados se presentan en la Tabla 3.1, y el número de Reynolds en función del gasto se presenta en la Fig. 3.2.

De la tabla 3.1 podemos ver que el número de Reynolds Re , no depende directamente de la presión de operación, sino que más bien tiene una dependencia lineal con el gasto Q_0 , lo que podemos apreciar en la Fig. 3.2. Además, como el número de Reynolds varía de 5.5 a 28 aproximadamente, podemos concluir que el flujo que entra al reactor es laminar, ya que el número de Reynolds es inferior a 2100, valor en el que inicia el régimen de transición de flujo laminar a turbulento en conductos de sección transversal circular. Ahora podemos evaluar si este flujo laminar está completamente desarrollado cuando el gas entra al reactor mediante la relación [17]:

$$\frac{L_e}{D} \approx 0.06Re , \quad (3.6)$$

donde D es el diámetro del tubo y L_e es la distancia desde la entrada del gas al tubo hasta el punto donde el flujo está completamente desarrollado. Por lo tanto, $L_e \approx 0.026 \text{ m}$, lo que es una longitud muy pequeña comparada con la longitud del tubo que es aproximadamente de

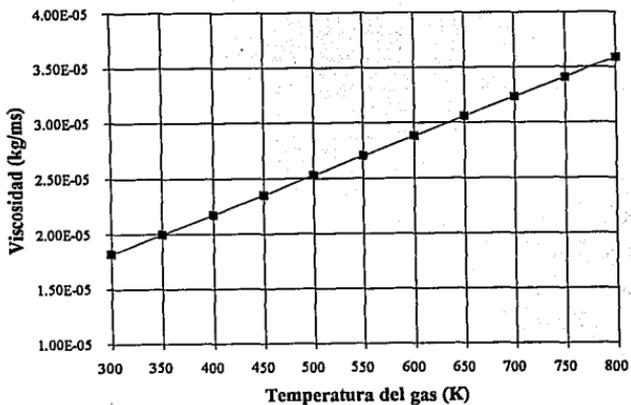


Figura 3.1: Variación de la viscosidad dinámica en función de la temperatura.

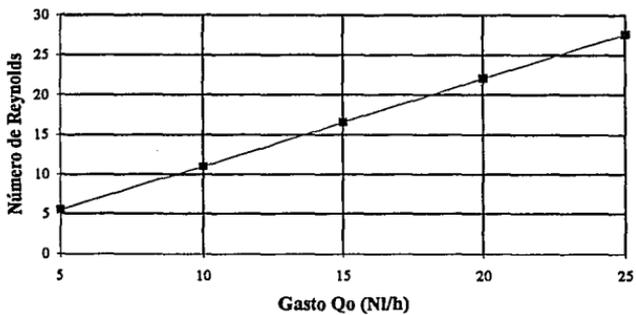


Figura 3.2: Comportamiento del Re en función del gasto Q_0 .

2 m. Por lo tanto, podemos considerar que el flujo está completamente desarrollado cuando el gas entra al reactor y se puede considerar que se trata de un perfil parabólico.

Por otro lado, es necesario determinar si el régimen del flujo es viscoso o no. Para ello, necesitamos determinar el número de Knudsen, el cual está dado por la siguiente relación [13]:

$$Kn = \frac{\lambda}{L}, \quad (3.7)$$

en donde λ es el camino libre medio entre las partículas del gas y L es una longitud característica del reactor que en este caso es su diámetro interior de 0.255 m. El valor de $Kn = 0.01$ establece la frontera entre el flujo laminar y el flujo de deslizamiento [13]. El camino libre medio está dado por [12]:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n_0}, \quad (3.8)$$

donde σ es la sección eficaz colisional en m^2 y n_0 es la densidad de partículas en m^{-3} , y que para el nitrógeno molecular son aproximadamente $1.134 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ y $3.5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ respectivamente. Con estos valores encontramos que $\lambda = 1.78 \times 10^{-4} \text{ m}$ y que el número de Knudsen es: $Kn \approx 7 \times 10^{-4}$. Este valor es inferior a 10^{-2} , por lo que podemos considerar que el régimen es viscoso.

De acuerdo con los resultados anteriores, podemos decir que la atmósfera reactiva se comporta como un fluido incompresible, viscoso y estacionario, y con esta información podemos concentrarnos en la resolución de las ecuaciones de conservación.

3.2 Formulación matemática del modelo

La determinación de las propiedades del fluido se efectúa mediante la solución de las ecuaciones de transporte; es decir, las ecuaciones de continuidad, conservación del momentum y de la energía, así como la ecuación de conservación de las especies.

Es importante hacer notar que durante el proceso de nitruración en fase plasma, existe una participación importante del campo eléctrico en la generación de las especies de $N_2[X, v]$ en los niveles inferiores ($v = 1, \dots, 4$). Sin embargo, en nuestro caso particular efectuaremos la solución a las ecuaciones de conservación sin tomar en cuenta el efecto del campo eléctrico sobre las propiedades de la atmósfera reactiva (N_2), ya que, durante la transferencia de cantidad de movimiento en las colisiones electrón-molécula, prácticamente no es afectada la velocidad de las moléculas de nitrógeno debido a la masa pequeña del electrón, con lo que podemos obtener valores aceptables de los campos de velocidad, temperatura y densidad.

Las ecuaciones de transporte a resolver son las siguientes [17]:

Continuidad:

$$\rho \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0 . \quad (3.9)$$

Conservación de la cantidad de movimiento:

$$\rho \frac{D\mathbf{V}}{Dt} = -\nabla p + \nabla \cdot \tau_{ij} + \mathbf{f} . \quad (3.10)$$

Conservación de la energía:

$$\rho c_p \frac{DT}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} + k \nabla^2 T + S_t , \quad (3.11)$$

donde p es la presión, c_p es la capacidad calorífica a presión constante, k es la conductividad térmica, y S_i incluye el intercambio de calor por reacciones químicas, por radiación y cualquier otra fuente de calor que pudiera intervenir en el proceso.

Conservación de las Especies

La ecuación de transporte de las especies es la Ec. (2.11), la cual escribimos nuevamente a continuación en notación tensorial:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\rho u_i \omega_v - \rho D_v \frac{\partial \omega_v}{\partial x_i} \right] = S_v , \quad (3.12)$$

donde: ω_v es la fracción másica de la especie N_v , D_v es el coeficiente de difusión másica para la especie v del fluido y S_v es el término de creación neta de las especies v , y que está dado por la Ec. 2.14. Esta ecuación debe ser resuelta para cada especie en el gas.

3.3 Solución de las ecuaciones de transporte

La solución de las ecuaciones de transporte en su forma general es muy complicada. Sin embargo, las condiciones de nuestro problema nos permite hacer las siguientes simplificaciones:

a) Para la condición de flujo estacionario y permanente, los términos dependientes del tiempo pueden despreciarse, es decir, $\partial/\partial t \equiv 0$.

b) Para la condición de flujo viscoso (flujo newtoniano), la ecuación de conservación de la cantidad de movimiento se puede escribir en la forma de las ecuaciones de Navier-Stokes.

c) En el medio gaseoso podemos despreciar los procesos de calentamiento debidas a las reacciones químicas, por radiación y no se cuentan con fuentes de generadoras de calor dentro del reactor por lo que el término fuente S_i en la Ec. (3.11) es igual a cero.

De acuerdo a lo anterior, las ecuaciones a resolver son:

Ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0, \quad (3.13)$$

donde: x_i es la coordenada espacial y u_i es la componente de velocidad en la dirección i , y ρ es la densidad del fluido calculada mediante la ecuación de estado del gas ideal.

Ecuación de cantidad de movimiento:

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \rho g_i, \quad (3.14)$$

donde: p es la presión del gas, g_i es la aceleración debida a la gravedad en la dirección i , μ es la viscosidad dinámica del fluido que puede ser función de la temperatura y j denota dirección espacial. En el último término de la Ec. (3.14) están incluidas las fuerzas de cuerpo por convección natural debidas a la dependencia de la densidad con la temperatura.

Ecuación de conservación de la energía:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i c_p T) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(k \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) = 0. \quad (3.15)$$

Ecuación de conservación de las especies:

La ecuación de conservación de las especies está dada por (3.12).

Ahora bien, mediante la solución de las ecuaciones de conservación (3.13), (3.14) y (3.15) podemos obtener los campos de velocidad, temperatura y densidad en el reactor que pueden ser utilizados en la ecuación de conservación de las especies, y posteriormente, en una segunda

etapa, determinar la interacción del nitrógeno con la superficie del metal en la interfase gas-matriz metálica, mediante los fenómenos difusionales de las diferentes especies que se generan en la atmósfera reactiva.

La solución de las ecuaciones de conservación la haremos numéricamente aplicando el programa comercial FLUENT. Mediante este programa se puede efectuar la discretización de la geometría a estudiar, generando lo que se conocen como celdas computacionales o volúmenes de control, sobre los que se efectúa la integración de las ecuaciones de transporte utilizando el método de diferencias finitas.

Para el caso de la ecuación de la energía, FLUENT [17] la resuelve expresándola en términos de la entalpía específica del gas, h :

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i h) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{k}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x_i} \right) + S_h, \quad (3.16)$$

donde: $h = c_p T$ es la entalpía específica del fluido, k es la conductividad térmica, c_p es el calor específico a presión constante del fluido y S_h es la razón de creación de la entalpía por reacciones químicas, radiación y cualquier otra fuente que pudiera intervenir en el proceso. La temperatura se obtiene de la entalpía utilizando la definición $h = c_p T$. Esta temperatura se utiliza para actualizar las propiedades que dependen de ella. La obtención de la temperatura a través de la entalpía sólo es posible si el calor específico no es función de la temperatura.

FLUENT efectúa la resolución de las ecuaciones de la siguiente forma:

Las ecuaciones (3.13), (3.15) y (3.16) son reestructuradas de modo que se pueden representar con la siguiente ecuación general:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \phi) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right] + S_\phi, \quad (3.17)$$

donde el primer miembro de la ecuación corresponde al de convección, y los términos de la

derecha son el de difusión y el término fuente de creación.

El significado de los términos ϕ , Γ y S depende de la ecuación de conservación a la que se haga referencia según la Tabla 3.2. Las ecuaciones se reducen a sus ecuaciones análogas en diferencias finitas mediante la integración sobre las celdas computacionales en las que se divide el dominio.

Debido a que el flujo se desarrolla dentro del reactor, y éste es de forma cilíndrica, lo más conveniente es resolver las ecuaciones en un sistema de coordenadas cilíndricas; sin embargo, el modelo que estamos resolviendo es axisimétrico, es decir, existe simetría alrededor del eje longitudinal del reactor, en la dirección de la coordenada θ , por lo que las únicas direcciones en donde existe dependencia son en la dirección radial y en la dirección del eje Z ; entonces, para simplificar el análisis, podemos considerar el modelo como bidimensional, y por tanto, se puede resolver en coordenadas cartesianas, en donde la dirección del eje X corresponde a la dirección radial del cilindro y la dirección del eje Y a la dirección longitudinal del reactor.

En el Anexo A se describe detalladamente la forma en que se obtienen las celdas computacionales y el método de solución del sistema de ecuaciones.

3.4 Condiciones de frontera

El sistema de ecuaciones que vamos a resolver es un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales de segundo orden, en un sistema de coordenadas bidimensional x, y . Para resolver este sistema de ecuaciones necesitamos establecer las condiciones en la frontera para cada variable.

Condiciones para la velocidad

La velocidad $\mathbf{V} = (u, v)$ es nula sobre las superficies de las paredes del reactor y de la matriz metálica, es decir, $u = v = 0$. A la entrada y a la salida del gas al reactor $u = 0$ y el valor de v depende del gasto que se considere de acuerdo con la Tabla 3.1. A la entrada

del gas al reactor el flujo se encuentra completamente desarrollado (ver Sección 3.1), por lo que consideramos que el perfil de velocidades es parabólico. En el eje de simetría $u = 0$, que FLUENT lo establece automáticamente.

Condiciones para la temperatura

La temperatura en las paredes del reactor se mantiene constante debido al flujo de agua que pasa por el tubo helicoidal entre las paredes dobles del reactor, por lo que consideramos que se mantienen a la temperatura ambiente de 300 K. La matriz metálica se mantiene a una temperatura constante de 823 K. Sobre el eje de simetría se tiene que $\partial T / \partial x = 0$. Finalmente, a la entrada y a la salida del reactor hemos considerado que la temperatura también es la del medio ambiente (300 K).

Condiciones para la presión dentro del reactor

Hemos considerado que la presión de operación dentro del reactor es constante y su valor lo podemos variar de acuerdo con la Tabla 3.1. Con estas condiciones, nos encontramos en posibilidad de obtener los campos de velocidad, temperatura y densidad del gas, que en un análisis posterior pueden ser utilizados en la ecuación de conservación de las especies.

La obtención del campo de densidades se obtiene a partir del campo de temperaturas y el valor de la presión de operación mediante la Ec. (3.4).

Q0 (NI/hr)	p(Pa)	Qe (l/hr)	Qe (m3/hr)	Qe (m3/s)	V (m/s)	Ro (kg/m3)	Mu (Kg/ms)	Re
5	100	5.07E+03	5.07E+00	1.41E-03	4.48E+00	1.12E-03	1.82E-05	5.52E+00
10	100	1.01E+04	1.01E+01	2.81E-03	8.96E+00	1.12E-03	1.82E-05	1.10E+01
15	100	1.52E+04	1.52E+01	4.22E-03	1.34E+01	1.12E-03	1.82E-05	1.66E+01
20	100	2.03E+04	2.03E+01	5.63E-03	1.79E+01	1.12E-03	1.82E-05	2.21E+01
25	100	2.53E+04	2.53E+01	7.03E-03	2.24E+01	1.12E-03	1.82E-05	2.76E+01
Q0 (NI/hr)	p(Pa)	Qe (l/hr)	Qe (m3/hr)	Qe (m3/s)	V (m/s)	Ro (kg/m3)	Mu (Kg/ms)	Re
5	150	3.38E+03	3.38E+00	9.38E-04	2.99E+00	1.68E-03	1.82E-05	5.52E+00
10	150	6.75E+03	6.75E+00	1.88E-03	5.97E+00	1.68E-03	1.82E-05	1.10E+01
15	150	1.01E+04	1.01E+01	2.81E-03	8.96E+00	1.68E-03	1.82E-05	1.66E+01
20	150	1.35E+04	1.35E+01	3.75E-03	1.19E+01	1.68E-03	1.82E-05	2.21E+01
25	150	1.69E+04	1.69E+01	4.69E-03	1.49E+01	1.68E-03	1.82E-05	2.76E+01
Q0 (NI/hr)	p(Pa)	Qe (l/hr)	Qe (m3/hr)	Qe (m3/s)	V (m/s)	Ro (kg/m3)	Mu (Kg/ms)	Re
5	200	2.53E+03	2.53E+00	7.03E-04	2.24E+00	2.24E-03	1.82E-05	5.52E+00
10	200	5.07E+03	5.07E+00	1.41E-03	4.48E+00	2.24E-03	1.82E-05	1.10E+01
15	200	7.60E+03	7.60E+00	2.11E-03	6.72E+00	2.24E-03	1.82E-05	1.66E+01
20	200	1.01E+04	1.01E+01	2.81E-03	8.96E+00	2.24E-03	1.82E-05	2.21E+01
25	200	1.27E+04	1.27E+01	3.52E-03	1.12E+01	2.24E-03	1.82E-05	2.76E+01
Q0 (NI/hr)	p(Pa)	Qe (l/hr)	Qe (m3/hr)	Qe (m3/s)	V (m/s)	Ro (kg/m3)	Mu (Kg/ms)	Re
5	250	2.03E+03	2.03E+00	5.63E-04	1.79E+00	2.81E-03	1.82E-05	5.52E+00
10	250	4.05E+03	4.05E+00	1.13E-03	3.58E+00	2.81E-03	1.82E-05	1.10E+01
15	250	6.08E+03	6.08E+00	1.69E-03	5.37E+00	2.81E-03	1.82E-05	1.66E+01
20	250	8.10E+03	8.10E+00	2.25E-03	7.17E+00	2.81E-03	1.82E-05	2.21E+01
25	250	1.01E+04	1.01E+01	2.81E-03	8.96E+00	2.81E-03	1.82E-05	2.76E+01
Q0 (NI/hr)	p(Pa)	Qe (l/hr)	Qe (m3/hr)	Qe (m3/s)	V (m/s)	Ro (kg/m3)	Mu (Kg/ms)	Re
5	300	1.69E+03	1.69E+00	4.69E-04	1.49E+00	3.37E-03	1.82E-05	5.52E+00
10	300	3.38E+03	3.38E+00	9.38E-04	2.99E+00	3.37E-03	1.82E-05	1.10E+01
15	300	5.07E+03	5.07E+00	1.41E-03	4.48E+00	3.37E-03	1.82E-05	1.66E+01
20	300	6.75E+03	6.75E+00	1.88E-03	5.97E+00	3.37E-03	1.82E-05	2.21E+01
25	300	8.44E+03	8.44E+00	2.34E-03	7.46E+00	3.37E-03	1.82E-05	2.76E+01

Tabla 3.1: Evaluación del Re variando Q_0 y p .

Ecuación	ϕ	Γ	S
Continuidad	1	0	0
Cant. de movimiento	u_j	$\rho\mu$	$\rho g_i - \frac{\partial p}{\partial x_i}$
Energía	h	$\frac{k}{c_p}$	0
Cons. de las especies	ω_v	ρD_v	S_v

Tabla 3.2: Descripción de los términos de la ec. general para cada ec. de conservación.

Capítulo 4

Resultados y discusión.

Las simulaciones realizadas sobre el comportamiento del flujo del reactor involucran las variaciones de diferentes parámetros. Los parámetros geométricos involucran la variación del radio de la matriz metálica, tomando los valores de 20, 50 y 75% del radio R del reactor; la posición de la matriz metálica con respecto al eje de simetría del reactor, con los valores de 25, 50 y 75% de la altura H del reactor a partir de su base; y el espesor de la matriz metálica, con los valores de 2 y 4 cm.

Hemos considerado los diámetros de los ductos a la entrada y a la salida del reactor de 2 cm, ya que el modelo experimental tiene estas dimensiones.

Por otro lado, las propiedades físicas del gas se han modelado variando las condiciones de frontera de acuerdo con la Tabla 3.1.

Como primer paso, se consideran las mismas condiciones para las diferentes configuraciones geométricas indicadas arriba, es decir, la velocidad del flujo a la entrada y a la salida del reactor es de -4.5 m/s en la dirección Y (eje de simetría) y cero en la dirección X (dirección radial), las temperaturas en las paredes del reactor y en la matriz metálica son 300 y 823 K, respectivamente; para el gas, la temperatura a la entrada y a la salida del reactor es de 300 K, y la presión de operación es de 300 Pa.

Como segundo paso, se han considerado algunas configuraciones geométricas para las que se han variado las condiciones iniciales y de frontera, tales como la presión de operación y el gasto Q_0 , considerando la primera igual a 100 y 200 Pa, y el segundo igual a 5, 10 y 15 Nl/hr. Estas condiciones se encuentran sombreadas en la Tabla 3.1.

A continuación se describe el comportamiento de los campos de velocidad, temperatura y densidad del fluido para las diferentes configuraciones simuladas, las que se definen como primer y segundo caso respectivamente.

4.1 Campo de velocidades

Primer caso.

De las simulaciones efectuadas podemos observar que para las diferentes muestras utilizadas, el campo de velocidades se comporta de una manera bien definida; es decir, al entrar por la parte superior, el gas se dirige directamente hacia la muestra disminuyendo su velocidad a cero sobre la superficie de la matriz metálica, rodeando a ésta, y dirigiéndose hacia la salida.

Durante su trayecto, y debido a la baja presión existente en el interior del reactor, el gas tiende a expandirse, produciendo un vórtice en la mitad superior del reactor, en donde el gas se mueve en el sentido contrario a las manecillas del reloj, como se puede observar en las Figs. 4.1 y 4.2. También debe notarse que durante la expansión existe una reducción en la magnitud de la velocidad.

Posteriormente, al rodear la matriz metálica, el gas sufre una pequeña aceleración en la zona de angostamiento, y después se dirige hacia el orificio de salida, expandiéndose nuevamente y ocupando todo el volumen del reactor que se encuentra por debajo de la matriz metálica, reduciendo nuevamente su velocidad. Este comportamiento es fácilmente comprendido por la ley de conservación de la masa.

En las figuras se puede observar una zona en el borde inferior derecho del reactor donde el gas ha disminuido su velocidad a casi cero. Sin embargo, en esta zona también se genera un pequeño vórtice, donde el gas también se mueve en el sentido contrario a las manecillas del reloj.

Finalmente, podemos observar que existe una zona de velocidad de flujo muy pequeña por debajo de la matriz metálica y casi sobre el eje de simetría, en la que se genera un vórtice muy pequeño, casi imperceptible cuando el diámetro de la matriz metálica es pequeño (como en el caso donde el diámetro de la matriz es del 20% respecto al diámetro del reactor), en donde el gas se mueve en el sentido de las manecillas del reloj. Sin embargo, conforme el diámetro de la matriz metálica aumenta, el tamaño del vórtice también aumenta, haciéndose más perceptible, como se puede observar en la Fig. 4.2.

Efecto de la posición de la muestra sobre el campo de velocidades.

La descripción general del campo de velocidades dada en la sección anterior también se presenta cuando cambian la posición y el diámetro de la muestra como se puede apreciar en la Fig. 4.3.

Cuando la muestra se encuentra cerca del orificio de entrada del gas, el vórtice en la parte superior del reactor es pequeño debido al espacio pequeño en el que se encuentra, y su centro se mantiene cerca del orificio de entrada del gas. De hecho, el centro del vórtice parece moverse hacia la entrada del gas si se aumenta el diámetro de la muestra. Cuando la muestra se coloca cerca del orificio de salida del gas, el vórtice superior tiende a extenderse, manteniendo su forma sin importar el diámetro de la muestra.

En lo que respecta al vórtice que se encuentra debajo de la muestra, aumenta sus dimensiones cuando la muestra está cerca del orificio de entrada, como era de esperarse; sin embargo, cuando la muestra se coloca cerca del orificio de salida, este vórtice desaparece para cualquier diámetro de la muestra.

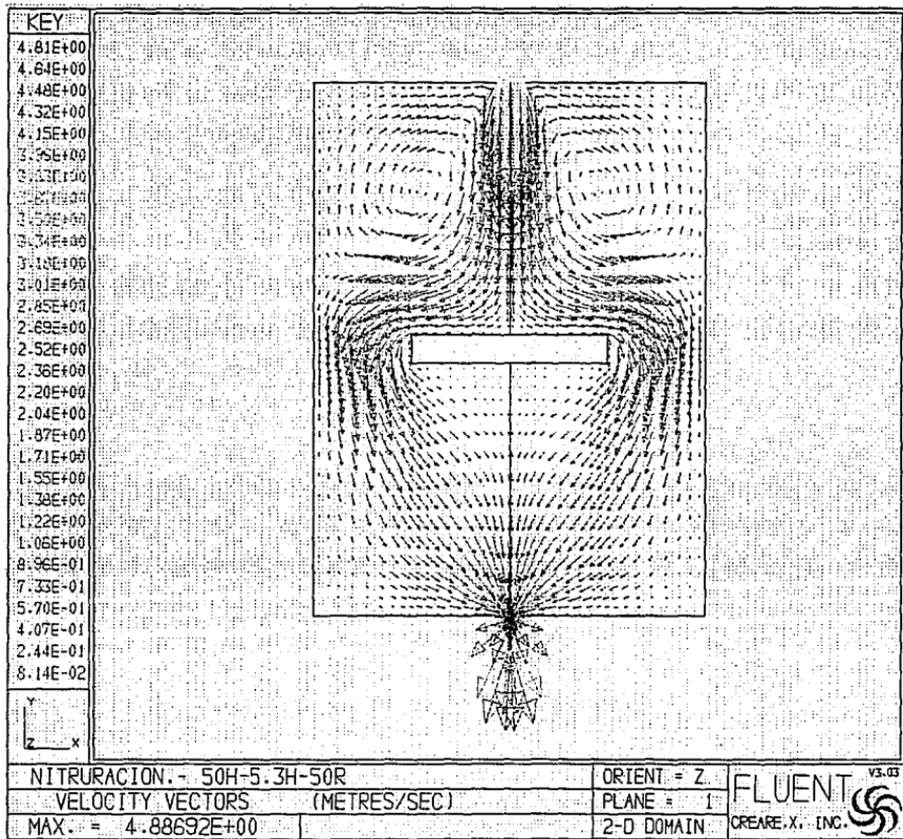


Figura 4.1: Campo de velocidades. Muestra al 50%H y 50%R.

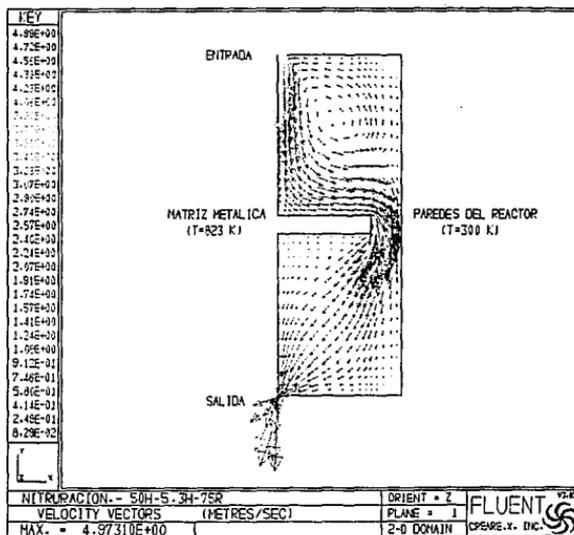
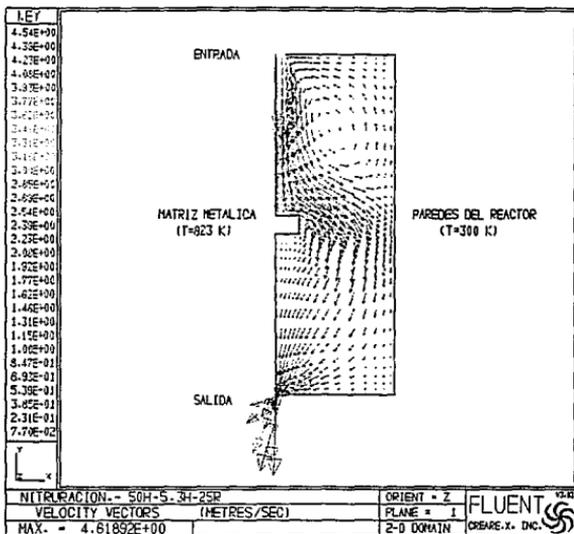


Figura 4.2: Campo de velocidades. a) Muestra al 50%H y 20%R, b) Muestra al 50%H y 75%R.

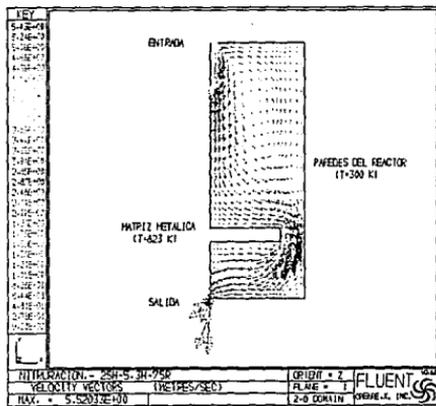
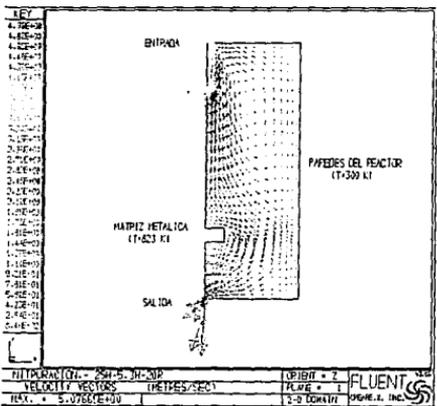
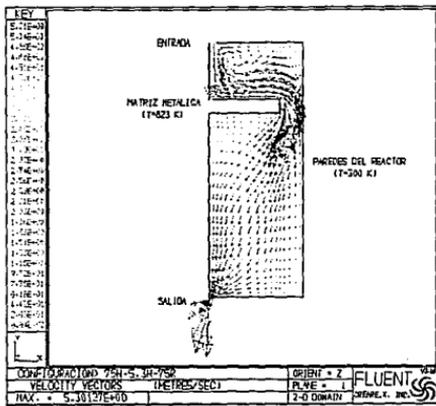
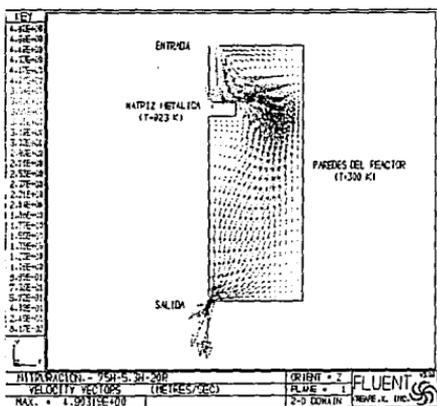


Figura 4.3: Campo de velocidades. a) Muestra al 75%H y 20%R, b) Muestra al 75%H y 75%R; c) Muestra al 25%H y 20%R, d) Muestra al 25%H y 75%R.

Efecto del espesor de la muestra sobre el campo de velocidades.

Cuando se aumenta el espesor de la muestra, podemos ver, de la Fig. 4.4, que el campo de velocidades no sufre gran cambio en su comportamiento general, sin embargo, su efecto es más perceptible cuando el gas tiene que rodear a la matriz metálica, ya que relativamente tiene que recorrer una distancia mayor en la zona de angostamiento (en este caso el espesor es de 4 cm.), produciendo un ligero efecto de crecimiento del vórtice generado inmediatamente por debajo de la matriz metálica, lo que se puede ver en la Fig. 4.4.

Segundo caso.

Aquí consideramos el caso en el que la presión es menor (100 Pa), y mantenemos la velocidad de entrada a -4.5 m/s en el eje Y, lo que implica reducir el gasto a la entrada al reactor a 5 NI/hr (ver Tabla 3.1). Con estas condiciones podemos observar que debido a esta presión, el gas se expande más rápidamente que en el primer caso, lo que hace que los vórtices que se generan dentro del reactor reduzcan sus dimensiones, lo que indica que al disminuir la presión los vórtices tienden a desaparecer (ver Fig. 4.5). En todos los casos se logra obtener una mejor homogenización del fluido alrededor de la matriz metálica, lo que es favorable para la formación de nitruros en la superficie de la matriz metálica.

4.2 Campo de temperaturas

Primer caso.

Al igual que el campo de velocidades, el campo de temperaturas tiene un comportamiento bien definido. De las Figs. 4.6 y 4.7, podemos observar que el campo de velocidades presenta influencia sobre el campo de temperaturas, como era de esperarse, ya que el campo de velocidades está contenido en el término convectivo de la ecuación de conservación de la energía (3.15).

Las isoterms en la región por encima de la matriz metálica, se presentan como curvas

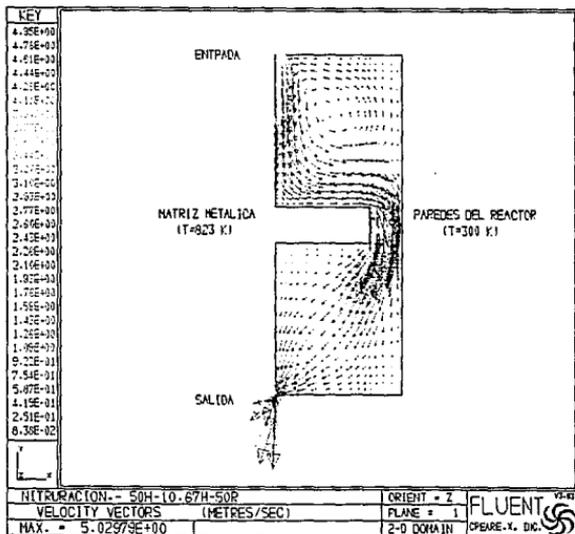
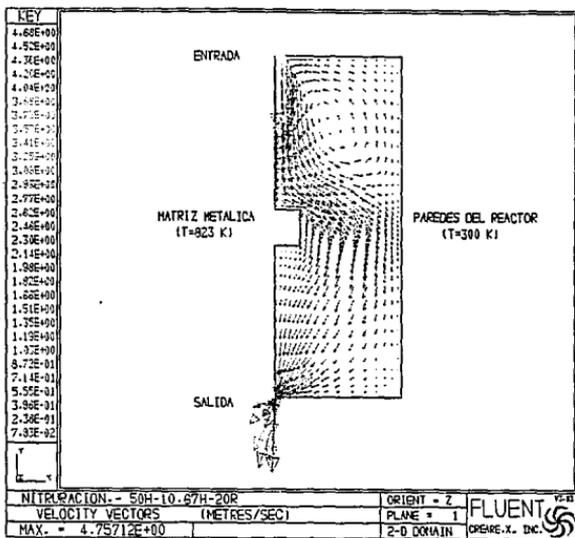


Figura 4.4: Campo de velocidades con la muestra de 4 cm de espesor. a) Muestra al 50%H y 20%R, b) muestra al 50%H y 75%R.

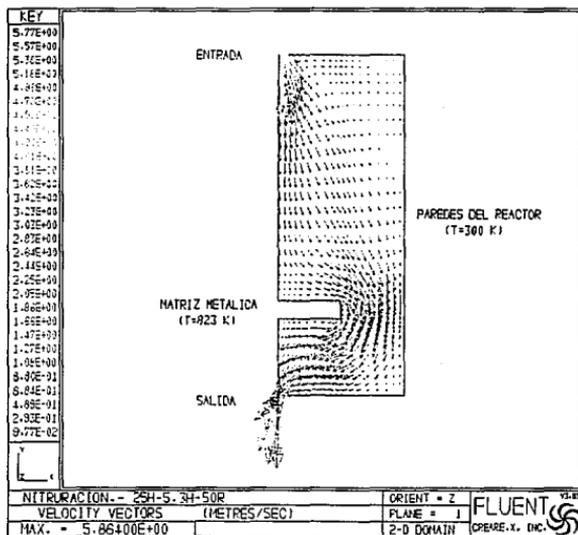
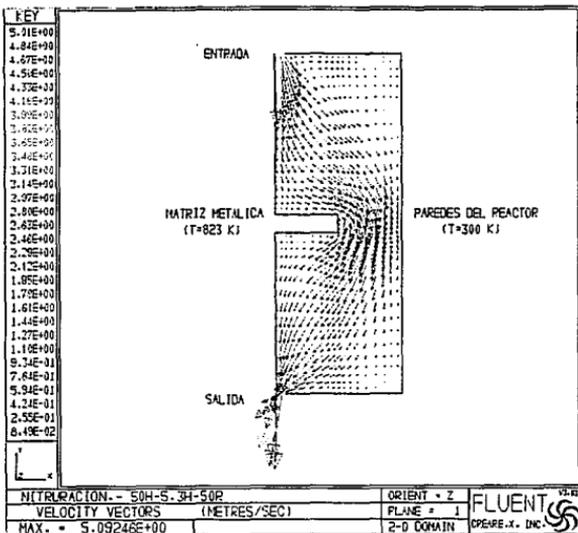


Figura 4.5: Campo de velocidades con la presión de operación a 100 Pa.

paralelas a la superficie de la misma en casi toda su extensión, para después irse separando al acercarse a la pared fría del reactor. Esto puede explicarse fácilmente, pues sobre la matriz metálica el campo de velocidades es quasi-uniforme y prácticamente no existen efectos convectivos, a diferencia de lo que ocurre en la zona próxima a la pared superior del reactor, donde los vórtices ejercen influencia de tipo convectivo.

Es de notarse que existen isotermas quasi-paralelas a todo el costado del reactor, que se asemejan al comportamiento de las isotermas en presencia de una placa infinita (caliente o fría), donde no existen efectos convectivos salvo en los extremos superior e inferior. También se aprecia de las Figs. 4.6–4.9, que lejos de la matriz metálica el gas se enfría debido a la expansión experimentada para llenar el volumen del reactor (aumentando su densidad) y que finalmente, al alcanzar la salida, el gas se concentra disminuyendo su temperatura hasta alcanzar la del ambiente nuevamente. Este comportamiento del campo de temperaturas no es afectado por el cambio en el espesor de la matriz metálica.

Segundo caso.

Aquí podemos notar que el campo de temperaturas, al igual que el campo de velocidades, es afectado por la disminución de la presión de operación. En la Fig. 4.8 podemos observar este efecto, la “joroba” formada en la zona superior del reactor para las equipotenciales del primer caso tiende a desaparecer, y en su lugar, éstas tienden a ser paralelas, lo que representa una mayor homogenización del campo de temperaturas alrededor de la matriz metálica.

4.3 Campo de densidades

Primero y segundo casos.

En el campo de densidades podemos ver que el comportamiento de las curvas de densidad constante tienen correspondencia con el comportamiento de las isotermas (ver Fig. 4.9), y, de acuerdo con la ecuación de estado de los gases perfectos (3.4), la densidad aumenta conforme

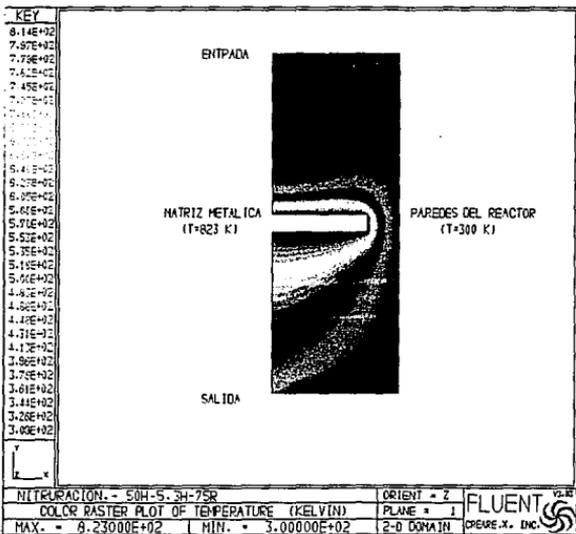
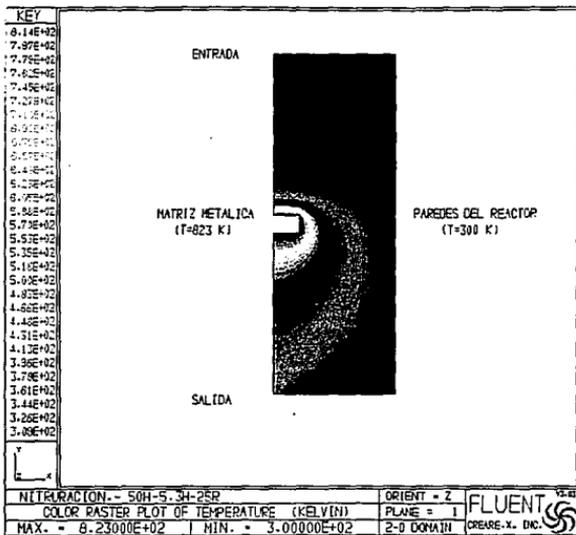


Figura 4.6: Campo de temperaturas dentro del reactor con la muestra al 50%H del reactor y radio de: a) 20%R; b) 75%R del reactor.

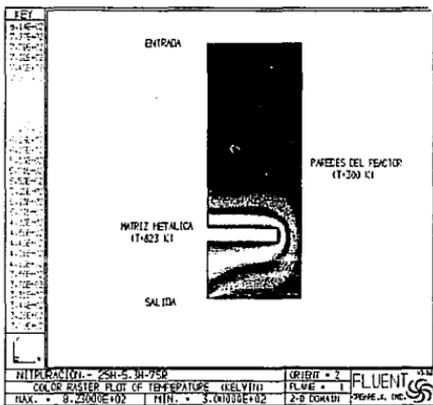
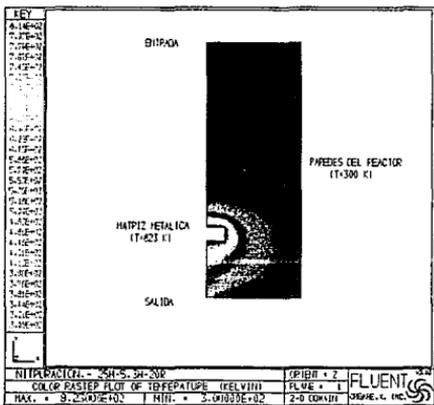
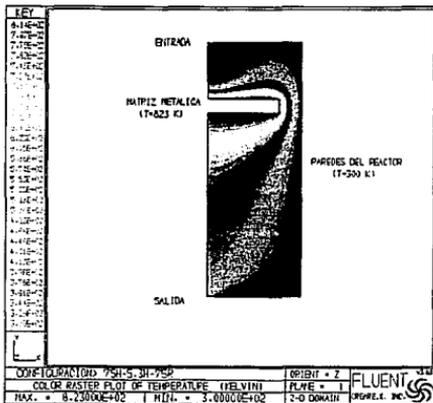
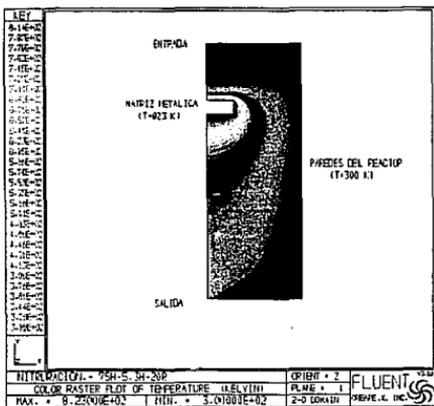


Figura 4.7: Campo de temperaturas dentro del reactor con las siguientes dimensiones de la muestra: a) 75%H y 20%R; b) 75%H y 75%R; c) 25%H y 20%R y d) 25%H y 75%R.

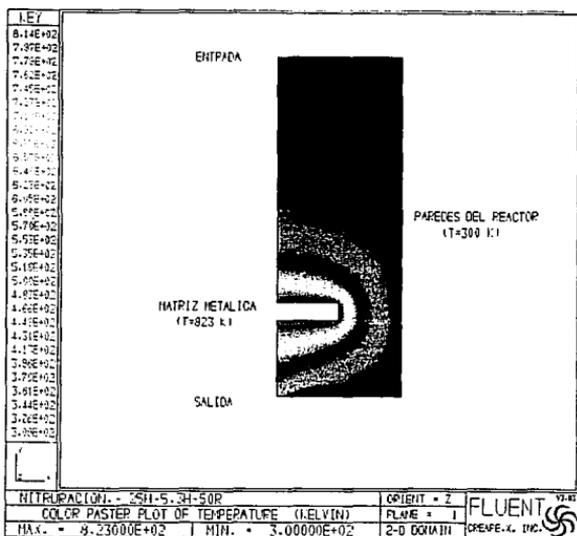
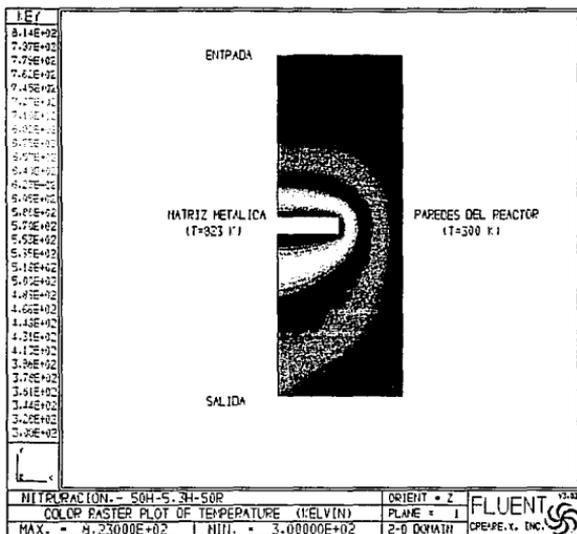


Figura 4.8: Campo de temperaturas con una presión de operación de 100 Pa.

la temperatura disminuye debido a que son inversamente proporcionales.

Como se puede ver de la Fig. 4.10, también se puede observar el efecto de la disminución de la presión de operación, y al igual que el campo de temperatura, el campo de densidad también tiende a homogenizarse.

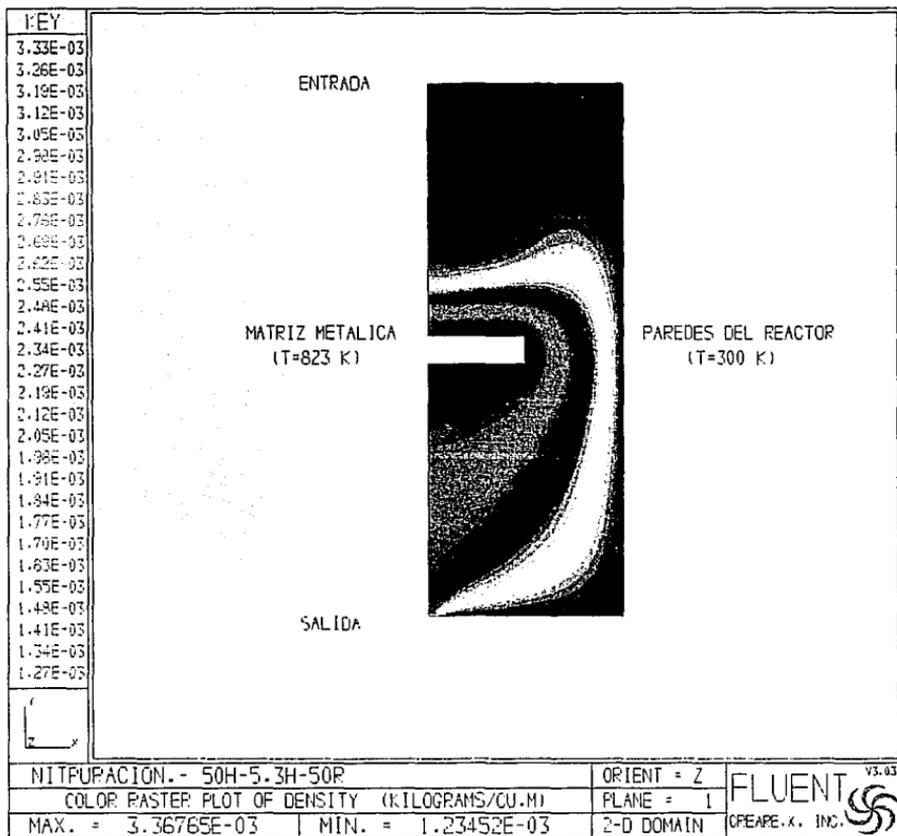


Figura 4.9: Campo de densidades dentro del reactor con la muestra al 50%H y 50%R del reactor.

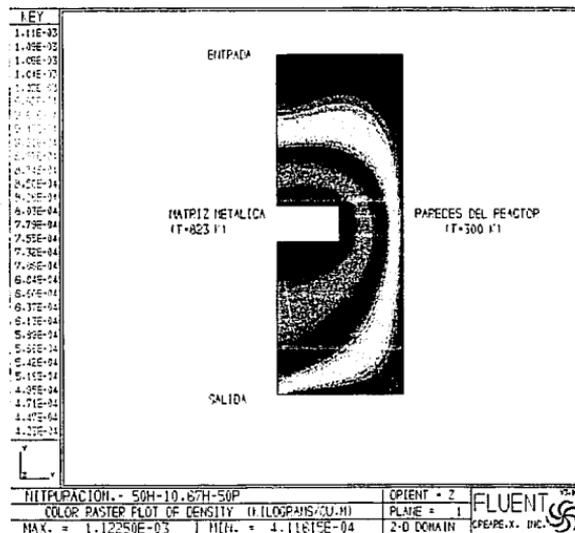
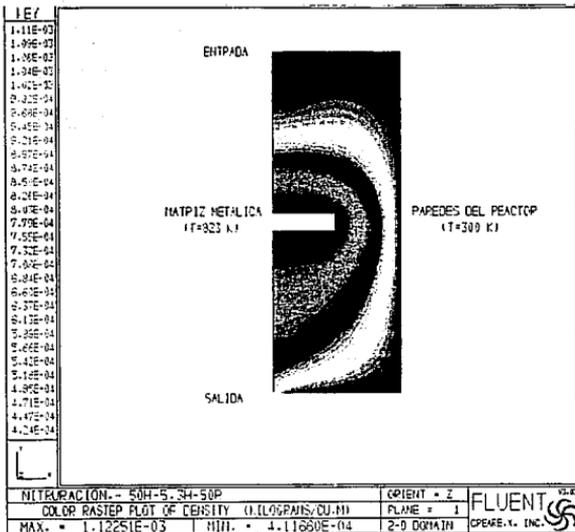


Figura 4.10: Campo de densidades con una presión de operación de 100 Pa. Las muestras están al 50%H y 50%R con: a) 2 cm de espesor y b) 4 cm de espesor.

Capítulo 5

Conclusiones y recomendaciones.

En la presente tesis hemos desarrollado la modelización numérica de las propiedades de la atmósfera reactiva utilizada en el proceso de nitruración iónica de los aceros. Como se indicó en la Introducción, aunque los fenómenos principales de las reacciones termoquímicas para la formación de nitruros en la superficie de la matriz metálica se presentan en la interfase plasma-sólido, el comportamiento de la atmósfera reactiva lejos de esta interfase tiene una participación preponderante, ello debido a su interacción con el flujo de electrones generado por la diferencia de potencial entre la matriz metálica y las paredes del reactor para producir la excitación vibracional de las moléculas del nitrógeno que las lleva a alcanzar su disociación, y por consiguiente, su difusión en la matriz metálica.

En el Capítulo 2 establecimos un panorama general de los principios fundamentales para la creación de un plasma, así como la constitución básica de la descarga luminiscente. Describimos los principales tipos de colisiones inelásticas que se presentan en el plasma, recalcando la dificultad de evaluarlas en su conjunto, sin embargo, debido a las condiciones del modelo, en principio fue posible reducir el número de colisiones presentes, facilitando la evaluación de las interacciones de las moléculas de nitrógeno con los electrones.

Establecimos la ecuación de conservación de las especies que se generan en la atmósfera reactiva debido a los diferentes tipos de colisiones que se presentan en el proceso, indicando que ésta es la ecuación fundamental para la determinación del grado de difusión del átomo

de nitrógeno en la matriz metálica.

Enfatizamos nuestro interés en el término fuente de creación neta, S_v , debido a que contiene los coeficientes cinéticos, k_{0v} y k_{v0} , de las reacciones entre las moléculas de nitrógeno y los electrones, y fundamentales durante el proceso de creación y aniquilación de las especies.

Dedujimos una ecuación integral para estos coeficientes, considerando una restricción muy fuerte para poder efectuar la integración; es decir, se consideró que la atmósfera reactiva y el flujo de electrones del campo eléctrico se encontraban en equilibrio termodinámico y supusimos que sus funciones de distribución de velocidades eran de tipo Maxwelliana.

Esto nos dió por resultado que los k_{0v} y k_{v0} dependen principalmente de la función de distribución de energía de los electrones.

Los resultados se muestran en las Figs. 2.7 y 2.8, donde se aprecia la concordancia con los obtenidos por Marchand [5].

En una etapa posterior, es recomendable efectuar la integración de la ecuación general (2.15), considerando que el gas se encuentra fuera de equilibrio, para así evaluar el efecto de la función de distribución de energía del nitrógeno sobre los coeficientes cinéticos de reacción.

Con respecto al campo de flujo, ha sido importante evaluar su comportamiento cuando se varían las dimensiones y la posición de la matriz metálica dentro del reactor, y ciertas condiciones de operación, como hemos visto en el Capítulo 4. Mediante esta evaluación, podemos definir cual puede ser la posición de la muestra dentro del reactor de tal manera que se puedan obtener las capas de nitruros mejor distribuidas en toda su superficie. Hemos visto que cuando la presión de operación se encuentra alrededor de 100 Pa, el comportamiento de los campos de velocidad, temperatura y densidad, se hacen más uniformes que cuando la presión de operación es de 300 Pa, lo que representa una gran ventaja para la obtención de capas de nitruros homogéneas sobre toda la superficie de la matriz metálica.

Es necesario mencionar que esto sólo sucede si se mantiene constante la velocidad de entrada y salida del gas en el reactor, lo que implica una reducción en el gasto de flujo (ver Tabla 3.1).

Asimismo, es importante hacer notar que la formación de las capas de nitruros tienen una dependencia directa con la velocidad de flujo del gas, es decir, para determinadas velocidades de flujo se pueden formar ciertas capas de nitruros, pero al aumentar o disminuir esta velocidad, algunas capas de esos nitruros pueden dejar de formarse. Luego entonces, el establecimiento de estas condiciones depende directamente de los tipos de capas de nitruros que uno espera se formen en la superficie de la matriz metálica.

De hecho, podemos concluir que, colocando la matriz metálica entre el 15 y 30% de la altura del reactor a partir de su base, se obtiene la distribución más uniforme de los campos de velocidad, temperatura y densidad del fluido, como se puede ver en las figuras del Capítulo 4, con lo que se puede obtener una distribución uniforme de capas de nitruros para su posterior análisis y evaluación.

Como se indicó, la determinación de las propiedades del fluido es relevante para la solución de la ecuación de conservación de las especies. Sin embargo, su interacción con el campo eléctrico creado por la diferencia de potencial entre la matriz metálica y las paredes del reactor no fué posible evaluarla directamente con el programa FLUENT, debido que no cuenta con ningún modelo de solución que los relacione, aunque FLUENT proporciona la posibilidad de efectuar la simulación de reacciones químicas, permitiendo el análisis de la deposición de vapores químicos (en inglés, CVD) y sus reacciones con la matriz metálica. También, FLUENT proporciona la posibilidad de interactuar con subrutinas externas creadas por el usuario, de tal manera que en una etapa posterior se podría efectuar la evaluación correspondiente, utilizando programas para el cálculo del potencial eléctrico, campo eléctrico y campo eléctrico reducido, de tal manera que intervengan en el proceso del cálculo de las propiedades del fluido.

Por otro lado, en una etapa posterior se puede contemplar la simulación de las propiedades del fluido considerando el efecto de la radiación térmica de la matriz metálica.

Apéndice A

Solución numérica de las ecuaciones acopladas.

A.1 Discretización del dominio de solución.

El dominio de solución está definido por la forma cilíndrica del reactor. Sin embargo, debido a que el flujo es axisimétrico, podemos considerar que el dominio de solución es bidimensional, como se puede observar en la figura A.1; y aún más, podemos discretizar el dominio de solución en el sistema de coordenadas cartesianas, con los ejes de coordenadas como lo muestra la figura A.1.

Las ecuaciones diferenciales acopladas para la solución del modelo se discretizan utilizando el método de diferencias finitas, de tal forma que se obtiene una malla que cuenta con *celdas computacionales* denominadas *volúmenes de control*, sobre los que se efectúa la integración de las ecuaciones de conservación.

Como se indicó en la Sección 3.3, las ecuaciones acopladas pueden representarse por la ecuación general (3.17), y que nuevamente se escribe a continuación:

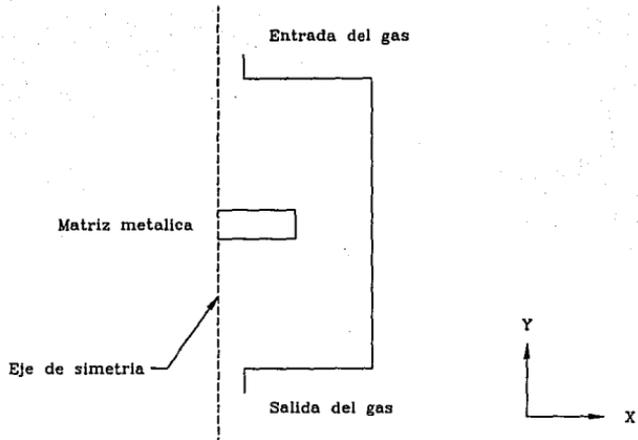


Figura A.1: Dominio de solución para la simulación del flujo del reactor.

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \phi) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right] + S_\phi, \quad (\text{A.1})$$

donde el primer miembro de la ecuación corresponde al de convección, y los términos de la derecha son el de difusión y el término fuente de creación.

El significado de los términos ϕ , Γ y S depende de la ecuación de conservación a la que se haga referencia según la Tabla 3.2.

Después de la discretización, la ecuación de conservación en dos dimensiones para una variable general ϕ_P , se puede escribir como:

$$A_P \phi_P = A_E \phi_E + A_W \phi_W + A_N \phi_N + A_S \phi_S + S_u, \quad (\text{A.2})$$

donde:

$$A_P = A_E + A_W + A_N + A_S + S_\phi. \quad (\text{A.3})$$

La nomenclatura de estas ecuaciones se puede ver en la Fig. A.4, que muestra una celda computacional que rodea al nodo P con sus nodos vecinos N , S , E y W . La cantidad ϕ puede ser cualquier variable dependiente (por ejemplo velocidad u , temperatura, etc.). Los coeficientes A_E , A_W , A_N y A_S , son los coeficientes de diferencias finitas que combinan la convección y la difusión a través del volumen de control que rodea al nodo P . Las cantidades S_ϕ y S_u son componentes del término fuente linealizado que incorporan cualquier otro término de la ecuación principal que no se encuentra en la forma de convección o difusión.

La deducción de las ecuaciones de discretización, cumplen cuatro reglas básicas, que sirven como fundamento para satisfacer: (1) el comportamiento realista del modelo; y (2) el balance total de las ecuaciones en todo el dominio de solución [16]. Estas reglas se describen a continuación:

- a) **Consistencia en las caras del volumen de control.**- Cuando una cara es común a dos volúmenes de control adyacentes, el flujo a través de ésta debe estar representado por la *misma* expresión en las ecuaciones de discretización para los dos volúmenes de control.
- b) **Coefficientes positivos.**- Todos los coeficientes A_i de la ecuación de discretización deben ser positivos.
- c) **Linealización de pendiente negativa del término fuente.**- Cuando el término fuente es linealizado, por ejemplo $\bar{S} = S_C + S_P T_P$ para la ecuación de la energía, el coeficiente S_P siempre debe ser menor que o igual a 0.
- d) **Suma de los coeficientes vecinos.**- Se requiere que:

$$A_P = \sum A_{vec}$$

para situaciones donde la ecuación diferencial sigue siendo satisfecha después que una constante ha sido sumada a la variable dependiente.

Como podemos ver, contamos con un sistema de ecuaciones acoplado e interrelacionado, por lo que FLUENT realiza la solución de este sistema de ecuaciones mediante un método iterativo, donde todas las variables dependientes son calculadas y almacenadas en los puntos nodales, con excepción de las componentes de la velocidad, que se calculan en las fronteras de las celdas mediante una malla *desplazada*. El programa utiliza un modelo de diferenciación denominado *Esquema de Ley de Potencias* para efectuar una interpolación entre los nodos de la malla y para calcular las derivadas de las variables de flujo. El conjunto de ecuaciones algebraicas simultáneas se resuelve mediante un esquema iterativo semi-implícito, el cual inicia con condiciones iniciales arbitrarias (excepto en las fronteras), y converge a la solución correcta después de efectuar un cierto número de iteraciones [16].

Para el modelo bidimensional, en cada iteración se efectúa el cálculo de las variables en cada nodo efectuando un barrido de los nodos en la dirección de uno de los ejes coordenados (por ejemplo X), y en el nivel inferior del otro eje. Cuando se efectúa el barrido de todos los nodos en la dirección del primer eje, se continúa el cálculo en el siguiente nivel del segundo

eje y se repite el barrido; y así sucesivamente hasta alcanzar el último nivel del segundo eje. Esto se puede visualizar en la Fig. A.2.

Cada iteración consiste de los siguientes pasos:

1. Se definen los valores del campo de presión.
2. Se resuelven las ecuaciones de momentum para obtener los valores de u , v y w utilizando las presiones seleccionadas.
3. Debido a que las velocidades no satisfacen localmente la ecuación de continuidad de masa, se deriva una ecuación del tipo de Poisson mediante la ecuación de continuidad y las ecuaciones de cantidad de movimiento linealizadas. Esta ecuación se utiliza para efectuar una corrección de los valores del campo de presión, y para efectuar correcciones a las componentes de velocidad.
4. Se resuelven las ecuaciones de discretización para las otras variables (tal como temperatura), sólo si éstas tienen influencia sobre el campo de flujo mediante las propiedades del fluido, los términos fuente, etc.
5. Considerar la presión corregida p como una nueva presión, regresar al paso 2, y repetir el procedimiento hasta obtener una solución convergente.

A.2 Definición del volumen de control.

La discretización del espacio del dominio de solución se puede efectuar considerando que los volúmenes de control son todos del mismo tamaño, lo que implica que $\Delta x = \Delta y$, para el dominio bidimensional que estamos trabajando. Sin embargo, esto de alguna manera no es adecuado, ya que existen zonas que exigen la utilización de una malla muy fina, como por ejemplo, la zona alrededor de la matriz metálica y las paredes del reactor, lo que implica la generación de una malla muy fina que se extiende en todo el espacio de solución, y como consecuencia se requiere un tiempo de cálculo prohibitivo. Para evitar esta situación, se

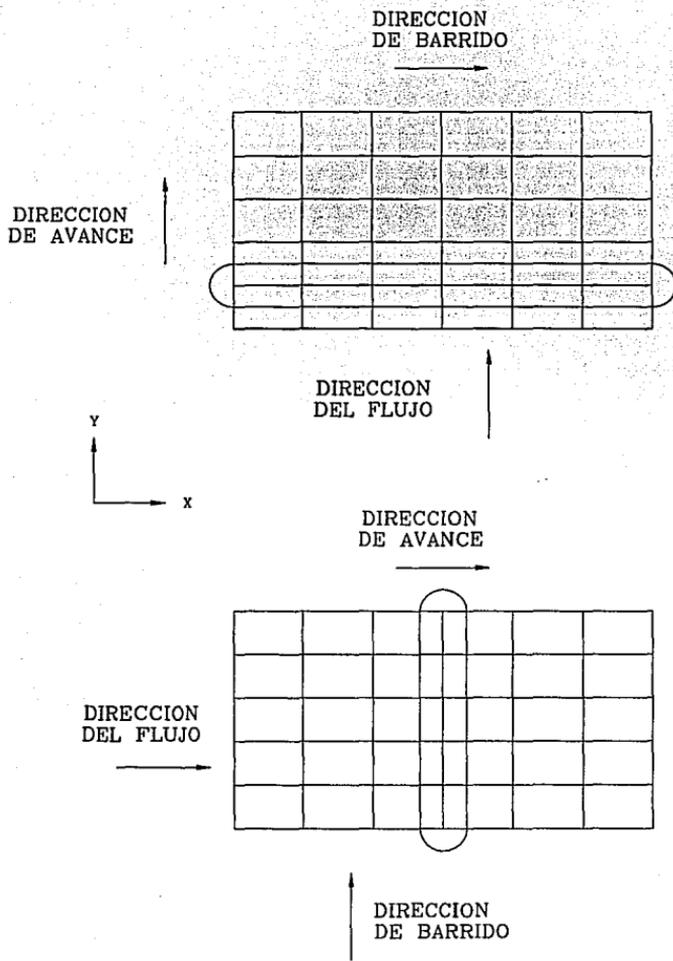


Figura A.2: Proceso del barrido de los nodos de la malla para el cálculo de las propiedades del fluido.

puede utilizar una malla que sea fina cerca de las regiones indicadas y una malla no fina fuera de estas zonas como se indica en la Fig. A.3.

De hecho, para efectuar la discretización de las ecuaciones diferenciales, se parte de la condición más general, que es considerar que la malla es irregular ($\Delta x \neq \Delta y$). En la Fig. A.4 se puede observar como está definido un volumen de control en el espacio bidimensional, de donde se pueden tomar los mismos criterios para la representación de los volúmenes de control para una y tres dimensiones.

En la Fig. A.4, se puede observar el nodo P de la malla, el cual es el nodo a evaluar, los nodos de malla N y S , que son los nodos vecinos a P en la dirección Y , y los nodos de malla W y E , que son los nodos vecinos a P en la dirección X . El volumen de control que rodea a P se representa con líneas inclinadas, y sus fronteras o caras con líneas punteadas representadas por n , s , w y e , las cuales se encuentran exactamente a la mitad de la distancia entre dos nodos de malla. Su espesor en la dirección Z se considera igual a la unidad.

En general, esta malla se utiliza para calcular los valores de las variables de los campos escalares, tales como temperatura, densidad, presión, entalpía, etc. Sin embargo, de acuerdo con Patankar [18], para el cálculo del campo de velocidades es mejor utilizar una malla desplazada con respecto al nodo a evaluar, de tal manera que las componentes de la velocidad sean calculadas sobre las caras del volumen de control, y no sobre los nodos, como se puede apreciar en la figura A.5.

A.3 Evaluación de la convergencia de la solución

En cada iteración del algoritmo de solución, FLUENT reporta un *residual* para cada ecuación que está siendo resuelta. Estos residuales representan una medida de qué tanto se están satisfaciendo las ecuaciones de conservación que se están resolviendo. FLUENT calcula los residuales para cada ecuación de conservación sumando el desbalance de esa ecuación para todas las celdas en el dominio. El residual R , reportado por FLUENT es el desbalance de la ecuación A.2, que es la suma sobre todos los nodos P computacionales, o sea:

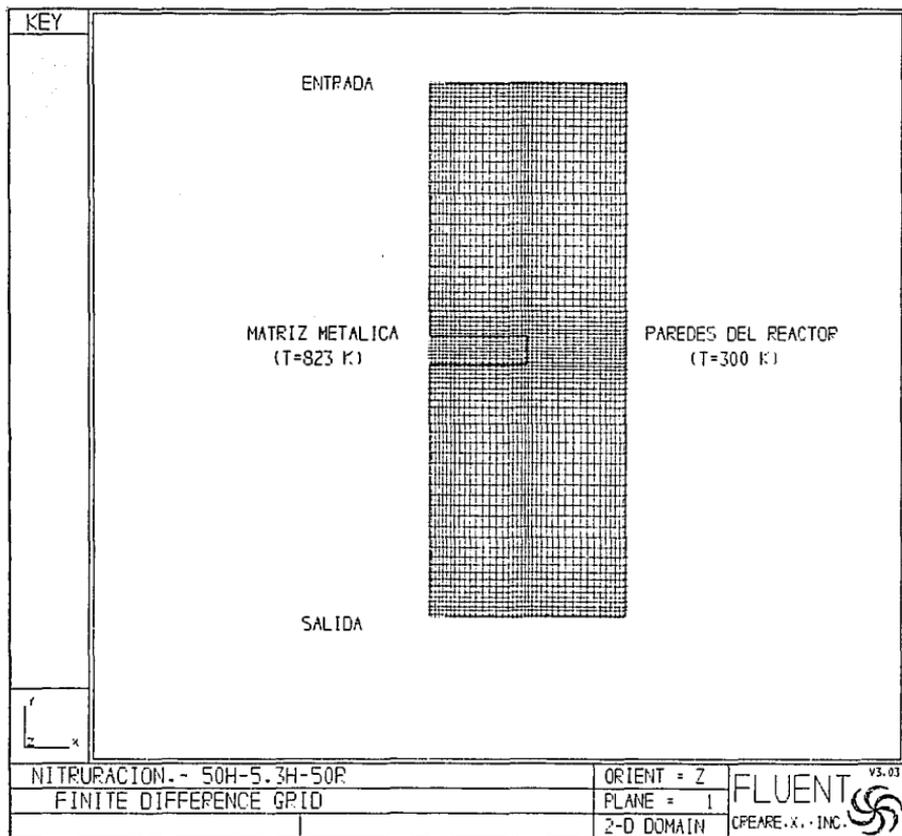


Figura A.3: Zonas de malla fina en el espacio de solución.

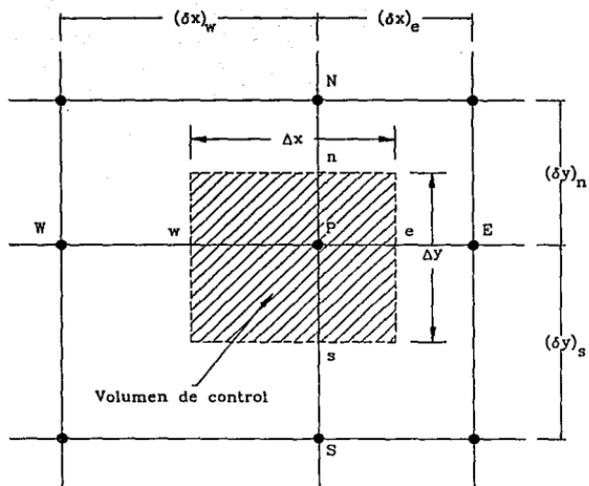


Figura A.4: Definición del volumen de control para un espacio de solución bidimensional.

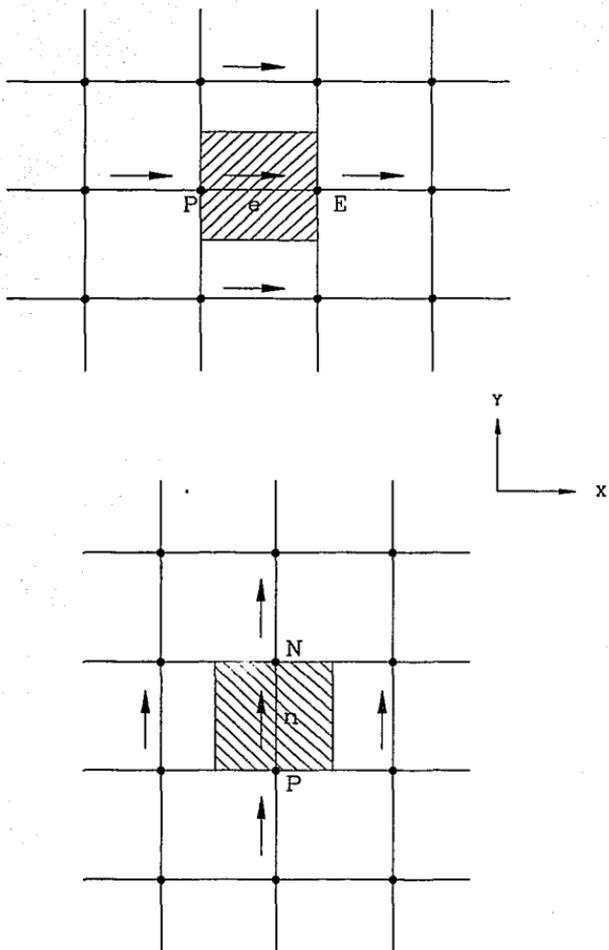


Figura A.5: Representación esquemática de la malla desplazada para el cálculo del campo de velocidades.

$$R = \sum_{\text{nodos}P} [A_E \phi_E + A_W \phi_W + A_N \phi_N + A_S \phi_S + S_u - A_P \phi_P] , \quad (\text{A.4})$$

donde R es el residual no normalizado, y siempre tendrá las unidades SI $(\text{kg/s}) \times (\text{unidades de } \phi)$.

Cuando se normalizan los residuales, la ecuación queda como sigue:

$$\bar{R} = \frac{\sum_{\text{nodos}P} [A_E \phi_E + A_W \phi_W + A_N \phi_N + A_S \phi_S + S_u - A_P \phi_P]}{\sum_{\text{nodos}P} A_P \phi_P} , \quad (\text{A.5})$$

donde \bar{R} es el residual normalizado. FLUENT reporta residuales normalizados a menos que el usuario solicite reporte de residuales no normalizados.

Las Ecs. (A.4) y (A.5) anteriores son los residuales reportados por FLUENT para todas las variables excepto la presión. El residual para la presión es realmente el desbalance de la ecuación de continuidad:

$$R = \sum_{\text{nodos}P} (C_W - C_E + C_S - C_N) , \quad (\text{A.6})$$

donde C_W , C_E , C_S y C_N representan la convección de masa en kg/s , que pasa a través de cada cara del volumen de control que rodea al punto P . La normalización del residual de presión se obtiene dividiendo por el residual de la segunda iteración:

$$\bar{R} = \frac{R_{\text{iterac}N}}{R_{\text{iterac}2}} , \quad (\text{A.7})$$

Por otro lado, FLUENT cuenta con la opción para asignar valores iniciales adecuados de las propiedades del fluido a todos o algunos de los nodos, según sea el interés del usuario, con

la finalidad de acelerar la convergencia. A esto le han asignado el nombre de *PATCHING*.

Finalmente, los resultados obtenidos pueden presentarse en forma gráfica como los presentados en el Capítulo 4

Bibliografía

- [1] T. Bell, P. A. Dearnley. Plasma surface engineering. Intl. Seminar on PLASMA HEAT TREATMENT, Francia, (sep. de 1987), p. 13-53.
- [2] H. V. Boenig. Plasma Technology in Metalurgical Processing, Cornell Univ. Press, (1982).
- [3] A. Lofthus. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 6, No. 1, (1977), p 113-307.
- [4] M. Capitelli, M. Dilonardo, C. Gorse. J. Chem. Phys. 56, (1981), p 29-42.
- [5] J. L. Marchand. Tesis Doctoral. Contribution a la Modélisation du Procédé de Nitruration Ionique. I.N.P.L., (1988).
- [6] M. Capitelli, C.Gorse, A. Ricard. J. Chem. Phys., No. 80, (1984), p 149.
- [7] J. P. Boeuf. Tesis Doctoral. Universite Paris-SUD. Centre Orsay, (1985).
- [8] A.Gicquel. Tesis Doctoral. L'Universite Pierre et Marie Curie. Paris 6, (1987).
- [9] J. L. Marchand, H. Michel, D. Ablitzer, M. Gantois. Mathematical Formulation of the Ion Nitriding Process. Intl. Seminar on Plasma Heat Treatment. sep. 21-23, (1987), p 85-99.
- [10] B. F. Gordiets, Sh. S. Mamedov, L. A. Shelepin. Sov. Phys. JETP. Vol. 40, No. 4, (1975), p 640-646.
- [11] J. Oseguera, A. Bravo, V. M. Romero. IBEROMET II Intrnl. Meeting. (1992), p 857-874.

- [12] J. Oseguera, A. Bravo, V. M. Romero, A. Rapoport, Modelaje del proceso de nitruración en un prototipo desarrollado en el ITESM-CEM, XXIII Reunión de Intercambio de Experiencias de Investigación y Desarrollo, Monterrey, Nvo. Len, (enero de 1993).
- [13] V. M. Romero, J. Oseguera, A. Bravo, L. Layeillon, Numerical modelling of a plasma-aided nitriding process, 9th International Colloquium on Plasma Processes, Antibes, Francia, 6-11 de (junio de 1993).
- [14] R. Kubo. Statistical Mechanics. North-Holland Publishing Company, (1981).
- [15] R. H. Perry, D. Green. Perry's Chem. Eng. Handbook. 6ªEd., (1984), p 5-32—5-33.
- [16] A. U. Hazi, T. N. Rescigno, M. Kurilla. Phys. Rev. A23, No. 3, (1981), p 1089–1099.
- [17] F. M. White. Mecánica de Fluidos. McGraw Hill, (1988).
- [18] S. V. Patankar. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. Hemisphere Publishing Corp., McGraw-Hill Book Co., (1980).
- [19] FLUENT User's Manual. Version 3.0. March 6, (1990).